



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE
MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**“ANALISIS TERMODINAMICO DE ADSORCION
EN PELICULAS PROTEINA-POLISACARIDO”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUIMICO EN ALIMENTOS**

PRESENTA:

DAYLY SHUNELY BUSTOS BARRERA

ASESOR ACADEMICO:

DRA. ANDREA YAZMIN GUADARRAMA LEZAMA

ASESOR ADJUNTO:

MCQ. ERIK ALPIZAR REYES

TOLUCA, MEXICO, MARZO, 2019



INDICE GENERAL

	Página
ÍNDICE DE TABLAS.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS.....	III
RESUMEN.....	V
INTRODUCCION.....	VI
1. MARCO TEORICO.....	1
1.1 Películas comestibles.....	1
1.2 Películas a base de proteínas.....	3
1.2.1 Proteína de haba.....	4
1.3 Películas a base de polisacáridos.....	5
1.3.1 Carragenina.....	6
1.4 Películas a base de mezcla entre biopolímeros e incorporación plastificantes.....	8
1.5 Propiedades funcionales de las películas.....	10
1.6 Isotermas de adsorción.....	13
1.6.1 Actividad de agua en los alimentos.....	19
1.7 Propiedades termodinámicas de adsorción.....	22
1.7.1 Entropía.....	24
1.7.2 Entalpía.....	25
1.7.3 Microscopía electrónica de barrido.....	26
1. JUSTIFICACION.....	28
2. HIPOTESIS.....	29
3. OBJETIVOS.....	30
4.1 Objetivo general.....	30
4.2 Objetivos específicos.....	30
4. MATERIALES Y METODOS.....	31

5.1 Materiales.....	31
5.1 Métodos.....	31
5.3.1 Extracción y liofilización de la proteína de haba.....	31
5.3.2 Elaboración de películas.....	32
a) Proteína de haba + Carragenina Kappa +Glicerol.....	32
5.3.3 Acondicionamiento de las muestras.....	32
5.3.4 Determinación de las propiedades termodinámicas diferenciales e integrales: entalpía y entropía.....	35
5.3.5 Propiedades termodinámicas integrales.....	36
5.3.6 Microscopia Electrónica de Barrido de las películas proteína-polisacárido.....	37
6. RESULTADOS Y DISCUSION.....	38
6.1 Isotermas de adsorción.....	38
6.2 Propiedades diferenciales de las películas proteína-polisacárido.....	42
6.2.1 Entalpía diferencial.....	42
6.2.2 Entropía diferencial.....	44
6.3 Propiedades integrales de las películas proteína-polisacárido.....	46
6.3.1 Entalpía integral.....	46
6.3.2 Entropía integral.....	47
6.4 Microscopía Electrónica de Barrido.....	50
7. CONCLUSION.....	53
8. REFERENCIAS.....	54
9. ANEXO.....	65
9.1 Anexo A: Isotermas de adsorción de las películas proteína- Polisacárido.....	65
9.2 Anexo B: Análisis termodinámico.....	66

INDICE DE TABLAS

No.	Nombre de la tabla	Página
Tabla 1.1	Aplicaciones recientes de películas y recubrimientos comestibles.	2
Tabla 1.2.	Avances en el desarrollo de películas elaboradas con polisacáridos.	6
Tabla 5.1	Formulación de las películas comestibles.	32
Tabla 5.2	Actividad de agua y soluciones salinas saturadas a diferentes temperaturas.	33
Tabla 6.1	Valores del ajuste de la ecuación de GAB: Isotermas de adsorción de películas proteína de haba-carragenina.	39
Tabla 6.2	Condiciones de máxima estabilidad de las películas proteína de haba-carragenina.	49
Tabla A.1.	Valores de Isotermas de adsorción experimentales de películas proteína de haba- carragenina a 25, 35 y 40°C.	65
Tabla B.1.	Datos de las isotermas de adsorción de las películas proteína de haba-carragenina y el ajuste a la ecuación GAB.	68
Tabla B.2.	Parámetros de ajuste de la Ecuación de GAB para las isotermas de adsorción de películas proteína de haba-carragenina.	68
Tabla B.3.	Datos de entalpía diferencial de las películas proteína de haba-carragenina.	69
Tabla B.4.	Datos de entropía diferencial de las películas proteína de haba- carragenina a 25°C.	70
Tabla B.5.	Datos de entropía diferencial de las películas proteína de haba- carragenina a 35°C.	71
Tabla B.6.	Datos de entropía diferencial de las películas proteína de haba- carragenina a 40°C.	72
Tabla B.7.	Datos del potencial de superficie de las películas proteína de haba-carragenina.	74

Tabla B.8.	Datos de entalpía integral de las películas proteína de haba-carragenina.	76
Tabla B.9.	Datos entropía y energía libre de Gibbs integral de las películas proteína de haba-carragenina a 25°C.	78
Tabla B.10.	Datos entropía y energía libre de Gibbs integral de las películas proteína de haba-carragenina a 35°C.	79
Tabla B.11.	Datos entropía y energía libre de Gibbs integral de las películas proteína de haba-carragenina a 40°C.	80

INDICE DE FIGURAS

No.	Nombre de la figura	Página
Figura 1.1	Diferencia de formación de a) recubrimiento comestible y b) película comestible.	1
Figura 1.2	Estructura química de los tipos de Carragenina.	7
Figura 1.3	Estructura química del Glicerol.	10
Figura 1.4	Clasificación de las películas comestibles aplicados en alimentos según sus componentes.	11
Figura 1.5	Función de barrera de las películas comestibles.	11
Figura 1.6	Interacción película - ambiente a través de una película comestible.	12
Figura 1.7	Transferencia de masa de un gas a través de un material polimérico.	13
Figura 1.8	Proceso de Adsorción.	13
Figura 1.9	Esquema de adsorción y absorción.	14
Figura 1.10	Isoterma de sorción (adsorción/desorción)	16
Figura 1.11	Clasificación de Brunauer de las isotermas de adsorción.	17
Figura 1.12	Isoterma tipo I de Langmuir	17
Figura 1.13	Isoterma tipo II Sigmoidea	18
Figura 1.14	Isoterma tipo III Flory-Huggings	18
Figura 1.15	Isoterma tipo IV	19
Figura 1.16	Isoterma tipo V Brunauer, Emmett y Teller	19
Figura 6.1	Isotermas de adsorción de las películas proteína de haba-carragenina en función de la actividad de agua a 25°C, 35°C y 40°C.	39
Figura 6.2	Entalpía diferencial en función del contenido de humedad en las películas proteína de haba-carragenina.	42
Figura 6.3	Entropía diferencial en función del contenido de humedad de las películas proteína de haba- carragenina a 25°C.	44
Figura 6.4	Entropía diferencial en función del contenido de humedad de las películas proteína de haba- carragenina a 35°C.	45

Figura 6.5	Entropía diferencial en función del contenido de humedad de las películas proteína de haba- carragenina a 40°C.	45
Figura 6.6	Entalpía integral en función del contenido de humedad de las películas proteína de haba-carragenina.	47
Figura 6.7	Entropía integral en función del contenido de humedad de las películas proteína de haba-carragenina a 25°C.	48
Figura 6.8	Entropía integral en función del contenido de humedad de las películas proteína de haba-carragenina a 35°C.	48
Figura 6.9	Entropía integral en función del contenido de humedad de las películas proteína de haba-carragenina a 40°C.	49
Figura 6.10	Microscopía Electronica de Barrido de las películas proteína de haba- carragenina a 25°C. 35°C y 40°C.	50
Figura A.1	Ajuste al modelo de GAB: Isotermas de adsorción de las películas comestibles proteína de haba-carragenina.	65

RESUMEN

Las películas comestibles se elaboran a partir de una gran variedad de proteínas y polisacáridos, dichas formulaciones pueden incluir el uso de plastificantes. Algunas películas comestibles presentan propiedades de barrera contra el oxígeno y vapor de agua, lo cual genera una atmosfera modificada que permite alargar la vida útil de alimentos y preservar las propiedades de los alimentos que estas recubren, sin embargo, el mecanismo de adsorción de humedad bajo diferentes atmosferas aún no está estudiado por completo. El objetivo del presente trabajo fue determinar las propiedades termodinámicas de adsorción de películas elaboradas con proteína de haba y carragenina, adicionadas con glicerol, para establecer las condiciones óptimas en las que dichas películas son más estables.

Inicialmente se obtuvieron las películas proteína de haba-carragenina adicionadas con glicerol, las cuales fueron acondicionadas en intervalos de a_w entre 0.1 - 0.8. Con las películas se obtuvieron experimentalmente las isothermas de adsorción a 25°C 35°C y 40°C, dichas isothermas fueron ajustadas al modelo teórico de GAB, con una r^2 de 0.999, y estas presentaron forma sigmoidea del tipo II.

Posteriormente se realizó el análisis termodinámico de adsorción de las películas proteína- polisacárido que consistió en establecer una relación entre la actividad de agua, humedad y la temperatura de dichas películas mediante isothermas de adsorción. Para conocer y establecer las condiciones en las cuales las películas proteína-polisacárido son más estables, se calcularon las propiedades termodinámicas diferenciales e integrales como la entalpia, entropía y energía libre de Gibbs.

EL mínimo de la entropía integral se encontró entre 0.014 y 0.106 kg H₂O por 100 kg de solidos secos (actividad de agua de 0.065 - 0.31), en dichos valores se estableció el punto de máxima estabilidad.

Las películas mostraron estructuras compactas, sin fracturas y homogéneas, esto se verificó mediante microscopia electrónica de barrido (MEB). Con los resultados anteriores se puede concluir que las películas proteína-polisacárido pueden ser utilizadas como materiales de protección y que son más estables con una humedad menor a 0.014 kg H₂O/ 100 kg s.s (dicho valor se aproxima al 67% de humedad relativa).

INTRODUCCION

En la actualidad, la demanda creciente por parte de los consumidores en alimentos fáciles de preparar o de consumir, seguros, naturales, con propiedades biológicas más allá de las nutricionales, y todo ello sin renunciar a las características sensoriales de frescura del alimento, han motivado a los investigadores e industrias a desarrollar nuevas tecnologías de procesado y conservación con el fin de ofrecer mejor calidad y mayor vida de anaquel, lo que ha fomentado la investigación en el campo de las películas comestibles (De Ancos *et al.*, 2015) para obtener productos mínimamente procesados basados en sustancias obtenidas de fuentes naturales que nos brinden una mayor relación costo-beneficio.

La industria alimentaria actualmente se enfoca en la utilización de insumos, materias primas y productos alimenticios que proporcionen un valor nutricional y un aporte benéfico a la salud humana. Se han llevado a cabo algunos estudios sobre películas elaboradas a partir de proteínas, lípidos y polisacáridos con el propósito de determinar su efectividad como barreras a la transferencia de humedad y oxígeno, además de ser una alternativa como recubrimientos para limitar el uso de empaques sintéticos (Krochta, 2002; Mariniello *et al.*, 2003; Cho y Rhe, 2004; Turhan y Sahbaz, 2004; Tapia- Blacido *et al.*, 2005).

En la elaboración de películas comestibles se emplean mezclas entre biopolímeros de distinta naturaleza química con el fin de contrarrestar las deficiencias propias de cada componente y así poder mejorar las propiedades físicas, mecánicas, además presentan la capacidad de formar películas flexibles, moderadamente resistentes, transparentes y con buena permeabilidad al agua y a la transferencia de gases (O_2 y CO_2).

El haba es una excelente fuente de proteínas, específicamente contiene aminoácidos como la lisina y la arginina, que complementan muy bien los bajos niveles que en general contienen los cereales como el maíz o el arroz, también es buena fuente de fibra e hidratos de carbono complejos, contienen además cantidades considerables de ácido fólico y niacina, y potasio, fósforo y magnesio (Kumar *et al.*, 2015). El almidón es el polímero natural más utilizado en la formulación películas comestibles por su abundancia, bajo precio y facilidad de uso. El almidón nativo puede ser convertido en un material termoplástico mediante el empleo de plastificantes como glicerol, que además de mejorar su resistencia al agua y sus propiedades barrera, dan lugar a películas brillantes, flexibles y extensibles (Vargas *et al.*, 2008).

Las carrageninas por su parte son una mezcla compleja de polímeros de galactosa que forman parte de la pared celular de algas rojas. Son capaces de formar geles en presencia de cationes mono y divalentes dando lugar a películas constituidas por una red polimérica tridimensional muy consistente. (Bico *et al.*, 2009; Hamzah *et al.*, 2013).

La actividad de agua es la fracción de agua que se encuentra disponible en los alimentos, es un parámetro ampliamente utilizado en la predicción de la estabilidad de los alimentos. En este sentido, la determinación de isothermas de sorción y de parámetros termodinámicos de las películas comestibles, son una herramienta útil en la determinación de las condiciones de estabilidad.

Las funciones termodinámicas estimadas pueden ayudar en la interpretación de los resultados experimentales para entender el comportamiento del agua en las películas elaboradas. Por lo anteriormente expuesto; el objetivo de este trabajo fue realizar películas comestibles a base de biopolímeros y mediante un análisis termodinámico de las isothermas de sorción obtener las condiciones óptimas de estabilidad.

1. MARCO TEORICO

1.1 Películas comestibles

Una película comestible puede ser definida como una capa continua, simple y delgada de un material orgánico que a menudo se coloca en las superficies de los alimentos con la finalidad de preservar sus características fisicoquímicas, además presentan bondades como comestibilidad, dureza, transparencia, buenas propiedades de barreras contra el oxígeno y vapor de agua (Zavala *et al.*, 2017).

Erróneamente los términos “película comestible” y “recubrimiento comestible” son utilizados de manera indistinta (Placket, 2011). Sin embargo, un recubrimiento comestible (RC) se puede definir como una matriz transparente continua, comestible y delgada, que se estructura alrededor de un alimento generalmente mediante la inmersión del mismo en una solución formadora del recubrimiento con el fin de preservar su calidad y servir de empaque, además pueden ser consumidos con o sin la eliminación del mismo. Por otra parte, una película comestible (PC) es una matriz preformada, obtenida por moldeo, cuyo espesor es siempre mayor al de los RC y se forman antes de su uso (Del-Valle *et al.*, 2005; Hernández, 2010; Falguera *et al.*, 2011).



Figura 1.1. Diferencia de formación de a) recubrimiento comestible y b) película comestible.

Las películas se elaboran a partir de una gran variedad de proteínas, polisacáridos y lípidos ya sea como componentes únicos o combinados, con la finalidad de desarrollarlas con mejores propiedades de barrera y mecánicas (Souza *et al.*, 2010; Han, 2014), dichas formulaciones pueden incluir, conjuntamente plastificantes y emulsificantes que se utilizan de diversa naturaleza química con la finalidad de ayudar a mejorar las propiedades finales

de la película (Ribeiro *et al.*, 2007), generando una atmósfera modificada (AM) que tiene la capacidad de controlar la transferencia de masa representada en solutos, solventes, gases (O₂, CO₂) e incluso migrar sustancias desde la matriz ubicada en la superficie del alimento, tener efectos positivos sobre el control de la tasa de crecimiento microbiano, y mantener características tan deseadas por los consumidores como firmeza, brillo, color de los frutos e incluso en alimentos procesados como los productos fritos pueden llegar a minimizar la absorción de lípidos (Quintero *et al.*, 2010).

Las películas comestibles se utilizan en productos frescos y mínimamente procesados, las películas han adquirido gran importancia considerando la demanda de alimentos mínimamente procesados y las tecnologías de almacenamiento. Al regular la transferencia de humedad, oxígeno, dióxido de carbono, aroma, y compuestos de sabor en el sistema de un alimento, las películas comestibles han demostrado la capacidad de mantener la calidad de los alimentos y prolongar la vida de anaquel. También pueden emplearse para mejorar la integridad de las frutas y vegetales congeladas, y prevenir la adsorción de humedad y oxidación de frutas o vegetales liofilizadas. Además, las películas comestibles pueden aceptar y transportar ingredientes funcionales tales como antioxidantes, antimicrobianos, nutrimentos y sabores para resaltar la estabilidad, calidad, funcionalidad y seguridad de los alimentos (Ammayappan y Jeyakodi-Moses, 2009; Falguera *et al.*, 2011; Teixido, 2015; Maldonado, 2016).

El mecanismo por el cual las películas conservan la calidad de los alimentos es debido a que crean una barrera física a los gases, produciendo una atmósfera modificada ya que reducen la disponibilidad de O₂ e incrementan la concentración de CO₂ (González–Aguilar *et al.*, 2005; Eum *et al.*, 2009; González, 2014; Fernández *et al.*, 2017).

Algunas aplicaciones de películas y recubrimientos comestibles en frutas se citan en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Aplicaciones recientes de películas y recubrimientos comestibles.

Películas comestibles y materiales de recubrimiento	Frutas y vegetales	Referencias
Almidón + aceite de semilla de flor de nuez moscada	Granada	Oz y Ulukanli, 2012
Quitosano + almidón	Cítricos Ponkan	Ren <i>et al.</i> , 2012
Quitosano + Aceites esenciales	Fresa	Domini, 2018
Almidón +goma galano	Manzana	Pauta <i>et al.</i> , 2018

Alginato de sodio + aloe vera	Zanahoria	García <i>et al.</i> , 2017
Carragenina + Aceite de oliva	Chile serrano	Hernández <i>et al.</i> , 2017
Goma Guar + Aceite esencial de tomillo	Filetes de pescado	Aguilar, 2017

1.2 Películas a base de proteínas

Las proteínas son de los materiales más utilizados para la elaboración de películas comestibles (Bahram *et al.*, 2014). Las películas comestibles a base de proteínas consisten de redes macromoleculares continuas, de baja humedad y más o menos ordenadas. La probabilidad de formación de enlaces intermoleculares depende de la forma proteica y de las condiciones del proceso. Proteínas de altos pesos moleculares (gluteína) y proteínas fibrosas (colágeno) generalmente forman películas con buenas propiedades mecánicas. Mientras que las proteínas globulares y pseudoglobulares (gliadina, caseína y glicina) usualmente necesitan desdoblarse antes de la formación de la red (Aguilar, 2005; Bourtoom, 2009; Fabra *et al.*, 2012).

La formación de la red macromolecular proteica requiere tres pasos: 1) la ruptura de enlaces intermoleculares de baja energía que estabilizan a los polímeros en su estado nativo, 2) reordenamiento y orientación de las cadenas poliméricas, y 3) la formación de una estructura tridimensional estabilizada por nuevas interacciones y enlaces después de la remoción del solvente (Mauri y Añon, 2011; Montalvo *et al.*, 2012).

Las películas elaboradas con proteínas, presentan características como: transparencia, flexibilidad e impermeabilidad contra la humedad (Krochta, 2002; Fernández *et al.*, 2017). El carácter polar de las proteínas determina las propiedades de barrera de las películas comestibles, las películas a base de proteínas se adhieren fácilmente a superficies hidrofílicas, mejorando las propiedades de barrera a los gases, sin embargo, la resistencia que presenta al vapor de agua es menor debido a su naturaleza hidrofílica (Pérez-Gago *et al.*, 2005). Adicionalmente, la permeabilidad de los gases aumenta en relación a la fracción amorfa que se presenta en la estructura proteica, ya que se refiere a cadenas poliméricas con grupos laterales voluminosos mal empacados que favorecen la movilidad de las moléculas (McHugh y Krochta, 1994). Este tipo de permeabilidad se ve afectada por las condiciones de humedad relativa en el ambiente, los valores elevados de humedad relativa incrementan la permeabilidad de la película, por ello es importante

mantener una baja humedad en el sistema para maximizar la efectividad de la película como barrera para gases (Fabra *et al.*, 2012).

Las propiedades mecánicas de las películas comestibles permiten predecir la durabilidad de la película y en un momento dado la integridad del alimento. La interacción entre la proteína y las pequeñas moléculas, como agua, plastificantes, lípidos y otros agentes dispersantes, tienen efecto en las propiedades mecánicas de la película (Regalado *et al.*, 2006).

Las proteínas de origen vegetal también son utilizadas como materiales formadores de películas, tal como mucílago de chía (Muñoz *et al.*, 2012), la proteína de amaranto (Condés *et al.*, 2013), WPI con nisina y/o glucosa oxidasa (Murillo-Martínez *et al.*, 2013) y proteína de soya (Echeverría *et al.*, 2014).

1.2.1 Proteína de haba

La harina de semilla de haba (*Vicia faba*) ha sido utilizada anteriormente para la producción de concentrados de proteína liofilizados (Otegui *et al.*, 1997). La haba contiene alrededor del 30% de proteína y 60% de carbohidratos (Ofuya *et al.*, 2005), por lo que los concentrados de proteína de haba podrían ser utilizados para la formación de películas comestibles.

Las películas elaboradas a partir de concentrado proteico de haba en condiciones de baja humedad son altamente permeables al vapor de agua, por lo cual no representan una barrera para evitar la pérdida o ganancia de humedad, debido a esto se podrían utilizar en alimentos de baja humedad y en equilibrio con el ambiente como frutos secos, pastas y productos horneados (Rozo *et al.*, 2003). También son útiles en la formación de recubrimientos para alimentos, que durante el almacenamiento requieran perder humedad como es el caso de algunos embutidos (Mordecay, 1994). Sin embargo en combinación con otros biopolímeros como los polisacáridos que son moléculas hidrofílicas, estas ocupan los sitios de interacción con el agua y la retienen cuando se incorpora a la película, por lo tanto la permeabilidad al vapor de agua disminuye al incorporar estos biopolímeros.

La haba al igual que otras leguminosas como el frijol, el garbanzo y la lenteja, es una importante fuente alimenticia, sobre todo de los sectores de bajos ingresos del país. Su importancia radica en el valor proteico que en comparación con otras fuentes como el maíz y frijol es superior (Olvera *et al.*, 2001).

1.3 Películas a base de polisacáridos

Los carbohidratos son ampliamente usados en la industria de alimentos como estabilizantes, espesantes y gelificantes. Además, y gracias a sus propiedades filmogénicas, estos compuestos pueden utilizarse en la elaboración de recubrimientos o películas comestibles (Khan *et al.*, 2007; Olivas *et al.*, 2009). Los polisacáridos son polímeros que contienen grupos hidroxilos de carácter hidrofílico, por esta razón poseen alta adherencia a los productos alimenticios (Pavón-Vargas *et al.*, 2016; Guerreiro *et al.*, 2017). En general, los carbohidratos producen películas con buenas propiedades mecánicas y son barreras eficientes ante compuestos de baja polaridad. Sin embargo, su naturaleza hidrofílica hace que presenten una baja resistencia a la pérdida de agua (Parra *et al.*, 2004). Su selectividad en cuanto a la permeabilidad al oxígeno y al dióxido de carbono, condiciona la creación de atmósferas modificadas en el interior del alimento, lo que se traduce en un aumento de la vida útil del producto.

La formación de películas con polisacáridos implica la formación de un gel y/o la evaporación del solvente. Estos compuestos tienen las características de ser polímeros de cadena larga, solubles en agua y de producir un fuerte aumento en la viscosidad al dispersarse en ella (Tomás *et al.*, 2004; Han, 2014).

El mecanismo de formación de películas de polisacáridos, es el rompimiento del polímero en segmentos y regenerar la cadena del polímero al interior de la matriz de la película o gel. Esto es usualmente logrado por evaporación de un solvente, creando enlaces hidrofílicos con hidrógeno y enlaces iónicos (Rojas-Grau *et al.*, 2009; Nussinovitch *et al.*, 2013).

Las películas de polisacáridos pueden emplearse para extender la vida de anaquel de frutas, hortalizas, productos marinos o de carne, reduciendo su deshidratación, rancidez oxidativa y oscurecimiento superficial. Los polisacáridos pueden reducir los niveles internos de O₂ y elevar los de CO₂ permitiendo prolongar la vida de anaquel de los productos (Pastor *et al.*, 2010).

Los beneficios de los recubrimientos a base de polisacáridos son: a) retención de sabor, ácidos, azúcares, textura y color, b) mayor estabilidad durante el embarque y almacenamiento, c) mejor apariencia y d) reducción de pudriciones ya que reduce la posibilidad de que las condiciones anaeróbicas se presenten (Miranda *et al.*, 2003).

Los componentes ampliamente investigados para la formación de películas son almidón y sus derivados, quitosano, alginatos, carragenina, celulosa y sus derivados, pectinas, y varias gomas (Pavón-Vargas *et al.*, 2016).

Tabla 1.2. Estudios recientes sobre películas elaboradas con polisacáridos.

Biopolímero	Concentración del Biopolímero (p/v)	Concentración de Glicerol (p/p Biopolímero)	Estudio	Referencias
Almidón	1-5%	0.3%	Propiedades mecánicas de películas.	Tongdeesoontorn <i>et al.</i> , 2011
	2%	0.10,20,30 %	Propiedades de barrera.	Osés <i>et al.</i> , 2009
	2%	0,15,30,45%	Efecto del plastificante en propiedades físicas.	Bergo <i>et al.</i> , 2008
	10%	0	Propiedades mecánicas.	Rachtanapun <i>et al.</i> , 2012
Carragenina	0.03%	0,15,30,45%	Efecto del plastificante en propiedades.	Karbowiak <i>et al.</i> , 2006
	2-5%	50%	Propiedades mecánicas a distintas concentraciones de Biopolímeros.	Wang <i>et al.</i> , 2007
	3%	30%	Propiedades de barrera.	Hambleton <i>et al.</i> , 2008
	5-10%	25,50%	Efecto del plastificante en propiedades mecánicas.	Briones <i>et al.</i> , 2004

1.3.1 Carragenina

Las carrageninas el principal heteropolisacárido sulfatado de la pared celular de las algas marinas rojas. Estos polisacáridos tienen la particularidad de formar coloides espesos o geles en medios acuosos a muy bajas concentraciones. Debido a estas excepcionales propiedades funcionales son ampliamente utilizados como ingredientes en la preparación de películas comestibles. (Jamshidi *et al.*, 2013; Shojaee-Aliabadi *et al.*, 2014; Pavón-Vargas *et al.*, 2016; Maldonado *et al.*, 2016; Gutiérrez *et al.*, 2016).

Existen diferentes tipos que se clasifican con las letras griegas κ , λ , ι (kappa, lambda, iota) y se encuentran generalmente en forma combinada en las algas. Químicamente las carrageninas están definidas como poligalactanos que son polímeros lineales de

moléculas alternadas de galactosa y 3,6 anhidro + D- galactosa unidos por enlaces glucosídicos α -1,3 y β -1,4. Además estas moléculas se encuentran parcialmente sulfatadas a través de sales de potasio, sodio, calcio y magnesio. Los diferentes tipos de carrageninas se diferencian por la concentración de 3,6-anhidro-D-galactosa y por la posición de los grupos sulfato, así como por la cantidad de estos en la molécula de D-galactosa, sus pesos moleculares varían desde un millón en estado nativo, hasta 100,000 como producto comercial. Este grupo de compuestos forman puentes de hidrógeno intermoleculares muy fuertes, son insolubles en agua y forman dispersiones de alta viscosidad, son espesantes y estabilizantes (Badui, 2013). De acuerdo al tipo de carragenina pueden actuar como gelificante, retenedor de **¡Error! Marcador no definido.**, espesante, agente de suspensión y estabilizante. Brinda textura, cohesividad y consistencia, facilita el corte y reduce la sinéresis.

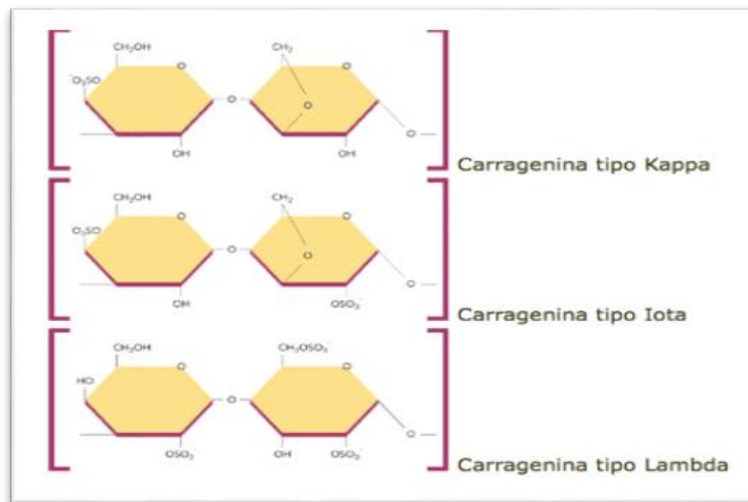


Figura 1.2. Estructura química de los tipos de carragenina.

Una de las propiedades que diferencian la carragenina de otros hidrocoloides es su capacidad de interactuar con las proteínas. La alta reactividad de la carragenina con proteínas se debe principalmente a las interacciones a través de puentes entre grupos de éster sulfato de la carragenina con residuos carboxílicos de los aminoácidos que componen la proteína. La reactividad con proteínas depende de muchos factores como concentración de carragenina, tipo de proteína, temperatura, pH y punto isoelectrico de la proteína. Este fenómeno de interacción y reactividad de la carragenina con las proteínas en combinación con su habilidad de formar gel y retener agua la constituye en un ingrediente eficaz para la formación de películas comestibles (Porto, 2003).

Estudios realizados demuestran que las películas producidas con carragenina y glicerol muestran ventajas interesantes tales como reducción de la transferencia de oxígeno y buenas propiedades mecánicas (Campos *et al.*, 2011).

1.4 Películas a base de mezcla entre biopolímeros e incorporación de compuestos plastificantes

La introducción de materiales hidrófobos y plastificantes es otra alternativa para mejorar las propiedades funcionales de las películas basadas en biopolímeros. Esta introducción de materiales hidrófobos se puede realizar por medio de modificaciones químicas. Las propiedades de los polisacáridos dependen de su naturaleza y el grado de sustitución. Adicionalmente, el uso de un agente plastificante mejora en gran medida la flexibilidad y elasticidad de las películas comestibles (Dutta *et al.*, 2009), en términos estructurales, los plastificantes son insertados en la matriz polimérica incrementando el espacio libre entre las cadenas y provocando una disminución de las fuerzas intermoleculares a lo largo de la matriz (León-Leyva *et al.*, 2018)

Los aditivos alimenticios incorporados en la matriz estructural de las películas a base de biopolímeros pueden potenciar sus beneficios y prolongar su vida útil (Avena-Bustillos y McHugh, 2012). Por ejemplo, la adición de plastificantes mejora las propiedades mecánicas y de barrera de las películas (Azarakhsh *et al.*, 2014)

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) definió un plastificante como “una sustancia o material incorporado en un material, por lo general, un plástico o elastómero, para aumentar su flexibilidad, manejabilidad o distensibilidad”. Los plastificantes son una clase importante de compuestos no volátiles de bajo peso molecular muy utilizados en las industrias de polímeros como aditivos. El objetivo de estas sustancias es mejorar la maleabilidad y manejabilidad de los polímeros al disminuir la temperatura de transición vítrea (T_g).

Los plastificantes en general son líquidos, poseen un alto punto de ebullición y pesos moleculares promedio de entre 300 y 600, además de ser cadenas de carbono lineales o cíclicas. El tamaño molecular bajo de un plastificante le permite ocupar espacios intermoleculares entre las cadenas de polímero de esa manera reducir las fuerzas secundarias entre ellos. El grado de plasticidad de los polímeros depende en gran medida

de la estructura química del plastificante, que incluye la composición química, el peso molecular y los grupos funcionales.

Los plastificantes para películas basadas en biopolímeros, se pueden dividir en hidrosolubles (hidrofílicos) e insolubles en agua (hidrofóbicos). La cantidad y el tipo de plastificante afectan directamente la formación de película a partir de dispersiones acuosas poliméricas. Los plastificantes hidrofílicos se disuelven en el medio acuoso cuando se añaden a dispersiones poliméricas y, si se añaden en alta concentración, pueden conducir a un aumento de la difusión de agua en el polímero. En cambio, los plastificantes hidrofóbicos pueden cerrar los micro vacíos en la película, lo que conduce a una disminución en la absorción de agua. No obstante, los plastificantes insolubles en agua pueden provocar una separación de fases que conduce a pérdidas de flexibilidad o incluso a la formación de zonas de discontinuidad durante el secado de la película. Como consecuencia, las tasas de permeabilidad al vapor de agua aumentan. La absorción completa del plastificante insoluble por el polímero se puede lograr mediante una velocidad de agitación óptima de la dispersión polimérica con el plastificante.

El glicerol junto con el agua destilada es el plastificante más utilizado en los diferentes estudios de desarrollo de polímeros amigables con el medioambiente. El glicerol o glicerina es un alcohol con tres terminaciones de grupos hidroxilo que le permiten ser soluble en agua, en la figura se puede apreciar la molécula de glicerol. Tiene un aspecto de líquido incoloro y viscoso y lo más importante, no es toxico lo que lo hace ideal para trabajar en el ámbito alimenticio. Este plastificante ayuda a la reducción de la resistencia a la tracción cuando su contenido en peso en la mezcla está por encima del 15% (Van soest, 1996).

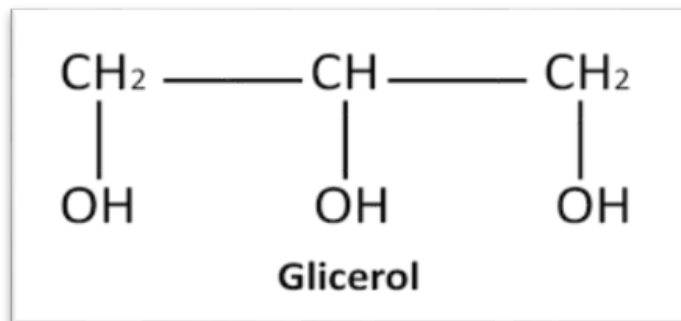


Figura1.3. Estructura química del Glicerol

1.5 Propiedades funcionales de las películas.

Las películas deben tener requerimientos funcionales en tres aspectos: los referidos a sus propiedades de barrera, es decir, deben ser una barrera selectiva contra transmisión de gases, vapores y solutos; los requerimientos en cuanto a sus propiedades sensoriales, debiendo ser transparentes, inodoros e insípidos y aquellos que describen sus propiedades mecánicas, deben presentar manejabilidad, tensión y elasticidad. Así mismo, los recubrimientos pueden ser una protección mecánica y pueden servir como acarreadores de sustancias funcionales, como antioxidantes, antimicrobianas y nutrientes bioactivos (Hernández, 2010). Generalmente, las propiedades funcionales de estos materiales dependen en gran medida de su contenido de agua y de la humedad del medio circundante (Bertuzzi *et al.*, 2007).

Debido a las características que pueden llegar a presentar las películas en función del origen de los componentes base utilizados que permitan mejorar sus propiedades funcionales, al combinar las ventajas de cada uno, las películas pueden clasificarse en tres categorías: (1) hidrocoloides (proteínas y polisacáridos), (2) lípidos, y (3) Compuestos (componentes antes mencionados).

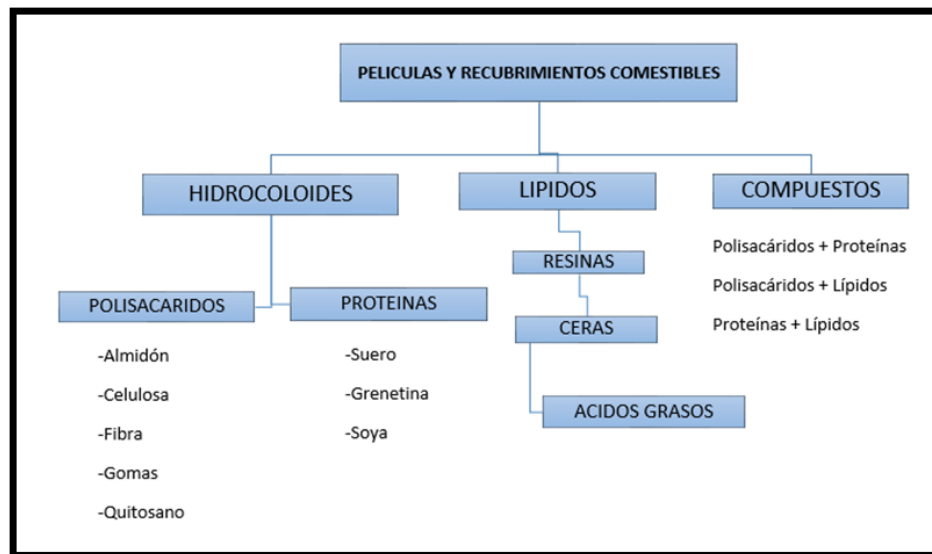


Figura1.4. Clasificación de las películas comestibles aplicados en alimentos según sus componentes.

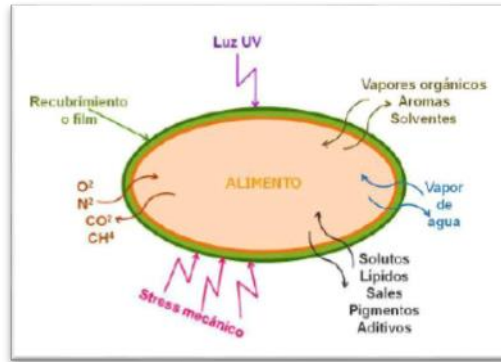


Figura1.5. Función de barrera de las películas comestibles.

Las propiedades funcionales de la película dependen de un número de parámetros (Rooney, 1995):

- Formulación de solución (características y concentración de los componentes básicos y secundarios, pH, condiciones de desnaturalización).
- Condiciones de formación de la película (tipo de superficie sobre la que se extiende la solución, condiciones de secado, temperatura y velocidad).
- Condiciones en que se utiliza la película (temperatura y humedad relativa).

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

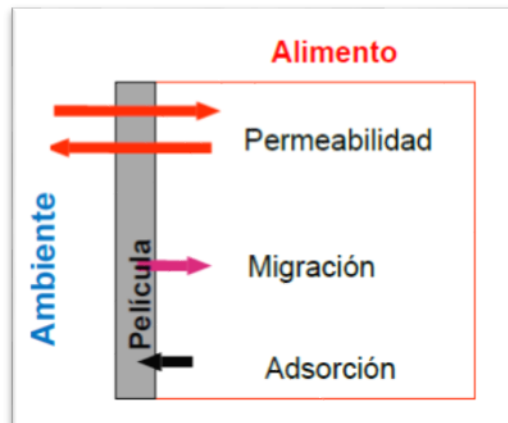


Figura1.6. Interacción alimento-ambiente a través de una película comestible.

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

Una de las funciones de las películas es proteger al producto del medio que lo rodea. La permeabilidad al vapor de agua (PVA o por sus siglas en inglés, WVP), es una propiedad importante que indica la habilidad de la película de controlar el transporte de agua a través de la misma. Otra propiedad que presentan las películas, es la adsorción de agua, lo que significa que las moléculas de agua se ligan en sitios hidrófilicos específicos, como pueden ser en residuos carboxilo e hidroxilo, a bajas humedades relativas o actividades de agua (a_w). A altas a_w la adsorción va acompañada de hinchamiento y cambios conformacionales en la estructura macromolecular (Bertuzzi *et al.*, 2007).

La permeabilidad al vapor de agua (PVA) es definida como la velocidad de trasmisión de vapor de agua por unidad de área de un material liso y unidad de espesor, inducida por la diferencia de presión entre dos superficies específicas, bajo ciertas condiciones de humedad y temperatura. Los resultados de PVA pueden ser útiles para comprender los posibles mecanismos de transferencia de masa y de solutos y las interacciones de los polímeros en películas comestibles. De acuerdo con la termodinámica de procesos irreversibles, el diferencial de potencial químico del agua es la fuerza motriz de la transferencia de agua a través de la película. Cuando el proceso se produce a temperatura y presión constante, el diferencial de potencial químico del agua resulta proporcional a la diferencia de concentración de vapor de agua entre las dos caras (figura 1.7). Parte del vapor de agua queda retenido en la película y este puede medirse mediante la elaboración de una isoterma de adsorción.

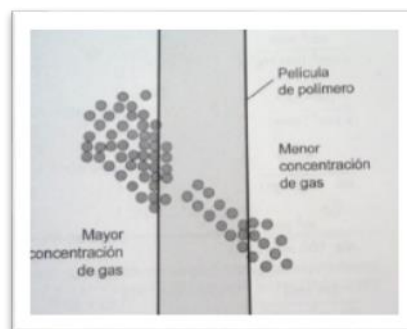


Figura1.7. Transferencia de masa de un gas a través de un material polimérico.

1.6 Isotermas de adsorción

La adsorción puede definirse como la tendencia de un componente del sistema a concentrarse en una interfase, donde la composición interfacial es diferente a las composiciones correspondientes al seno de las fases.

La figura 1.8 representa los átomos o moléculas de un sistema que se encuentran en determinada fase y estos son retenidos en la superficie de otra sustancia, la cual está en otra fase, como resultado de este proceso se forma una capa en la superficie de una sustancia (Viades, 2013).



Figura1.8. Proceso de adsorción.

El fenómeno de adsorción es de particular relevancia en la ciencia de los coloides y superficies. a) La adsorción puede ocurrir en cualquier tipo de interface (líquido-gas, sólido-gas, líquido-sólido), sin embargo las diferentes características de las interfases sólidas y líquidas hace necesario un análisis particular de cada caso. En los procesos de adsorción hay dos aspectos que deben ser considerados:

- 1) El efecto de la adsorción sobre la energía interfacial del sistema en el equilibrio (termodinámica).
- 2) La rapidez del proceso de adsorción (cinética).

Se conoce como sorción a los procesos químicos y físicos por los que una sustancia queda agregada o unida a otra sustancia, cada una proveniente de fases separadas. Según como se produzca, la sorción se puede clasificar en diferentes tipos, los dos más comunes son la absorción y la adsorción. El fenómeno contrario a la sorción es la desorción.

Las diferencias clave entre ambos procesos es que en la absorción hay transferencia de masa y volumen entre ambas fases, mientras que la adsorción es un fenómeno superficial y cada fase permanece separada, la absorción es un proceso endotérmico, mientras que la adsorción es un proceso exotérmico. En la adsorción, el adsorbato se

distribuye con una concentración homogénea en el absorbente, mientras que en la adsorción el adsorbato se acumula en la superficie (figura 1.9) (Viades, 2013)

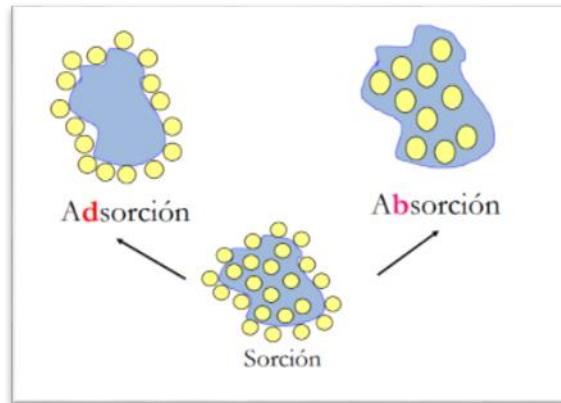


Figura1.9. Esquema de adsorción y absorción.

Existen tres tipos de adsorción, dependiendo de los tipos de fuerzas que existan entre el soluto y el adsorbente. Estas fuerzas pueden ser de tipo eléctrico, de fuerzas de Van der Waals o de tipo químico.

1. Adsorción por intercambio. En este proceso el soluto y el adsorbente se atraen por fuerzas electrostáticas. Dicho de otra manera, los iones del soluto se concentran en la superficie del sorbente, que se halla cargada eléctricamente con signo contrario a los iones del soluto. Si tenemos dos adsorbatos iónicos iguales en varios factores, pero uno con mayor carga que otro, el de mayor carga será el que se adsorbido. Para adsorbatos con igual carga, el tamaño molecular es el que determina cuál será adsorbido.
2. Adsorción por fuerzas de Van der Waals. También llamada adsorción física o fisisorción. En este tipo de adsorción, el adsorbato no está fijo en la superficie del adsorbente, sino que tiene movilidad en la interface. Ejemplo de este tipo de adsorción es el de la mayoría de las sustancias orgánicas en agua con carbón activado. En este tipo de adsorción el adsorbato conserva su naturaleza química.
3. Adsorción química. Sucede cuando hay interacción química entre adsorbato y adsorbente. También llamada quimisorción. La fuerza de la interacción entre adsorbato y adsorbente es fuerte, casi como un enlace químico. En este tipo de adsorción el adsorbato sufre una transformación, más o menos intensa, de su naturaleza química (Viades, 2013).

La estabilidad de los alimentos con películas a base de biopolímeros está fuertemente influenciada por las características de sorción (adsorción y/o desorción) de humedad del producto. La isoterma de sorción de humedad relaciona, a temperaturas y presiones constantes, el contenido de humedad de equilibrio (g de agua/g de materia seca-1) con la actividad termodinámica del agua en el producto, en un intervalo dado de humedad o actividad de agua (Keymak y Gedik, 2004), es decir, la isoterma de adsorción indica la actividad de agua a la que un alimento es estable, lo que permite predecir el efecto que produciría un cambio en su contenido de agua y en su velocidad de deshidratación, la temperatura óptima de almacenamiento y el grado de impermeabilidad que deberán tener los materiales para su envasado.

Las isotermas de adsorción permiten calcular la superficie efectiva de un producto, siendo de interés para la adsorción de sustancias volátiles y compuestos aromáticos, permiten predecir el comportamiento de un alimento después de su procesamiento o almacenamiento. Las curvas de adsorción también permiten conocer las variaciones de humedad relativa ambiente, sobre el contenido de agua de un producto no protegido, indicando su higroscopicidad (Wolf *et al.*, 1985; Labuza *et al.*, 1985; Benavent, 1997).

Se han publicado numerosos intentos de explicar el estado del agua en los alimentos a base de isotermas de adsorción, ya que dan información sobre el mecanismo de adsorción y la interacción de los biopolímeros del alimento o material con el agua (Furmaniak *et al.*, 2007; Blahovec y Yanniotis, 2009; Pascual-Pineda *et al.*, 2010; Acosta, 2011; Montano, 2013; Pascual-Pineda *et al.*, 2017). En esta línea, una isoterma de sorción de humedad generalizada para un sistema alimentario hipotético, puede estar dividido en tres regiones.

La Región A representa el agua fuertemente ligada con una entalpía de vaporización considerablemente mayor a la del agua pura. El contenido de humedad teóricamente, representa la adsorción de la primera capa de moléculas de agua. Por lo general, el agua en esta región es no congelable y no está disponible para las reacciones químicas o como un plastificante. La Región B, representa las moléculas de agua que están menos ligados, inicialmente como multicapas por encima de la monocapa. Esta agua está disponible como un disolvente para los solutos de bajo peso molecular y para algunas reacciones bioquímicas. En la Región C o por encima de ésta, el exceso de agua está presente en macro-capilares o como parte de la fase fluida en materiales de alta humedad. Esta región exhibe casi todas las propiedades del agua a granel, y por lo tanto es capaz de actuar como un disolvente (Blahovec y Yanniotis, 2009).

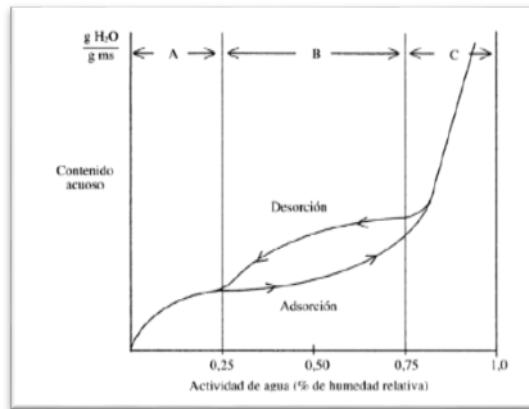


Figura 1.10. Isoterma de sorción (adsorción/desorción).

Las isotermas de sorción son útiles herramientas termodinámicas en la determinación de las interacciones del agua y los componentes de los alimentos, además de brindar información útil para las condiciones de operación y procesamiento como la deshidratación, mezclado y almacenamiento (Beristain *et al.*, 2002; Pérez-Alonso *et al.*, 2006). Brunauer (1945) clasificó las isotermas de equilibrio para la adsorción de vapores en cinco formas principales:

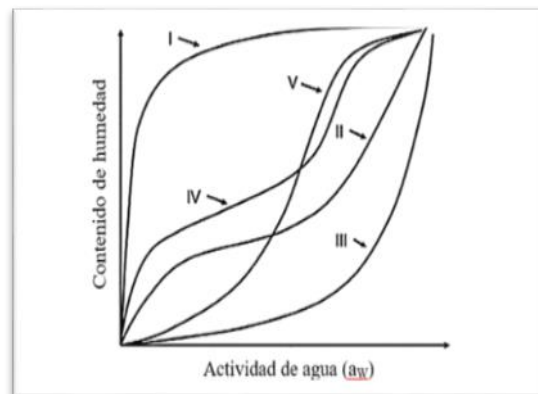


Figura 1.11. Clasificación de Brunauer de las isotermas de adsorción.

Las isotermas de tipo I se clasifican como el tipo Langmuir y se caracteriza por una aproximación monótona hasta una capacidad de adsorción límite que corresponde a la formación de la monocapa completa. Este tipo se encuentra en sistemas en los que el adsorbato cubre al adsorbente, el cual tiene una superficie uniforme. La gran mayoría de los procesos de quimisorción muestran este tipo de isoterma también las isotermas tipo I se han observado en adsorbentes microporosos como el carbón vegetal o animal, sílica

gel y mallas moleculares, en los que los capilares tienen un ancho de sólo unos cuantos diámetros moleculares (figura 1.12)

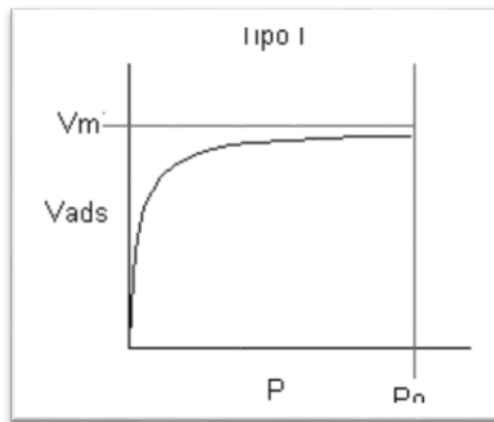


Figura1.12. Isotherma tipo I de Langmuir

En la isoterma tipo II o de tipo sigmoide, el adsorbato cubre al adsorbente hasta que se forma una monocapa y el proceso continúa con la adsorción en multicapas. Este tipo, el cual se conoce como BET, en honor a Brunauer, Emmett y Teller (1939), quienes que se representa en sólidos no porosos. Este tipo de isoterma se observa en productos solubles, como en la mayoría de los alimentos.

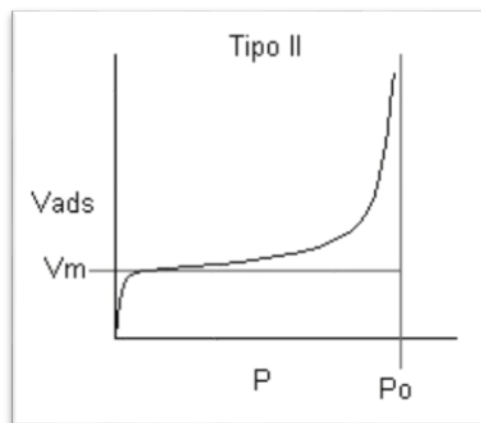


Figura1.13. Isotherma tipo II Sigmoidea

Las isothermas de tipo III, aunque estas son semejantes a las de tipo II, dado que se han observado en sólidos no porosos, se observan en pocos materiales. La forma de las isothermas de tipo III también sugiere la formación de multicapas. El adsorbato tiene aproximadamente la misma afinidad por el adsorbente y por sí mismo, o es ligeramente más afín a sí mismo que al adsorbente, por lo cual una vez que se ha adsorbido una

molécula ésta actúa también como sitio libre para que otra molécula se adsorba. Esto conduce a un recubrimiento desigual, con partes limpias, partes cubiertas con monocapa y partes cubiertas con multicapa.

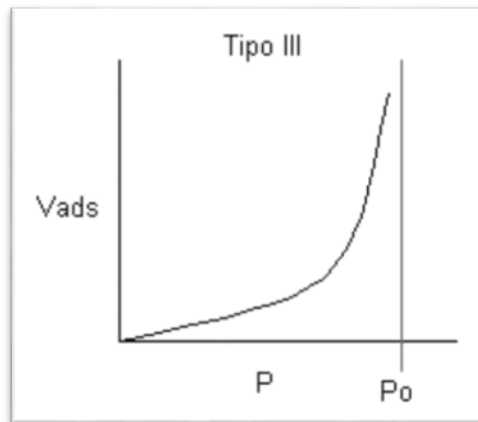


Figura1.14. Isoterma tipo III Flory- Huggings

En tipo IV el comportamiento inicial consiste en formar una monocapa, para luego mostrar comportamiento de formación de multicapas hasta alcanzar un espesor de multicapa máximo a una presión máxima (P_0). Este comportamiento se justifica postulando un adsorbente rugoso en el cual la monocapa inicial deja muchos huecos, que terminan por saturarse de adsorbato al alcanzar la presión P_0 (condensación capilar).

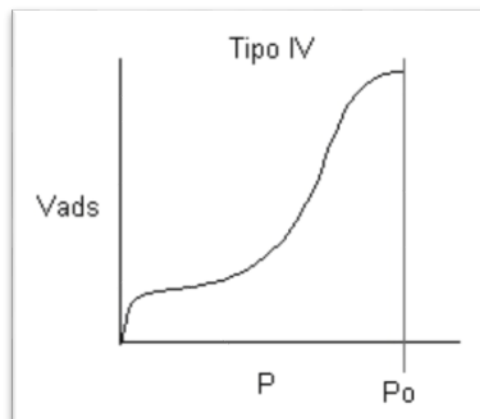


Figura1.15. Isoterma tipo IV

En tipo V el comportamiento inicial consiste en formar una multicapa hasta alcanzar un "espesor de multicapa" máximo. Este comportamiento se justifica postulando un adsorbente rugoso, como en el caso IV, y un adsorbato que interactúa débilmente con el adsorbente (Viades, 2013).

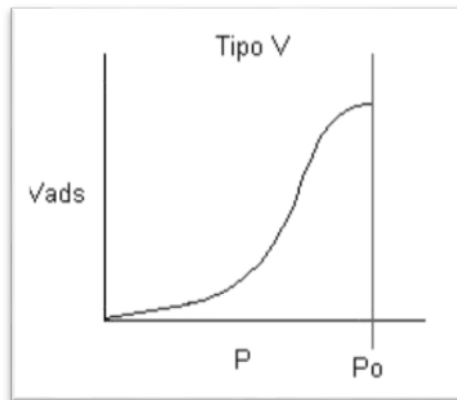


Figura1.16. Isoterma tipo V Brunauer, Emmett y Teller.

1.6.1 Actividad de agua en los alimentos

El agua, es uno de los principales componentes de los alimentos que favorece o afecta su textura, forma y propiedades fisicoquímicas. Además, la cantidad de agua que posee el alimento, es la principal causa de deterioro y el crecimiento de microorganismos (Beristain *et al.*, 2002; Breda *et al.*, 2012).

La actividad de agua puede definirse como la fracción del contenido de agua que esta libre y disponible para llevar a cabo diversas reacciones químicas que afectan a su estabilidad (Ramirez- Miranda *et al.*, 2014).

El agua tiene un papel esencial en la estructura y conservación de los alimentos, de ahí que la importancia de varios métodos de conservación de alimentos se fundamentan en el descenso de la disponibilidad del agua, eliminándola físicamente por secado, aislándola bajo forma de cristales de hielo o fijándola por adición de cloruro sódico o sacarosa, dando lugar a agua no disponible para el crecimiento de microorganismos. Para lograr este objetivo, se mide o se determina la actividad acuosa (a_w) que tiene el producto.

Solo una fracción del agua, llamada actividad de agua es capaz de propiciar cambios físicos, químicos o enzimáticos, tiene movilidad y en base a esta se puede predecir la estabilidad y vida útil de un producto, refleja el grado de interacción con los demás constituyentes, además de que se relaciona con la formulación, el control de los procesos de deshidratación y de rehidratación, así como de la migración de humedad durante el almacenamiento (Fennema, 2000; Badui, 2006).

Desde un punto de vista termodinámico, el potencial químico del agua en soluciones (a_w) ha servido como parámetro indicador de cómo se está controlando el agua dentro de los alimentos, ya que se ha demostrado que existe un intervalo aleatorio óptimo de humedad correspondiente a un amplio intervalo de actividad de agua, donde los productos muestran una estabilidad máxima (Labuza *et al.*, 1985) a procesos deteriorativos (oxidación, reacciones enzimáticas, reacciones de oscurecimiento, entre otros).

La actividad de agua junto con el pH, la humedad, la temperatura y el oxígeno influye en la estabilidad del alimento, a elevada a_w (1.0) las bacterias, mohos, levaduras se multiplican, si se disminuye a menos del 0.85 se controla su crecimiento (Fennema, 2000).

La actividad de agua (a_w) es un parámetro termodinámico de equilibrio relacionado al contenido de agua de una matriz específica, sin embargo, las condiciones de equilibrio son obtenidas rara vez. La relación entre el contenido de humedad en equilibrio y la a_w , o el contenido de humedad de la isoterma, describe las características de sorción de humedad de cualquier producto dado (Azuara y Beristain, 2006). El agua contenida en la región de monocapa, es mantenida por fuertes enlaces hidrofílicos en sitios polares del alimento, lo que hace que no se encuentre disponible para solvatar reactantes. En la segunda región, el agua se encuentra más débilmente ligada mediante enlaces de hidrógeno dentro de los poros o estructura de la matriz, y su movilidad se incrementa; por lo que la velocidad de reacción (descomposición o degradación) aumenta, ya que el agua actúa como un medio en el cual existe suficiente movilidad de los reactantes, permitiéndoles interaccionar (Vullioud *et al.*, 2006)

La actividad de agua de un alimento se expresa como la relación entre la presión de vapor del agua en una solución comparada con la presión de vapor del agua pura, sus valores varían desde 1.0 para el agua pura, hasta cero para un producto totalmente seco (Labuza, 1980; Rockland y Beuchat, 1987).

$$a_w = \frac{P_s}{P_w}$$

Donde:

a_w = actividad de agua

P_s = Presiona de vapor de agua en solución

P_w = presión de vapor de agua pura

Cuando los alimentos se mantienen a diferentes contenidos de humedad adsorben o desorben humedad, dependiendo de la actividad acuosa, si la a_w es menor a la humedad del ambiente, el producto adsorberá y en el caso opuesto la desorberá. El máximo valor de a_w es 1.0. La mayoría de los alimentos tienen una actividad de agua mayor a 0.8 al momento de consumirlos. (Wolf *et al.*, 1985; Bourne, 1986; Von Elbe, 1987).

Cuando a un alimento se le retira parte del agua su a_w disminuye. Si esta disminución es en un porcentaje elevado, el alimento adquiere un valor de a_w relativamente bajo (< 0.5) y se le podrá denominar alimento de humedad intermedia. La actividad de agua también está relacionada con la textura de los alimentos. Los alimentos con una a_w elevada (> 0.5) tienen una textura más jugosa, tierna y masticable. Cuando la a_w de estos productos disminuye, aparecen atributos de textura indeseables como dureza, sequedad y endurecimiento. La actividad de agua ha sido ampliamente considerada como uno de los parámetros de calidad más importantes, especialmente en términos de almacenamiento por largos periodos de tiempo. Por consiguiente, la determinación de la a_w y la relación con el contenido de humedad es significativa y está descrita por las isothermas de sorción de humedad. De acuerdo a lo anterior, ecuaciones empíricas y semiempíricas han sido propuestas para correlacionar el contenido de humedad en equilibrio, la temperatura y la a_w (Chirife e Iglesias, 1978).

1.7 Propiedades termodinámicas de adsorción

La termodinámica es una herramienta muy útil para analizar el comportamiento del agua en la superficie y en el interior tanto de los alimentos como de biopolímeros. A partir de isothermas de adsorción se pueden calcular varias funciones termodinámicas, por lo que la estabilidad de los biopolímeros está fuertemente influenciada por las características de sorción de humedad del biomaterial (Pérez-Alonso *et al.*, 2006, Velázquez-Gutiérrez *et al.*, 2015).

En la literatura se encuentra un sinnúmero de trabajos relacionados a estimar condiciones de estabilidad de alimentos mediante la teoría de modelos cinéticos y estimación de contenidos de humedad en la monocapa; sin embargo, existen pocos trabajos relacionados a estimar condiciones de estabilidad de alimentos determinados a partir

desde un punto de vista termodinámico (Beristain, García y Azuara, 1996; Moyano y Zúniga, 2004).

La termodinámica se ha empleado con éxito para comprender el comportamiento y la estructura del agua en la superficie y en el interior de los alimentos (Pérez-Alonso *et al.*, 2006) Los parámetros termodinámicos permiten establecer las mejores condiciones de almacenamiento de los alimentos y/o biopolímeros. Algunos de ellos se enfocan en la determinación de los cambios de entalpía (ΔH), entropía (ΔS) y energía libre de Gibbs (ΔG) (Velázquez-Gutiérrez *et al.*, 2015).

La termodinámica describe las relaciones entre los diversos sistemas que están en equilibrio, es decir, cuando no hay cambios en el estado físico de los sistemas que se observan como una función del tiempo. La termodinámica también se puede utilizar para caracterizar las diferencias en las propiedades físicas de varios estados de equilibrio y las fuerzas de conducción hacia el equilibrio. Por lo tanto, un cambio en la temperatura o la presión puede introducir una fuerza impulsora de un sistema que lo conlleve a acercarse a otro estado de equilibrio. Los materiales biológicos y los alimentos a menudo son sistemas meta estables, y exhiben cambios dependientes del tiempo a medida que se acercan al equilibrio. Sin embargo, las transiciones de fase en los alimentos son complicadas, y su caracterización termodinámica exacta puede ser difícil debido al número de compuestos que poseen, las fases coexistentes, y su meta estabilidad.

De las isotermas de adsorción se pueden calcular varias funciones termodinámicas por lo que la estabilidad de las películas está fuertemente influenciada por las características de sorción de humedad del producto, las cuales permiten una interpretación teórica de los resultados experimentales.

La energía libre (ΔG), necesaria para transferir una molécula de agua del estado de vapor al estado adsorbido, es una medida cuantitativa de la afinidad agua-alimento seco; la variación de la entropía (ΔS) puede usarse para interpretar procesos de disolución, cristalización e hinchamiento, que ocurren en los alimentos secos; y finalmente, la variación de la entalpía (ΔH) indica hasta qué grado la interacción agua-alimento es mayor que la interacción entre moléculas de agua (Pérez-Alonso *et al.*, 2006).

El calor isostérico de sorción (q_{st}), la entropía diferencial (ΔS_d), la entalpía integral (ΔH_{in}) y la entropía integral (ΔS_{int}) son funciones termodinámicas usadas para el análisis de las isotermas de sorción (Apostolopoulos y Gilbert, 1988). De esta forma, un cambio en la

energía libre (ΔG) puede indicar una afinidad del adsorbente (material de pared) por el agua y proveer un criterio de espontaneidad ($-\Delta G$) o no espontaneidad ($+\Delta G$). Los cambios en la entalpía (ΔH) pueden estar asociados con las fuerzas de atracción ($-\Delta H$) o repulsión ($+\Delta H$) entre el agua y el material de pared de la película. Asimismo, los cambios en la entropía (ΔS) pueden definir los grados de orden o desorden existentes en el sistema material de pared-agua (Apostolopoulos y Gilbert, 1988).

El calor isostérico de sorción es una función termodinámica, obtenida de los datos de equilibrio, esta representa la discrepancia entre el calor latente de adsorción y el calor latente de condensación del agua pura. La entropía diferencial representa la suma algebraica de la entropía integral en un nivel de hidratación dado, más el cambio en orden o desorden después de que nuevas moléculas de agua son adsorbidas por el sistema en el mismo nivel de hidratación; mientras que la entropía integral puede ser interpretada cualitativa o cuantitativamente en términos de orden-desorden de las moléculas adsorbidas (Hill *et al.*, 1951; Rizvi y Benado, 1984).

De acuerdo con Hill *et al.*, (1951), la mínima entropía integral puede ser interpretada como el contenido de humedad requerido para formar una monocapa. Este mínimo tendrá lugar donde existan fuertes enlaces entre el adsorbato (agua) y el adsorbente (película) (Nunes y Rotstein, 1991). Así, podemos asumir que la estabilidad máxima del alimento corresponde a la zona de la mínima entropía integral, y es en esta zona donde las moléculas de agua están mejor organizadas y menos disponibles para tomar parte en reacciones de deterioro (Beristain y Azuara, 1990; Beristain *et al.*, 2002). Un método alternativo para calcular calores isostéricos fue desarrollado por Othmer (1940), en el cual se supone que el calor de adsorción puede variar con la temperatura a diferencia del método tradicional que utiliza la ecuación clásica de Clausius - Clapeyron donde se supone que el calor de adsorción se mantiene constante con la temperatura. El método de Othmer se ha utilizado para calcular las propiedades integrales (Pérez-Alonso *et al.*, 2006) con el fin de estudiar las interacciones agua-alimento que ocurren durante la adsorción de humedad en sistemas en donde el calor isostérico varía con la temperatura.

1.7.1 Entropía

La termodinámica basa sus análisis en algunas leyes: La Ley "cero", referente al concepto de temperatura, la Primera Ley de la Termodinámica, refiere el principio de conservación de la energía, la Segunda Ley de la termodinámica, define a la entropía.

El concepto de entropía fue introducido por primera vez por R. J. Clausius a mediados del siglo XIX. Clausius, ingeniero francés, también formuló un principio para la Segunda ley: "No es posible proceso alguno cuyo único resultado sea la transferencia de calor desde un cuerpo frío a otro más caliente". En base a este principio, Clausius introdujo el concepto de entropía, la cual es una medición de la cantidad de restricciones que existen para que un proceso se lleve a cabo y determina también la dirección de dicho proceso. En este caso la entropía está definida como una medida del orden (o desorden) de un sistema o de la falta de grados de restricción; la manera de utilizarla es medirla en nuestro sistema inicial, es decir, antes de remover alguna restricción, y volverla a medir al final del proceso que sufrió el sistema.

En otros conceptos, la entropía se conoce la tendencia natural a la pérdida de orden en un sistema, está definida como el grado de orden-desorden de las moléculas de agua adsorbidas en un sistema (Beristain *et al.*, 2002), es decir, la entropía indica la menor disponibilidad de agua en la que un sistema es más estable.

La entropía se puede interpretar como un parámetro que estima el efecto que tienen las últimas moléculas que se adsorben a un nivel específico de humedad, sobre el ordenamiento de las moléculas de agua que ya están adsorbidas en la superficie sólida.

La entropía (S) es una magnitud termodinámica definida también como criterio para predecir la evolución de los sistemas termodinámicos, es una función de estado de carácter extensivo. El valor de la entropía, en un sistema aislado, crece en el transcurso de un proceso que se da de forma natural. La entropía describe cómo es de irreversible un sistema termodinámico.

Es importante señalar que la entropía no está definida como una cantidad absoluta S (símbolo de la entropía), sino lo que se puede medir es la diferencia entre la entropía inicial de un sistema y la entropía final del mismo.

1.7.2 Entalpía

Es una magnitud termodinámica, simbolizada con la letra H. La entalpía es una función de estado que se define por la suma de la energía interna y el trabajo generado por la presión y el volumen que se ejercen sobre el sistema, cuya variación expresa una medida de la cantidad de energía absorbida o cedida por un sistema termodinámico, es decir, la cantidad de energía que un sistema intercambia con su entorno. La mayoría de los procesos naturales son espontáneos y se producen a la dirección de un equilibrio.

Es una función de estado de la termodinámica donde la variación permite expresar la cantidad de calor puesto en juego durante una transformación isobárica, es decir, a presión constante en un sistema termodinámico, teniendo en cuenta que todo objeto conocido se puede entender como un sistema termodinámico. Se trata de una transformación en el curso de la cual se puede recibir o aportar energía (por ejemplo la utilizada para un trabajo mecánico). En este sentido la entalpía es numéricamente igual al calor intercambiado con el ambiente exterior al sistema en cuestión.

La segunda ley de la termodinámica establece los criterios para predecir la probabilidad de los procesos termodinámicos. Se puede utilizar para evaluar si los cambios en el estado físico se producen espontáneamente. La segunda ley de la termodinámica incluye la base para entender los cambios espontáneos, tales como el hecho bien conocido de que ningún calor se transfiere desde un sistema más frío a un sistema más caliente sin la aparición de otros cambios simultáneos en los dos sistemas o en el medio ambiente. También se sabe que los cambios espontáneos implican cambios en la energía y las direcciones de los cambios son definidas por la segunda ley de la termodinámica. Es evidente que la cantidad total de energía dentro de un sistema aislado es constante, pero puede no estar disponible en los procesos irreversibles. La cantidad de energía disponible dentro de un sistema es conocida como entropía (S). Los procesos irreversibles en los sistemas aislados son espontáneos, y producen entropía. Las energías en los procesos reversibles de sistemas aislados no pueden convertirse en no disponible, y por lo tanto la entropía en el sistema permanece constante. Todos los procesos naturales son irreversibles, y la entropía de los sistemas naturales aumenta a medida que se cambian hacia el equilibrio.

El segundo principio de la termodinámica, afirma que todo estado de equilibrio es un estado de entropía máxima, se convierte en el principio de mínima energía en la representación energética del sistema. Ese principio se traslada a la representación de entalpía invariable: el sistema alcanzará el estado de equilibrio cuando, para una presión dada, los parámetros termodinámicos varíen de tal forma que la entalpía del sistema sea la mínima posible.

Para una reacción exotérmica a presión constante, la variación de entalpía del sistema es igual a la energía liberada en la reacción, incluyendo la energía conservada por el sistema y la que se pierde a través de la expansión contra el entorno (es decir que cuando la reacción es exotérmica la variación de entalpía del sistema es negativa). Análogamente, para una reacción endotérmica, la variación de entalpía del sistema es igual a la energía *absorbida* durante la reacción, incluyendo la energía *perdida por* el sistema y la *ganada* a través de la expansión contra el entorno (en las reacciones endotérmicas el cambio de entalpía es positivo para el sistema, porque gana calor).

1.7.3 Microscopía electrónica de barrido

Otra alternativa para el estudio de la estabilidad de películas es por medio de su morfología mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy), la cual, es una técnica instrumental que encuentra gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología.

La MEB es una de las técnicas más apropiadas para la caracterización de la estructura de los alimentos. El análisis por MEB proporciona imágenes y datos físico-químicos de la superficie de cuerpos opacos a los electrones, por medio de un haz de electrones que recorre dicha superficie y de detectores que translucen las señales que de ella emanan, transformándolas en corrientes eléctricas que se emplean en forma de imágenes en un monitor. El equipo permite obtener imágenes de muestras tanto en alto vacío como en presión variable, el equipo está capacitado para obtener buenas imágenes a bajo potencial.

Debido a que esta técnica posee la característica de obtener imágenes en tres dimensiones de las superficies de una muy amplia gama de materiales, ha obtenido gran popularidad en los últimos años. Su principal uso es para obtener imágenes topográficas

del rango de 10x-10000x de aumento. Estas imágenes pueden convertirse en datos numéricos para analizarse posteriormente en forma estadística y pueden obtenerse en forma digital directamente del microscopio. La cuantificación de imágenes puede indicar cambios estructurales debido al procesamiento en cualquier escala de resolución, las características específicas que son medidas son parámetros relacionados con las dimensiones del objeto: área, longitud, ancho, perímetro, volumen, área superficial, etc. (Kaláb *et al.*, 1995; Aguilera y Stanley, 1999; Barret, 2002; Kerdpi boon y Devahastin, 2007).

2. JUSTIFICACION

Las películas elaboradas con polímeros de origen natural, son una alternativa utilizada para la protección de alimentos, con la finalidad de reducir el uso de protectores o aditivos sintéticos. Entre los materiales protectores, se encuentran polisacáridos y proteínas de diferente naturaleza. Una razón importante para utilizar proteínas es debido a que son recursos económicos y que su modificación química, permite la elaboración de películas con mejores propiedades físicas. Entre la variedad de compuestos disponibles para elaborar películas está el almidón un biopolímero que presenta beneficios potenciales, ya que puede ser producido a gran escala y a bajo costo. Las películas hechas con almidón, presentan buenas propiedades mecánicas y además son barreras eficientes contra compuestos de baja polaridad, pero no ofrecen una buena barrera contra la humedad. En vista de que las de un solo componente presentan desventajas, ya sea en propiedades mecánicas o de barrera a gases, se ha intentado mejorar las propiedades funcionales de esas películas mediante el uso de mezclas entre dos o más compuestos. Las proteínas pueden formar interacciones con los polisacáridos, y como consecuencia formar redes de polímeros resistentes para la protección de alimentos.

En este trabajo se propuso la elaboración de películas usando concentrado de proteína de haba y carragenina tipo Kappa.

La estabilidad y preservación de las películas involucra el conocimiento de las condiciones apropiadas para su almacenamiento con la finalidad de predecir las reacciones de deterioro y mejorar su estabilidad en función del contenido de humedad, la actividad del agua y la temperatura. Esta tarea se logra relacionando los tres parámetros anteriores en las isotermas de adsorción. Las isotermas de adsorción de agua proporcionan información sobre la estabilidad de alimentos y también ayudan a comprender las características estructurales, como las propiedades de adsorción y las funciones termodinámicas de la adsorción de vapor de agua.

Las funciones termodinámicas como la entalpía y la entropía son índices que proporcionan información valiosa para comprender las propiedades del agua, calcular la energía es un requisito asociado con los fenómenos de adsorción, y describen cómo el agua interactúa con el material sólido. Específicamente, la entropía integral mínima (ΔS_{int}) es el criterio más adecuado para predecir la máxima estabilidad de almacenamiento en los alimentos.

3. HIPOTESIS

A través del cálculo de las propiedades termodinámicas de adsorción es posible establecer las condiciones óptimas de almacenamiento de las películas proteína-polisacárido.

4. OBJETIVOS

4.1 OBEJETIVO GENERAL

Determinar las propiedades termodinámicas de adsorción de películas proteínas-polisacárido para establecer las condiciones óptimas de almacenamiento.

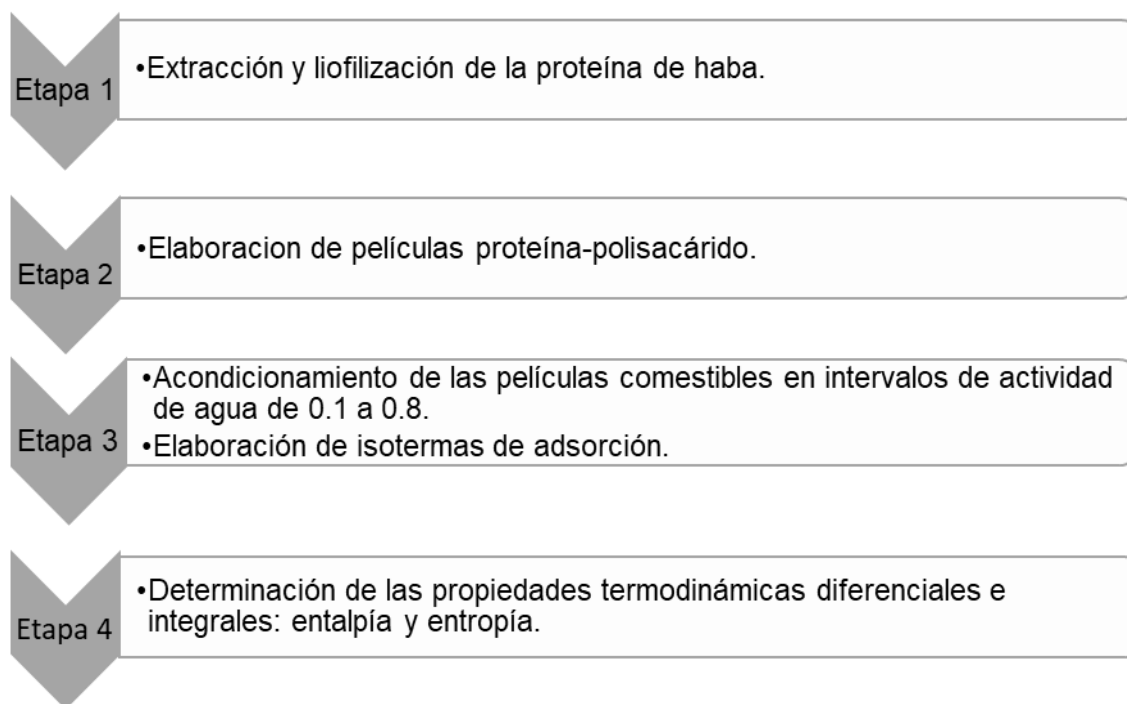
4.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Elaborar películas con mezclas de concentrado de proteína de haba y carragenina.
- Acondicionar películas en intervalos de actividad de agua de 0.1 a 0.8.
- Determinar el porcentaje de adsorción de agua en las diferentes formulaciones de películas.
- Obtener isotermas de adsorción de las películas de manera experimental.
- Establecer las condiciones de estabilidad de las películas a partir del cálculo de las propiedades termodinámicas diferenciales e integrales (entalpía y entropía).

5. MATERIALES Y METODO

La parte experimental de esta investigación se realizó en el laboratorio de Investigación de la Facultad de Química, unidad Cerrillo de la UAEMex.

La investigación se llevó a cabo en 4 etapas:



5.1 Materiales

Para la extracción del concentrado de proteína de haba se compró la harina de haba en un establecimiento local (Villa Victoria, Estado de México). La carragenina fue adquirida en Dupont, Ciudad de México. El glicerol se adquirió en la Botica la moderna, Toluca Estado de México. Los reactivos y el agua destilada utilizados fueron proporcionados por el laboratorio 1 de la Facultad de Química, unidad Cerrillo de la Universidad Autónoma del Estado de México.

5.2 Métodos

5.2.1 Extracción y liofilización de la proteína de haba.

Para la extracción del concentrado de proteína de haba (*Vicia faba* L.) se siguió la metodología propuesta por Vioque (2012); la harina de haba se pasó por un tamiz de malla # 70 (Tyler Standard Sieve Series, Mentor, Ohio, USA) para obtener un tamaño de

partícula menor 0.2 mm. Se preparó una solución de harina de haba al 10% (p/v) en 0.25% de sulfato de sodio, ajustando el pH de la solución a pH 10.5 con una solución de NaOH al 10%. Se colocó en agitación a 4 °C por 24 h. Posteriormente se centrifugó a 15,000 g por 10 min y se separó el residuo sólido. Se ajustó el pH del sobrenadante con HCl al 10% a pH 4 y se centrifugó a 15,000 g por 10 min. Finalmente se recuperó la proteína y se lavó con agua destilada. La solución de proteína se ultra-congeló a -40 °C por 24 h, posteriormente se colocó al vacío en un liofilizador (FreeZone 2.5, Labconco, EUA) por 48 h. El concentrado de proteína liofilizado se guardó en un recipiente cerrado hasta su posterior utilización.

5.2.2 Elaboración de películas proteína-polisacárido.

La tabla 5.1 se muestra la formulación de cada una de las películas elaboradas.

Tabla 5.1. Formulación de películas

Muestra	Carragenina (%p/p)	Concentrado proteína de haba (%p/p)	Glicerol (%p/p)
PH-C-G	25%	25%	50%

PH: Concentrado proteína de haba
C: Carragenina
G: Glicerol

a) Mezcla de proteína de haba-carragenina

La solución para formar las películas fue mezclada disolviendo la proteína de haba a pH 10 (2.5 g proteína de haba por cada 100 ml de solución) en una placa de agitación magnética por 30 min a 70 °C. Finalmente, la solución fue mezclada por 20 min más con 2.5 g de carragenina (parte del total de sólidos totales), la cual fue previamente mezclada con el glicerol (50% p/p de proteína seca). La mezcla se retiró de la placa, se dejó enfriar por 3 minutos. Las películas fueron secadas en una estufa de convección forzada a 35 °C por 24 horas, con una trampa de agua del 60%.

5.2.3 Acondicionamiento de las películas en intervalos de a_w de 0.1-0.8 y elaboración de las isotermas de adsorción.

Se colocaron en cajas petri las películas formadas de acuerdo a las formulaciones de las emulsiones (tabla 5.1). Posteriormente las cajas petri se colocaron en minidesecadores a

temperatura ambiente conteniendo P_2O_5 durante 3 semanas para reducir al mínimo la humedad relativa (2%) de las películas.

Las isotermas de adsorción de las películas se determinaron a 25°C, 35°C y 40°C, utilizando el método gravimétrico de celdas de equilibrio en el intervalo de humedad entre 0.108 a 0.821 descrito por *Díaz*, (1992).

Se pesó aproximadamente 1g de muestra por duplicado en una balanza analítica (marca Ohaus, USA). Estas muestras se colocaron en pequeños desecadores de vidrio de 10 cm de diámetro conteniendo soluciones saturadas de diferentes sales en el fondo de los desecadores (LiCl, $KC_2H_3O_2$, $MgCl_2$, K_2CO_3 , $MgNO_3 \cdot 5H_2O$, $NaNO_2$, NaCl y KCl) en el intervalo de actividad acuosa (a_w) de 0.108 a 0.821 respecto al valor teórico que va de 0 a 1 (Labuza *et al.*, 1985) (tabla 5.2). Se utilizó papel filtro Whatman No. 1, tanto para colocar la muestra por encima de las soluciones salinas como para permitir la transferencia de humedad. Después los desecadores se introdujeron dentro de 3 estufas de convección forzada (marca Felisa) y se mantuvieron a las temperaturas ya mencionadas. Las muestras se pesaron cada 3 días en una balanza electrónica Ohaus, y su actividad acuosa se midió con un medidor de actividad de agua Aqualab con compensador de temperatura (modelo series 3 TE, Decagon Devices, Inc., Pullman, WA, EUA) hasta alcanzar el estado de pseudo-equilibrio. Aunque un verdadero estado de equilibrio en términos termodinámicos es difícil de alcanzar, un estado de pseudo-equilibrio puede ser considerado como estable para fines prácticos.

Tabla 5.2 Actividad de agua y soluciones salinas saturadas a diferentes temperaturas

SALES	T=25°C	T=35°C	T=40°C
LiCl	0.115	0.108	0.105
$KC_2H_3O_2$	0.237	0.215	0.206
$MgCl_2$	0.329	0.318	0.313
K_2CO_3	0.443	0.436	0.433
$MgNO_3$	0.536	0.515	0.506
$NaNO_2$	0.654	0.626	0.614
NaCl	0.765	0.743	0.734

El contenido de humedad de las muestras se determinó por método gravimétrico referido en base seca (diferencia de peso) después de secarlas en una estufa al vacío (marca Felisa AR 130D, México) a 60 °C por 24 horas, para obtener isotermas de adsorción, usando perclorato de magnesio como desecante.

Las isothermas de adsorción fueron ajustadas a la ecuación de Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB), el cual es un modelo con tres parámetros los cuales tienen significado físico. Se ha sugerido como el modelo más versátil para explicar el proceso de adsorción en los alimentos. Se utilizó este modelo para ajustar los datos de las isothermas obtenidos y matemáticamente se expresa como (Rizvi, 1986; Ratti *et al.*, 2007; Bellagha *et al.*, 2008):

$$M = \frac{M_0 C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde M es el contenido de humedad en equilibrio [kg H₂O/100 kg s.s.], M₀ es el contenido de humedad en la monocapa [kg H₂O/100 kg s.s.], a_w es la actividad de agua y C es la constante de Guggenheim, expresada como:

$$C = c' \exp \frac{(h_m - h_n)}{R T} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde c' es la constante de la ecuación, h_m es el calor total de adsorción de la primera capa, h_n es el calor total de adsorción de las multicapas, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura en la escala absoluta [K] y K es la constante que corrige las propiedades de las moléculas de la multicapa con respecto al seno del líquido y se expresa como:

$$K = k' \exp \frac{(h_1 - h_m)}{R T} \quad \text{Ec.3}$$

Donde k' es la constante de la ecuación; h₁ es el calor de condensación del agua pura. Los valores de los parámetros de la ecuación de GAB (M₀, C, K) se determinaron por un análisis de regresión no-lineal con el software polimath versión 5.1. Para asegurar que se realizó una buena regresión, se evaluó el porcentaje de error (módulo de desviación relativa promedio, E) entre los valores experimentales y los valores estimados del contenido de humedad mediante la siguiente ecuación.

$$E = \frac{100}{N} \sum \frac{|M_i - M_{Ei}|}{M_i} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde M_i son los valores experimentales del contenido de humedad [kg H₂O/100 kg s.s.], M_{Ei} son los valores de humedad [kg H₂O/100 kg s.s.] estimados por el modelo de GAB y N es el número de datos experimentales. Se supone como un buen ajuste cuando $E < 5$ % (Aguerre *et al.*, 1989; Lomauro *et al.*, 1995; McLaughlin *et al.*, 1998).

5.2.4 Determinación de las propiedades termodinámicas diferenciales e integrales: entalpía y entropía.

La determinación de los parámetros se basa en la segunda ley de la termodinámica. El calor isostérico de adsorción o también llamada entalpía de adsorción es un parámetro termodinámico, derivado de la dependencia de las isothermas de adsorción, representa la energía de las moléculas de agua enlazada a un nivel de hidratación particular y puede ser determinada por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyrón (Rizvi, 1986; Pascual-Pineda *et al.*, 2010):

$$\left[\frac{\partial \ln(p/p_0)}{\partial (1/T)} \right]_M = \left[\frac{\partial \ln a_W}{\partial (1/T)} \right]_M = -\frac{H_1 - h_1}{R} = -\frac{\Delta H_{dif}}{R} = -\frac{q_{st}}{R} \quad \text{Ec.5}$$

donde R es la constante universal de los gases; T es la temperatura en la escala absoluta [K]; p es la presión en el equilibrio; p_0 es la presión de vapor del agua pura; H_1 es el calor isostérico de adsorción; h_1 es el calor de vaporización del agua pura y q_{st} es el calor isostérico neto de adsorción o entalpía de adsorción.

El uso de la ecuación de Clausius-Clapeyron implica que el contenido de humedad del sistema permanece constante, y que la entalpía de vaporización del agua pura (el exceso de calor de adsorción) no cambian con la temperatura (Rizvi, 1986).

El cambio en la entropía diferencial molar de adsorción se calcula a partir de la ecuación 6 de Gibbs-Helmontz (Beristain *et al.*, 1996; Pascual-Pineda *et al.*, 2010):

$$\Delta S_{dif} = s_1 - S_1 = -\frac{\Delta H_{dif}}{T} - R \ln a_w \quad \text{Ec. 6}$$

Donde $S_1 = \left(\frac{\partial S}{\partial N_1}\right)_{T,P}$ es la entropía diferencial molar del agua adsorbida en el material; S_1 es la entropía molar del agua pura en equilibrio con el vapor; S es la entropía total del agua adsorbida en el material; N_1 es el número de moles del agua adsorbida en el material; R es la constante universal de los gases; a_w es la actividad de agua y T es la temperatura en la escala absoluta [K].

5.2.5 Propiedades termodinámicas integrales

La energía libre integral (ΔG_{int}) [kJ/mol] es calculada a partir de la ecuación de Gibbs (Pascual-Pineda *et al.*, 2010):

$$\Delta G_{int} = R T \ln a_w \quad \text{Ec.7}$$

La entalpía molar integral (ΔH_{int}) [kJ/mol] es calculada con una ecuación similar a la ecuación (6), pero manteniendo constante la presión de difusión Φ (Hill, 1950; Hill *et al.*, 1951).

$$\left(\frac{\partial \ln(p/p_0)}{\partial T}\right)_{\Phi} = \frac{H_g - H_s}{RT^2} \quad \text{Ec. 8}$$

Rearreglando la ecuación (8) y tomando como estado de referencia el agua pura a la temperatura T :

$$\left(\frac{\partial \ln a_w}{\partial (1/T)}\right)_{\Phi} = \frac{-H_1 - H_s}{R} = -\frac{\Delta H_{int}}{R} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde H_s es la entalpía integral molar del agua adsorbida en el material; H_1 es la entalpía molar del agua pura en equilibrio con el vapor; ΔH_{int} es la entalpía integral molar y Φ es la

presión de difusión o potencial de superficie del material, el cual se determina como (Nunes y Rotstein, 1991):

$$\Phi = \mu_{ap} - \mu_a = RT \frac{W_{ap}}{W_v} \int_0^{a_w} M d \ln a_w \quad \text{Ec.10}$$

$$\Phi = \alpha_1 T \frac{W_{ap}}{W_v} \int_0^{a_w} M d \ln a_w \quad \text{Ec.11}$$

Donde μ_{ap} es el potencial químico del adsorbente puro; μ_a es el potencial químico del adsorbente en la fase condensada; W_{ap} es el peso molecular del adsorbente; W_v es el peso molecular del agua; Φ/α_1 es una constante y similar a un proceso a Φ constante. Una vez que los valores para (ΔH_{int}) son obtenidos, los cambios de la entropía molar integral (ΔS_{int}) [kJ/mol K] se evalúa como:

$$(\Delta S_{int})_T = S_S - S_L = - \frac{(\Delta H_{int})}{T} - R \ln a_w \quad \text{Ec. 12}$$

Donde $S_s = (S/N_1)$ es la entalpía integral del agua adsorbida en el material.

5.2.6 Microscopia Electrónica de Barrido de las películas proteína-polisacárido

Las películas fueron pegadas a un porta muestras de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) usando una cinta adhesiva por ambos lados (Ted Pella, Redding, California, E.U.A), las muestras fueron subsecuentemente cubiertas con oro (Rosenberg y Young, 1993) en una Ionizadora (marca Desk II modelo Denton Vacuum, E.U.A), a 100 millitorrs y 15 mA. La morfología de las películas fue observada con un microscopio electrónico de alto vacío (marca Jeol modelo JSM-5800LV, Japón).

5. RESULTADOS Y DISCUSION

6.1 Isotermas de adsorción

La actividad de agua juega un papel importante para determinar el grado de estabilidad de los alimentos al ejercer un efecto protector sobre los mismos, el intervalo de los valores oscila entre 0 y 1.0 (Fenema, 2000; Badui, 2006; Alpizar-Reyes *et al.*, 2017).

Las isotermas de adsorción de las películas comestibles proteína de haba-carragenina fueron obtenidas a partir de la ecuación de GAB, basado en un modelo cinético reconocido como el más versátil y ampliamente utilizado con resultados satisfactorios para gran número de biopolímeros, en isotermas del tipo II.

En la figura 6.1 se muestran las isotermas de adsorción de las películas comestibles proteína de haba-carragenina. Se puede observar que en el intervalo actividades de agua de 0.6 a 0.8 se produce un entrecruzamiento de las isotermas a temperaturas de 35°C y 40°C, esto se relaciona con la transición de fases de los componentes presentes en dichas películas desde un estado cristalino a otro amorfo durante los fenómenos de sorción y con el grado de higroscopicidad del material de pared por modificaciones estructurales, físicas y texturales a la que tienen lugar por efecto de la temperatura (Ayranci *et al.*, 1990; Vázquez *et al.*, 1999, Chenlo *et al.*, 2005).

En la figura 6.1 se observa que, a una actividad de agua constante, las películas a 25°C adsorben menor contenido de humedad, por lo tanto, a mayor temperatura se tendrá una mayor capacidad de adsorción.

El modelo de GAB se ajustó satisfactoriamente a los datos experimentales, el módulo de desviación relativo promedio fue menor del 5 % en todos los casos y el coeficiente de determinación r^2 de 0.99, esto se puede apreciar en el anexo B, tabla B.1

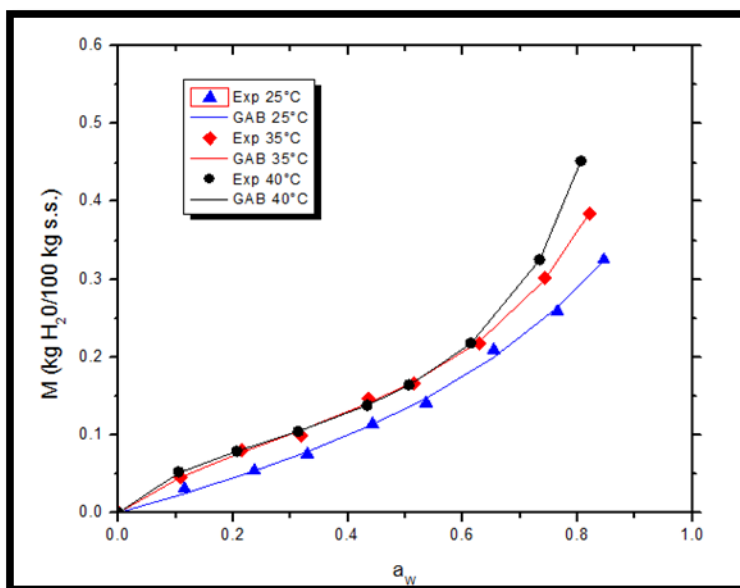


Figura 6.1 Isotermas de adsorción de las películas comestibles proteína de haba-carragenina en función de la actividad de agua a 25°C, 35°C y 40°C.

En la tabla 6.1 se muestran los valores del ajuste de GAB para las isotermas de adsorción de las películas.

Tabla 6.1. Valores del ajuste a la ecuación de GAB: Isotermas de adsorción de películas comestibles proteína de haba - carragenina.

Temperatura (°C)	Mo (kg H ₂ O/ 100 kg s.s)	C	K	r ²
25°C	0.195	1.51	0.70	0.9979
35°C	0.111	5.55	0.89	0.9991
40°C	0.089	8.93	1.00	0.9999

Los contenidos de humedad de equilibrio (M_{exp}) en kg H₂O / 100 kg sólido seco, obtenidos experimentalmente a las tres temperaturas (25, 35, 40°C), se presentan en la tabla 6.1 y los valores más bajos de humedad de equilibrio indican que los sitios activos en la monocapa son menores o que la cantidad de agua ligada presente en las películas comestibles proteína de haba-carragenina es menor, elemento que repercute directamente en la estabilidad del producto durante el almacenamiento, ya que tiene menor cantidad de agua para un mismo valor de a_w medido a la misma temperatura.

El valor de C indica la interacción de la monocapa de agua con la superficie de la película, ésta es mayor cuando las fuerzas de atracción entre los átomos superficiales y las

moléculas de agua son elevadas. A partir de la constante C es posible clasificar el tipo de fisorción de acuerdo a Brunauer *et al.* (1940). Debido a que las isothermas con $C > 1$ son de tipo II. La figura 6.1 muestra que las isothermas tuvieron un comportamiento de tipo II. Las isothermas de adsorción obtenidas se asemejan a las isothermas típicas sigmoidales ya que tienen una forma cóncava a partir de valores de 0.1 a 0.3, lineal a partir de valores de 0.3 a 0.5 y una forma ligeramente convexa a partir de valores de 0.5 en adelante (Martinelli *et al.*, 2007). Este tipo de isothermas son características de biopolímeros de alto peso molecular.

Aunque también es posible que el valor de C no tenga un significado físico y sea el resultado de una compensación matemática entre los parámetros, durante el procedimiento de ajuste de las isothermas (Pérez-Alonso *et al.*, 2006).

Un estudio realizado por Villaman (2007) de películas comestibles a base de mezcla entre proteína de quinoa y quitosano muestran isothermas de adsorción de tipo II, al igual que las obtenidas en este estudio.

Por otro lado, el valor de C para ambas películas aumenta con la temperatura, sugiriendo que a 25 °C las interacciones entre el vapor de agua y los biopolímeros son menores que a las temperaturas de 35 y 40 °C. Se favorecen las interacciones adsorbato y adsorbente a altas temperaturas, causando un incremento en el parámetro C (Diosady *et al.*, 1996).

El valor de la monocapa (M_0) indica qué cantidad de agua está fuertemente adsorbida en sitios específicos de la película y es considerada como el valor óptimo para que un sistema sea más estable (Pérez-Alonso *et al.*, 2006; Martinelli *et al.*, 2007). Los valores obtenidos de la monocapa que se encontraron para las películas de proteína de haba-carragenina fueron 0.195, 0.111 y 0.089 kg H₂O/100 kg s.s para las temperaturas de 25, 35 y 40°C, respectivamente. La tabla 6.1 muestra que los valores obtenidos de M_0 disminuyeron con el aumento de temperatura. Siendo el valor de M_0 mayor para las películas proteína de haba-carragenina a 25°C, lo que indica que a una mayor temperatura existe menor humedad y por lo tanto a altas temperaturas se considera que la película es más estable. Debido al hinchamiento de los materiales utilizados para la elaboración de estas películas, se provocan cambios estructurales en las mismas, lo que permite una mayor absorción de agua en los sitios activos.

Los resultados obtenidos en este estudio son similares a los reportados por otros autores. De acuerdo a un estudio realizado por Muñoz (2005), los valores de monocapa obtenidos para películas de goma de mezquite y maltodextrina se encuentran en un intervalo de 4.37 a 5.9 g de agua/100 g de sólido seco (0.43 -0.59 kg H₂O/100 kg s.s). El valor de la monocapa fue menor para la película elaborada con goma de mezquite y maltodextrina conforme la temperatura aumenta.

Así mismo, en un estudio realizado por Abugoch *et al.* (2011) sobre películas a base de proteína de quinoa- quitosano, muestran valores en la monocapa de 0.23 y 0.20 kg H₂O/100 kg s.s a un temperatura de 25°C, siendo en valor de Mo mayor en las películas de proteína de quinoa-quitosano, lo cual determina que existe una mayor adsorción de agua y por lo tanto una menor estabilidad.

El valor de K proporciona una medida de la interacción de las moléculas de agua en la multicapa con el adsorbente (película), en el intervalo de energía de las moléculas de monocapa y las del agua líquida, dicho de otra manera, el valor de K relaciona la energía de adsorción de la multicapa a la superficie.

En los datos experimentales obtenidos para estas películas, se encontró que el valor K aumentó al incrementar la temperatura para las películas a 25, 35 y 40°C, respectivamente (tabla 6.1).

Un valor de K menor a 1 ($K < 1$) indica que existe un estado menos estructurado del adsorbato (películas) (Chenlo *et al.*, 2005). Cuando K es igual a 1 ($K = 1$) se presenta un estado más estructurado de la película en las multicapas. Los valores de K encontrados en ambas películas oscilan en el intervalo de 0.64 – 1.0. Por lo tanto las películas presentan estados más estructurados. Se han reportado para varias películas comestibles valores de K en el rango de 1-0.87 (De la Cruz *et al.*, 2001; Furmaniak *et al.*, 2007).

6.2 Propiedades diferenciales de las películas comestibles proteína-polisacárido.

A partir de la elaboración de las isotermas de adsorción es posible interpretar a profundidad, mediante el cálculo de parámetros termodinámicos, los mecanismos de adsorción en las películas. Una vez elaboradas las isotermas se calcularon las propiedades diferenciales.

6.2.1 Entalpía diferencial

Los valores de entalpía indican el grado de interacción de las moléculas de vapor de agua con las películas. El gráfico de la entalpía diferencial (ΔH_{dif}) en función del contenido de humedad de las películas se presenta en la figura 6.2.

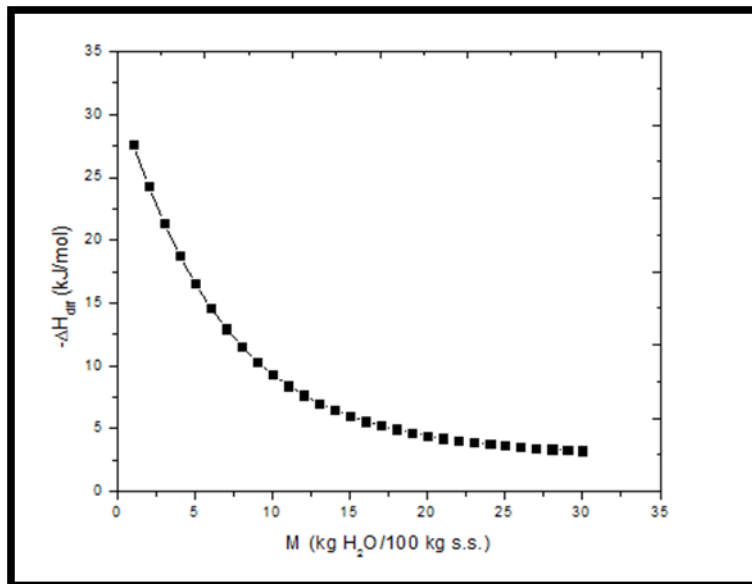


Figura 6.2 Entalpía diferencial en función del contenido de humedad en las películas proteína de haba-carragenina.

Todos los valores de ΔH_{dif} fueron negativos dentro del intervalo de contenido de humedad y de temperatura estudiados. El máximo valor de entalpía proporciona información sobre el estado del agua en las películas, indicando las fuerzas atractivas intermoleculares, entre los sitios de adsorción y la interacción agua-sólido (Alpizar-Reyes *et al.*, 2017).

Se presentó un máximo de la entalpía diferencial ($-\Delta H_{dif}$) a 2.0 kg H₂O/100 kg s.s. aproximadamente, que corresponde a un valor de 28 kJ/mol, posteriormente los valores de energía disminuyen rápidamente al seguir aumentando las moléculas de agua adsorbidas.

Estos resultados pueden ser debido a que la adsorción de agua por los biopolímeros, conducen a un hinchamiento de las películas, es decir, que los materiales que integran las películas se hinchan, lo que explica porque en un principio el agua se adsorbe en sitios preferenciales de menor energía y posteriormente al hincharse las películas, se exponen sitios de mayor energía que no estaban disponibles inicialmente y que son ocupados por las moléculas de agua (Bonilla *et al.*, 2010; Sánchez-Sáenz *et al.*, 2011). Es decir, que inicialmente la adsorción de las moléculas de agua en la superficie de las películas ocurrió en los sitios más hidrofílicos, con una alta energía de enlace formando la monocapa que corresponde a la primera zona de las isothermas de adsorción donde el agua está fuertemente ligada a los sitios polares de la película.

La adsorción de agua en un material seco es un proceso espontáneo, donde hay muchos sitios activos polares en la superficie de la matriz seca, sin embargo, solamente los más disponibles o también llamados activos, serán cubiertos por las moléculas de agua formando una capa monomolecular.

A medida que el contenido de humedad se fue incrementando, la entalpía diferencial disminuyó hasta un valor aproximado de -3 kJ/mol, esto puede ser debido a que las moléculas de agua penetran la matriz del biopolímero más difícilmente; se adsorben con menos facilidad, lo que indica que la interacción de las moléculas de agua entre sí es más fuerte que la interacción de las moléculas de agua con el sólido.

El hecho de que se presenten altos valores de entalpía de adsorción a bajos contenidos de humedad, puede deberse a la presencia de carragenina. Parece ser que la carragenina influye en la alta interacción del agua con las películas, probablemente debido a su estructura molecular, la cual incluye grupos OH, lo que provoca un incremento de la hidrofiliidad con la superficie sólida.

También se observó que conforme los sitios de sorción fueron ocupados, la sorción de agua ocurrió en sitios menos activos con una energía de interacción menor, lo cual coincide con la segunda zona de las isothermas de adsorción. Según Tsami (1991), esto se

debe a que una segunda capa de moléculas de agua se está formando sobre la superficie adsorbente con una energía de enlace menor.

A contenidos de humedad mayores a 20 Kg de H₂O/100 kg de s.s los valores de entalpía llegaron a ser constantes y corresponde con la tercera zona de las isotermas de adsorción, indicando que la variación energética es casi nula, debido a que ya no ocurrieron interacciones de agua con sitios activos, y solamente se presentaron interacciones agua-agua.

6.2.2 Entropía diferencial

La entropía diferencial está asociada a la adsorción de agua en sitios específicos, es decir, está asociada con arreglos estructurales que suceden en la interface agua-película, y son útiles en la interpretación de procesos tales como disolución, cristalización e hinchamiento (Beristain *et al.*, 1996).

Las figuras 6.3, 6.4 y 6.5 muestran la entropía diferencial (ΔS_{dif}) como función del contenido de humedad a 25, 35 y 40 °C, respectivamente.

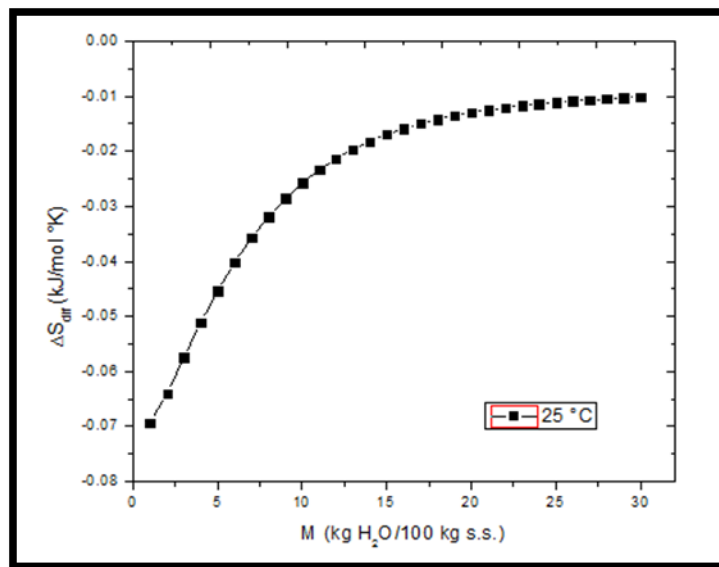


Figura 6.3 Entropía diferencial en función del contenido de humedad de las películas proteínicas de haba-carragenina a 25°C.

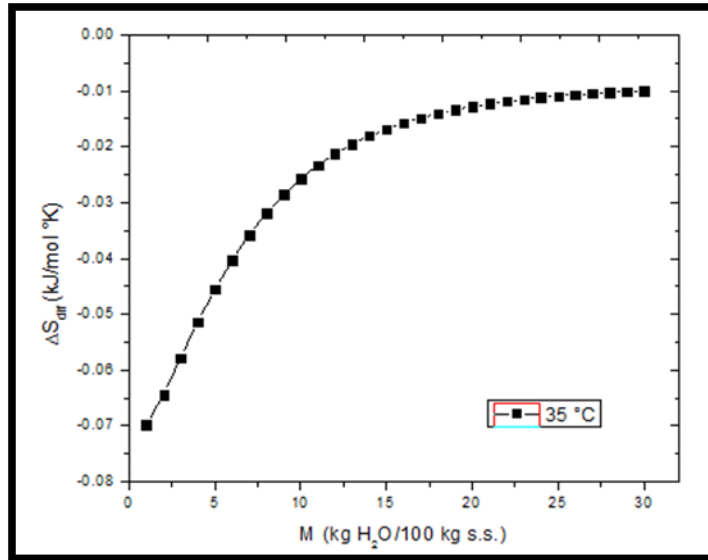


Figura 6.4 Entropía diferencial en función del contenido de humedad de las películas proteína de haba- carragenina a 35°C.

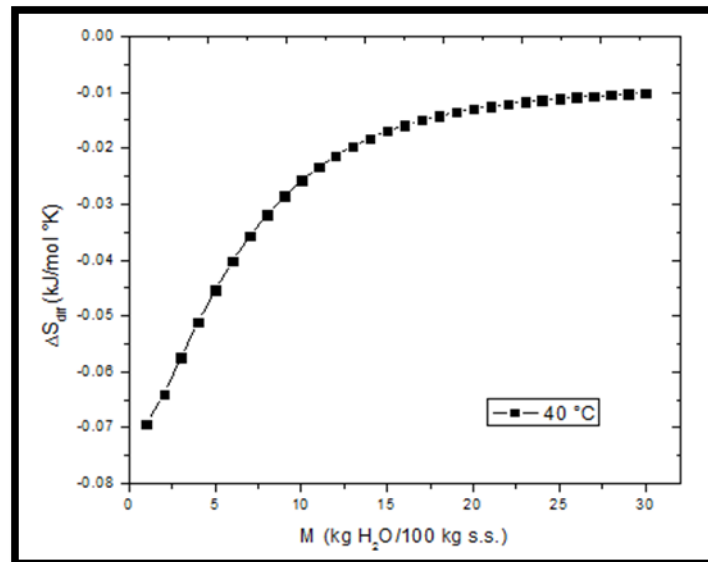


Figura 6.5 Entropía diferencial en función del contenido de humedad de las películas proteína de haba- carragenina a 40°C.

De acuerdo a los resultados obtenidos, los valores de entropía diferencial presentaron un mínimo a 2 kg H₂O/100 kg s.s aproximadamente, para las tres temperaturas ocupadas en este trabajo. Los valores de entropía diferencial no fueron similares al contenido de humedad en la monocapa de GAB, (*M*o 0.19, 0.11 y 0.089 kg H₂O/100 kg s.s. a 25, 35 y 40 °C), debido a que el cambio máximo de entropía está involucrado con la absorción de

agua en sitios activos. Se observó un continuo incremento en la entropía diferencial hasta contenidos de humedad de 30 kg H₂O/ 100 kg de s. s, permaneciendo prácticamente constante a altos contenidos de humedad, además no se observó un efecto significativo de la temperatura sobre la entropía. Valores bajos de entropía diferencial indican una menor movilidad de las moléculas de agua y conforme los valores de entropía aumentan indican que el agua recobra movilidad ya que forma las distintas capas (multicapas).

Es importante mencionar que la entropía diferencial no significa orden o desorden del sistema, la entropía diferencial representa la suma algebraica de la entropía integral a cierto nivel de hidratación, más el cambio de orden o desorden después de que una molécula de agua se ha adsorbido en el sistema a un mismo nivel de hidratación (Beristain *et al.*, 2002; Pérez-Alonso *et al.*, 2005; Alpizar-Reyes *et al.*, 2017).

6.3 Propiedades integrales de las películas proteína-polisacárido

A partir de las isotermas de adsorción y de las propiedades diferenciales obtenidas anteriormente, es posible evaluar las propiedades integrales de las películas proteína-polisacárido ya que estas propiedades permiten determinar la máxima estabilidad para las películas.

6.3.1 Entalpia integral (ΔH_{int})

La entalpia integral muestra el promedio de la energía de todas las moléculas de agua adsorbidas (Beristain, 2002). Mediante esta propiedad termodinámica es posible ver el grado de interacción entre el adsorbente y el adsorbato, es decir entre las moléculas de agua y la película, ya que a determinadas actividades de agua las moléculas de agua se absorben con mayor o menor energía, ligando de manera diferente las moléculas de agua en la superficie de la película.

En la figura 6.6 se observa la entalpía integral en función del contenido de humedad para las películas proteína de haba-carragenina.

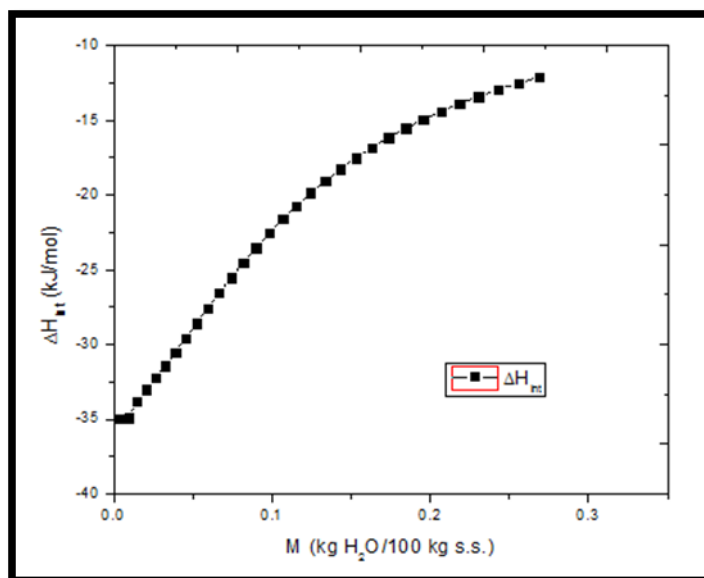


Figura 6.6 Entalpía integral en función del contenido de humedad de las películas proteína de haba-carragenina.

De acuerdo a los resultados, se puede observar que el incremento de energía se obtuvo a humedades bajas, como se puede apreciar en la figura 6.6 la energía se incrementa hasta llegar a un punto máximo donde la humedad es de 0.3 kg de H₂O/100 kg de s. s. esto quiere decir que existe una superficie energéticamente más homogénea a humedades relativamente bajas.

6.3.2 Entropía integral (ΔS_{int})

La entropía integral está definida como el grado de orden-desorden de las moléculas de agua adsorbidas en un sistema (Beristain *et al.*, 2002), es decir, la entropía integral indica la menor disponibilidad de agua en la que un sistema es más estable. El valor mínimo de entropía integral puede ser interpretado como el contenido de humedad en la monocapa, donde existe una gran fuerza de enlace entre el adsorbente y el adsorbato y donde el agua está menos disponible para reacciones de deterioro (Pérez-Alonso *et al.*, 2005). Las figuras 6.7, 6.8 y 6.9, muestran la variación de la entropía integral en función del contenido de humedad a las tres temperaturas estudiadas.

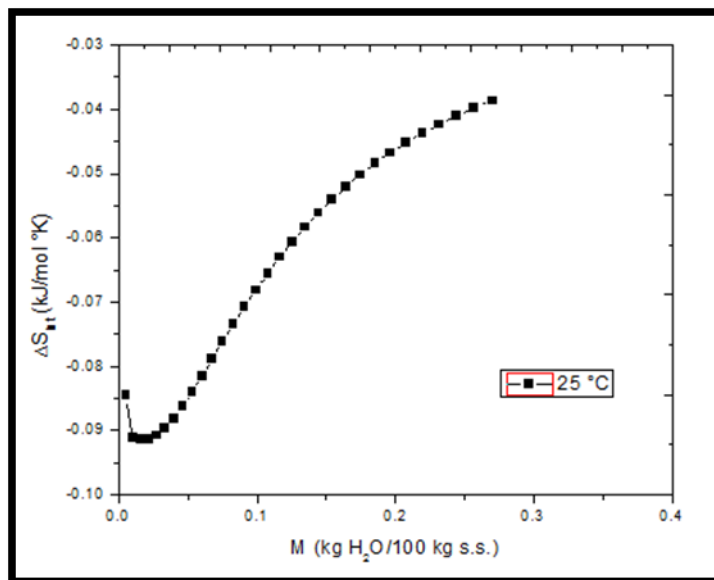


Figura 6.7 Entropía integral en función del contenido de humedad de las películas proteína de haba-carragenina a 25°C.

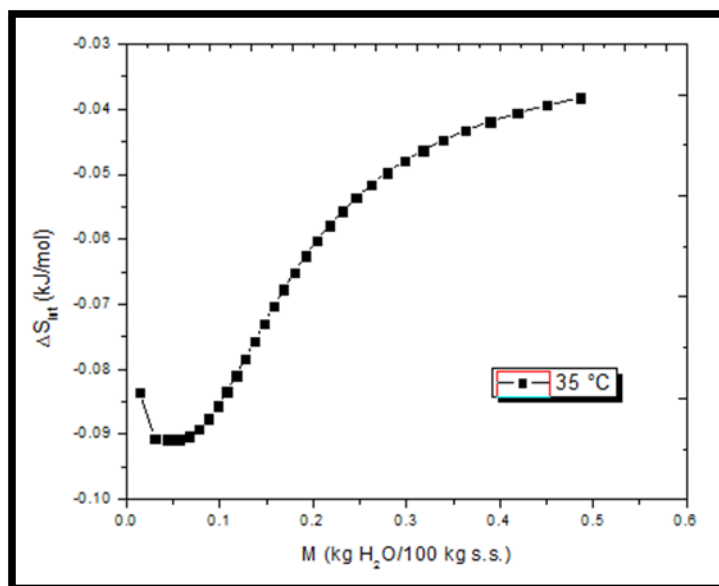


Figura 6.8 Entropía integral en función del contenido de humedad de las películas proteína de haba-carragenina a 35°C.

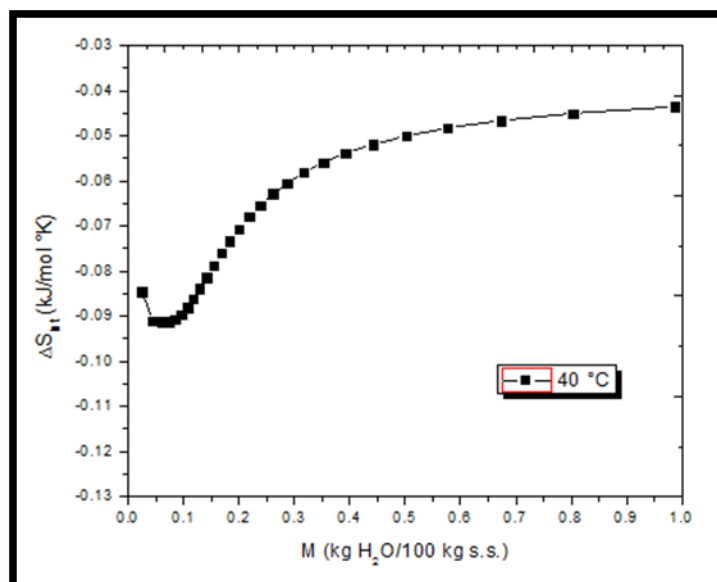


Figura 6.9 Entropía integral en función del contenido de humedad de las películas proteína de haba-carragenina a 40°C.

La estabilidad de las películas fue determinada en base al criterio de la mínima entropía. De acuerdo los resultados, existe una zona de mayor estabilidad para todas las temperaturas estudiadas. Aunque el valor de entropía mínima puede ser único, existen biopolímeros en los cuales se presenta una zona en la cual el mínimo no varía apreciablemente con la humedad (Beristain y Azuara, 1990).

Como se aprecia en las figuras 6.7, 6.8 y 6.9 las películas proteína de haba-carragenina son más estables con un contenido de humedad entre 0.01 y 0.1 kg H₂O/100 kg s. s. independientemente de la temperatura. Sin embargo, se observa que la zona de mínima de entropía en las películas a 40°C es más amplio el rango de estabilidad.

Los valores de máxima estabilidad para cada una de las isoterms de adsorción, se muestra en la tabla 6.2.

Tabla 6.2. Condiciones de máxima estabilidad de las películas proteína de haba-carragenina.

T (°C)	M (kg H ₂ O/100 kg s. s)	aw
25	0.014 - 0.026	0.068 - 0.12
35	0.03 - 0.067	0.065 - 0.17
40	0.044 - 0.106	0.085 - 0.31

La zona del mínimo de entropía integral puede ser interpretada como la zona en donde se forman fuertes enlaces de agua-sólido, es descrita como el punto de máxima estabilidad, corresponde al contenido de agua menos disponible en un alimento para llevar a cabo reacciones de degradación.

6.4 Microscopía Electrónica de Barrido

Las propiedades mecánicas y de barrera de las películas elaboradas con biopolímeros están relacionadas con sus características micro estructurales, por lo que son influenciadas por la formulación y el proceso de obtención de las películas (Hernández-Izquierdo y Krochta, 2008).

Las películas obtenidas fueron examinadas por microscopía electrónica de barrido (MEB) con la finalidad de observar la presencia de fracturas, rupturas o cualquier otros posibles defectos que pudieran presentar las películas; cualquier fractura puede dar lugar a la degradación de las películas. La figura 6.10 muestra las imágenes obtenidas para las películas.

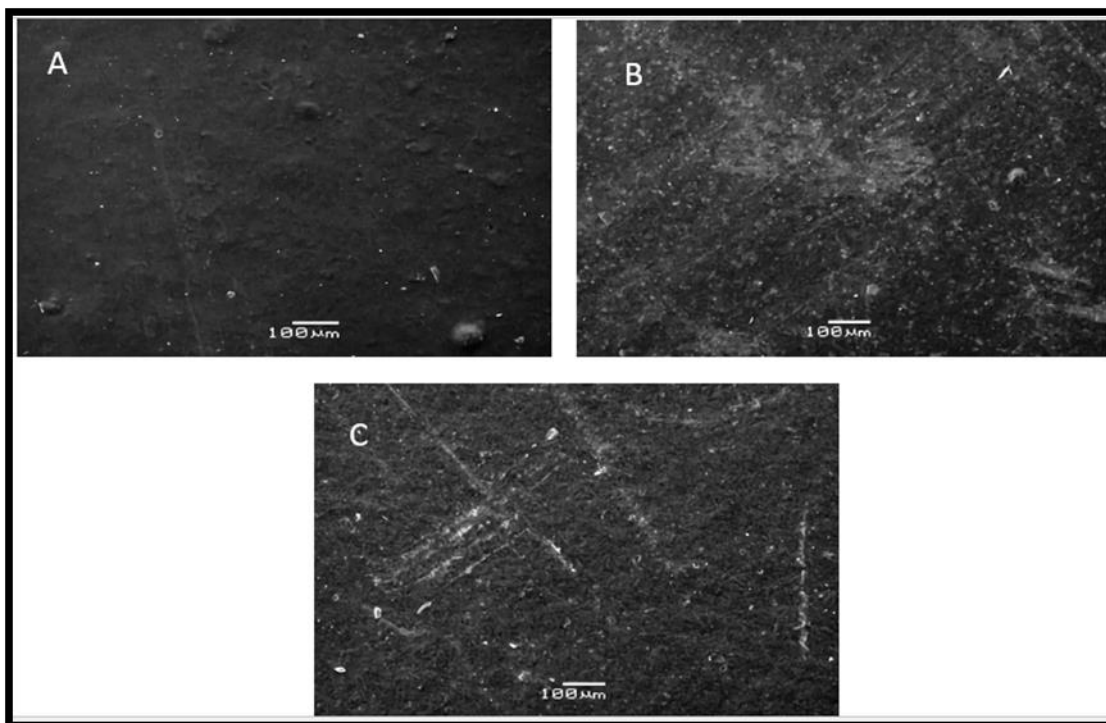


Figura 6.10 Microscopía Electrónica de Barrido de las películas proteína de haba-carragenina

Las películas mostraron una superficie homogénea y compacta, además podemos observar que las partículas no presentaron fracturas, lo cual puede ser debido a las propiedades visco-elásticas y formadoras de película que posee la carragenina (Jiménez-Avalos *et al.*, 2005) que permite una mejor protección física.

Como ya se mencionó, se obtuvo una estructura compacta de las películas, esto puede atribuirse a la formación de una estructura de la red debido a la fuerte vinculación entre la doble hélice de la carragenina y la estructura proteica.

La modificación del pH en proteínas permite una mejor compatibilidad entre las películas proteína-polisacárido, mejorando la distribución homogénea de proteínas a través de la matriz de la película, que generalmente se asocia a la termodinámica. Una matriz homogénea es un indicador de las buenas características químicas y estructurales, que mejoran la integridad y en consecuencia mejoran las propiedades mecánicas.

De acuerdo a un estudio realizado por Sun y Xiong (2014), se observó una estructura compacta y homogénea en mezcla de proteína de maní-almidón de chícharo. Tal vez se deba a que la mayoría de las proteínas muestran estructuras rígidas.

En contraste con los resultados reportados por Kato (1996) quien encontró estructuras heterogéneas y formaciones globulares en películas de proteínas de fécula de patata, sugiriendo incompatibilidad entre proteínas y almidón. Estas diferencias entre nuestros resultados pueden ser atribuidas a las estructuras moleculares y parámetros de proceso aplicados a proteínas como la concentración, desnaturalización, modificaciones de temperatura, tiempo de agitación y pH, lo cual afecta directamente a la disponibilidad de grupos funcionales.

Ogale *et al.* (2000), mostraron que mediante MEB, las crestas y valles observados en la sección transversal de películas de aislados de proteína de soya, podrían estar relacionados a un material más dúctil, mientras que una estructura lisa, fue indicativa de un material más vítreo y quebradizo. Una microestructura lisa y uniforme también indica homogeneidad, tal como lo reportaron Wan *et al.* (2005) y Sohail *et al.* (2006), en películas de proteínas con aditivos incorporados.

McHugh y Krochta (1994), evaluaron mediante MEB, las secciones transversales de películas de proteína de suero plastificadas con glicerol. En este estudio ellos mostraron que la remoción a través de vacío controlado de aire disuelto a partir de las soluciones formadoras de película, minimizo el tamaño y el número de poros en las películas obtenidas. Por otro lado, ha sido demostrado que la presencia de defectos estructurales tales como agujeros y grietas, pueden alterar la capacidad de barrera de las películas.

Las diferentes morfologías e irregularidad superficial en las películas es una función de la composición y temperatura utilizadas para la elaboración de las películas (Handscomb y Kraft, 2010).

6. CONCLUSION

- ❖ Los datos experimentales de adsorción de agua en las películas proteína-polisacárido se ajustaron al modelo de adsorción de GAB con error relativo promedio menor al 5%, los parámetros de ajuste presentan un significado físico del proceso de adsorción agua-películas y las isothermas proporcionaron información importante sobre el equilibrio higroscópico de las películas proteína-polisacárido.
- ❖ La mínima entropía se encontró en los intervalos de 0.014 - 0.026 kg H₂O/100 kg s. s para 25 °C, 0.03 - 0.067 kg H₂O/100 kg s. s para 35°C y 0.044 - 0.106 kg H₂O/100 kg s. s para 40°C.
- ❖ Las películas proteína- polisacárido mostraron estructuras compactas, sin fracturas, homogéneas mediante MEB, lo cual puede ser deseable para su posible aplicación como materiales de recubrimiento de alimentos.
- ❖ El estudio termodinámico basado en establecer condiciones de estabilidad máxima a partir de la entropía mínima integral en combinación con la información que proporcionan las isothermas de adsorción, permite establecer las condiciones de temperatura, humedad y actividad de agua a las que se pueden almacenar las películas, para prolongar su vida de anaquel, retardar reacciones deteriorativas, para un mejor manejo de las películas y para su incorporación en un proceso alimentario.

7. REFERENCIAS

- Abugoch, L. E., Tapia, C., Villamán, M. C., Yazdani-Pedram, M., and Díaz-Dosque, M. (2011). Characterization of quinoa protein–chitosan blend edible films. *Food Hydrocolloids*, 25(5), 879-886.
- Acosta Domínguez, L. (2011). Películas comestibles nanoestructuradas de almidón de camote (Ipomea batata)(*Doctoral dissertation, Universidad Veracruzana. Instituto de Ciencias Básicas. Región Xalapa*).
- Aguerre, R.J., Suárez, C. y Viollaz, P.E. (1989). New BET type multilayer sorption isotherms. Part II: Modelling water sorption in foods. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 22, 192-195.
- Aguilar, M. M. (2005). Propiedades físicas y mecánicas de películas biodegradables y su empleo en el recubrimiento de frutos de aguacate. *Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional*.
- Aguilera J. M. y Stanley D. W. . (1999). *Microstructural principles of Food Processing and Engineering in Simultaneous Heat and Mass Transfer Dehydratation*. (Segunda Edición ed.). E.U.A: Aspen Publishers Inc.
- Alpizar-Reyes, E., Carrillo-Navas, H., Romero-Romero, R., Varela-Guerrero, V., Alvarez-Ramírez, J., and Pérez-Alonso, C. (2017). Thermodynamic sorption properties and glass transition temperature of tamarind seed mucilage (Tamarindus indica L.). *Food and Bioproducts Processing*, 101, 166-176.
- Ammayappan , L; Jeyakodi-Moses , J. (2009). Study of antimicrobial activity of Aloe vera, chitosan, and curcumin on cotton, wool, and rabbit hair. *Fiber and Polymers*, 0 (2):161- 166.
- Apostolopoulos, D. and Gilbert, S.G. (1988). Frontal inverse gas chromatography as used in studying water sorption of coffee solubles. *Journal Food Science*, 53: 882.
- Avena-Bustillos, R. and McHugh, T.H. (2012). Role of edible film and coating additives. In Baldwin, E.A., Hagenmaier, R. D. and Bai, J. (Eds.). *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. (2nd. Ed.). CRC Press. Boca Raton, FL. 157-177.
- Ayala, S. L. G., and Sanabria, F. L. Y. (2018). Aprovechamiento de recursos renovables en la obtención de nuevos materiales. *Ingenierías USBMed*, 9(1), 69-74.
- Ayranci, E., Ayranci, G., and Dogantan, Z. (1990). Moisture sorption isotherms of dried apricot, fig and raisin at 20 C and 36 C. *Journal of Food Science*, 55(6), 1591-1593.
- Azarakhsh, N., Osman, A., Ghazali, H. M., Tan, C. P., and Adzahan, N. M. (2014). . Lemongrass essential oil incorporated into alginate-based edible coating for shelf-life extension and quality retention of freshcut pineapple.. *Postharvest Biology and Technology*, 88, 1.7.

- Azuara, E., y Beristain, C.I. (2006). Enthalpic and Entropic Mechanisms Related to Water Sorption of Yogurt. . *Drying Technology*, 24, 1501–1507.
- Badui, S. (2013). *Química de los alimentos*. (5^o edición ed.). México: Editorial Pearson.
- Badui, S. D. (2006). *El agua en Química de los Alimentos* (Cuarta Edición ed.). México, D. F.: Pearson Addison Wesley.
- Bahram, S., Rezaei, M. y Soltani, M. (2014). Whey protein concentrate edible film activated with cinnamon essential oil. *Journal of Food Processing and Preservation*, 38, 1251-1258.
- Barnett, I. (2012). Barnett, I. (2012). Packaging solutions throughout the supply chain: Technology, trends and future outlook. *London: Business Insight*. .
- Barret, A.H. (2002). Structure functionality relationships in foods in Engineering and Food for the 21st century (Primera edicion ed.). E.U.A: CRC Press.
- Basu, S., Shivhare., y Mujumdar, A.S. (2007). Moisture Adsorption Isotherms and Glass Transition Temperature of Xanthan Gum. *Drying Technology*, 25, 1581–1586.
- Bellagha S., Sahli A. y Farhat A. (2008). Desorption Isotherms and Isosteric Heat Calor of Three Tunisian Date Cultivars. *Food and Bioprocess Technology*, 1: 270-275.
- Benavent, J. (1997). Conservación de alimentos: Actividad del agua en los alimentos. En *Universidad Politécnica de Valencia, Servicio de Publicaciones* (Segunda edicion ed., págs. pp. 159-173.). España.
- Beristain C. I., Azuara E. y Vernon-Carter E. J. (2002). Effect of Water Activity on the Stability to Oxidation of Spray-dried Encapsulated Orange Peel Oil using Mesquite gum (*Prosopis juliflora*) as wall material. *Journal Food Science*, 67: 206-211.
- Beristain, C.I., García, H.S., y Azuara, E. (1996). Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. *Journal Food Engineering*, 30, 405- 415.
- Beristain, C.I., y Azuara, E. (1990). Maximum stability in dehydrated products. *Ciencia*, 41, 229-236.
- Bertuzzi, M. A., Vidaurre, E. C., Armada, M., and Gottifredi, J. C. (2007). Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of food engineering*, 80(3), 972-978.
- Blahovec, J., and Yanniotis, S. (2009). Modified classification of sorption isotherms. *Journal of Food Engineering*, 91(1), 72-77.
- Bico, S.L.S., Raposo, M.F.J., Morais, R.M.S.C. y Morais, A.M.M.B. (2009). Combined effects of chemical dip and/or carrageenan coating and/or controlled atmosphere on quality of fresh-cut banana. *Food Control*, 20:508-514.
- Bonilla E., Azuara E., Beristain C. I., Vernon-Carter E. J. (2010). Predicting suitable storage conditions for spray-dried microcapsules formed with different biopolymer matrices. *Food Hydrocolloids* 24: 633-640.

- Bourne, M. (1986). Effect of water activity on texture profile parameters of apple flesh. *Journal Texture Studies*, 17: 331-340.
- Bourtoom, T. (2009). Edible protein films: Properties enhancement. *International Food Research Journal*, 16 (1); 1-9.
- Breda, C. A., Sanjinez-Argandoña, E.J., y Correia, C. de A.C. . (2012). Shelf life of powdered Campomanesia adamantium pulp in controlled environments. *Food Chemistry*, 135, 2960–2964.
- Brunauer, S. (1945). Physical adsorption. The adsorption of gases and vapors. 1, 226.
- Campos, C. A., Gerschenson, L. N. y Flores S. K. (2011). Development of edible films and coatings with antimicrobial activity. *Food Bioprocess Technol.* 4: 849-875.
- Cárdenas Freire, M. A. (2018). Extracción de almidón a partir de residuos de banano (Musa paradisiaca) para la elaboración de un biopolímero (Bachelor's thesis).
- Chenlo F., Chaguri L., Moreira R. y Santos F. (2005). Isotermas de Desorción de Pimientos de Padrón (Capsicum annum L var. Longum). *Ciencia y Tecnología Alimentaria*, 5 (001): 18-24.
- Chirife. J and Iglesias, H. A. (1978). Equations for Fitting Water Sorption Isotherm of Foods Part I . *A Review, Journal of Food Technology, Vol. 13(No.1)*.
- Cho, S. Y. and Rhee, C. . (2004). Mechanical properties and wáter vapor permeability of edible films made from fractionated soy proteins with ultrafiltration. *Lebensmittel Wissenschaft and Technologie.*, 37, 833-839.
- Condés, M. C., Añón, M. C. y Mauri, A. N. (2013). Amaranth protein films from thermally treated proteins. *Journal of Food Engineering*, 119(3), 573-579.
- De Ancos, Begoña; González--Peña, Diana; Colina--Coca, Clara; Sánchez--Moreno, Concepción. (2015). Uso de películas / recubrimientos comestibles en los productos de IV y V gama. *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha, Vol. 16(1)*, pp. 8-17.
- De la Cruz, G. V., Torres, J. A., and Martín-Polo, M. O. (2001). Temperature effect on the moisture sorption isotherms for methylcellulose and ethylcellulose films. *Journal of Food Engineering*, 48(1), 91-94.
- Del-Valle, V.; Hernández-Muñoz, P.; Guarda, A.; Galotto, M. (2005). Development of a cactus-mucilage edible coating (Opuntia ficus indica) and its application to extend strawberry (Fragaria ananassa) shelf-life". Obtenido de ISSN: 0308-8146. DOI: 10.1016/j.foodchem.2004.07.002 91(4).
- Díaz, R. G. (1992). Actividad del agua de los alimentos. Métodos de determinación. *Alimentaria*, 77.
- Díaz-Ramírez, M. (2018). Películas comestibles elaboradas con pectina de cáscara de piña (Ananas comosus L.). *AgroP*, 11(11).

- Diosady, L.L., Rizvi, S.S.H., Cai, W., y Jagdeo, D.J. (1996). Moisture sorption isotherms of canola meals, and applications to packing. *Journal Food Science*, 61, 204-208.
- Dutta, P., Tripathi, S., and Dutta, J. (2009). Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chem*, 114, 1173.
- Echeverría, I., Eisenberg, P. y Mauri, A. N. (2014). Nanocomposites films based on soy proteins and montmorillonite processed by casting. *Journal of Membrane Science*, 449, 15-26.
- Eum, H; Hwang, D; Lee, S; Zude, M; Linke, M. (2009). Influence of edible coating on quality of plum (*Prunus salicina* Lindl. Cv. Sapphire). *European Food Research and Technology*, 229 (3), 427-434.
- Fabra, M. J. (2012). Barrier properties of sodium caseinate films as affected by lipid composition and moisture content. *Journal of food engineering*, 109:372-379.
- Fabra, M. J; Talens, T; Gavara, R; Chiralt, A. (2012). Barrier properties of sodium caseinate films as affected by lipid composition and moisture content. *Journal of Food Engineering.*, 109:372-379.
- Falguera , V; Quintero. , P; Jiménez,, A; Muñoz,, J. A. (2011). Edible films and coatings: Structures, active function and trends in their use. *Trends in Food Science and Technology*, 22:292-303.
- Fennema, O. (2000). En *Química de los Alimentos* (Segunda edicion ed.). España: Acribia.
- Fernández , N.M; Echeverría, D. C; Mosquera , S. A; Paz, S.P. (2017). Estado actual del uso de recubrimientos comestibles en frutas y hortalizas. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*. doi:http://dx.doi.org/10.18684/BSAA(15)134-141.
- Furmaniak, S., Terzyk, A. P., and Gauden, P. A. (2007). The general mechanism of water sorption on foodstuffs—Importance of the multitemperature fitting of data and the hierarchy of models. *Journal of Food Engineering*, 82(4), 528-535.
- González, A., Olgún, N., Loayza, E y Severich, E. (2014). Almidón nativo y modificado. Obtención, cuantificación, mdificación y usos. *Universidad autónoma Gabriel Rene Moreno*. doi:http://www.dui.uagrm.edu.bo/Info rmacion/InvestigacionesCHI/6-chi-2014.
- González–Aguilar, G., Monroy–García, I., Goycoolea–Valencia, F., Díaz–Cinco, M., y Ayala–Zavala. (2005). Cubiertas comestibles de quitosano. Una alternativa para prevenir el deterioro microbiano y conservar la calidad de papaya fresca cortada. *Simposium nuecas tecnologias de conservacion y envasado de frutas y hortalizas. Vegetales frescos cortados.*, 1:121-133.
- Guerreiro, A. C., Gago, C. M., Faleiro, M. L., Miguel, M. G., and Antunes, M. D. (2017). The effect of edible coatings on the nutritional quality of "Bravo de Esmolfe" fresh-cut apple through shelf-life. *WTFood Science and Technology*, 75, 210-219.

- Guilbert, S., Gontard, N., and Gorris, L. G. M. (1996). Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensmittel Wissenschaft und Technology*, 29, 10 – 17.
- Gutiérrez Cruz R., Barragán Alvarado A., Totosa A. (2016). Efecto del tipo de carragenina sobre las propiedades de películas comestibles de caseinato de sodio. *Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 740-745.
- Hamzah, H. M., Osman, A., Tan, C. P. y Mohamad Ghazali, F. (2013). Carrageenan as an alternative coating for papaya (*Carica papaya* L. cv. Eksotika). *Postharvest Biology and Technology*, 75, 142-146.
- Handscomb, C. S., and Kraft, M. (2010). Simulating the structural evolution of droplets following shell formation. *Chemical Engineering Science*, 65(2), 713-725.
- Han, J. H. (2014). *Chapter 9. Edible Films and Coatings: A Review. Innovations in Food Packaging*. Pepsico Inc., Plano, Texas, USA: Elsevier Ltd. All rights reserved. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-394601-0.00009-6>.
- Hernández V.I. (2010). Efectos de un recubrimiento de quitosano sobre la calidad poscosecha de limón persa (*Citrus latifolia* Tanaka). *Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Tamaulipas*, pp.81.
- Hernández-Izquierdo, V. M., and Krochta, J. M. (2008). Thermoplastic processing of proteins for film formation—a review. *Journal of food science*, 73(2), R30-R39.
- Hill, T. (1950). Statistical mechanics of adsorption. IX. Adsorption thermodynamics and solution thermodynamics. *Journal of Chemical Physics*, 18, 246-256. .
- Hill, T.L., Emmett P.H., y Joyner, L.G. (1951). Calculation of thermodynamic functions of adsorbed molecules from adsorption isotherm measurements: nitrogen on graphon. *Journal American Chemical Society*, 73, 5102-5107.
- Jamshidi, A., Hamzah, M. O., and You, Z. (2013). Performance of warm mix asphalt containing Sasobit®: State-of-the-art. *Construction and Building Materials*, 38, 530-553.
- Jiménez-Avalos, H. A., Ramos-Ramírez, E. G., and Salazar-Montoya, J. A. (2005). Viscoelastic characterization of gum arabic and maize starch mixture using the Maxwell model. *Carbohydrate Polymers*, 62(1), 11-18.
- Kaláb M., Allan W. P. y Miller, S.S. (1995). Microscopy and other image techniques in food structure analysis. *Trends Food Science and Technology*, 6: 177-186.
- Kato, A (1996) Preparation and functional properties of protein-polysaccharide conjugates. Marcel Dekker Inc, New York.
- Kerdpiroon S. y Devahastin S. . (2007). Fractal Characterization of Some Physical Properties of a Food Product under Various Drying Conditions. *Drying Technology*, 25: 135-146.

- Kaymak-Ertekin, F., and Gedik, A. (2004). Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *LWT-Food Science and Technology*, 37(4), 429-438.
- Khan, T., Park, J. K. y Kwon, J. H. (2007). Functional biopolymers produced by biochemical technology considering applications in food engineering. *Korean Journal of chemical Engineering*, 24 (5): 816-826.
- Krochta. (2002). *Proteins as raw materials for films and coatings: Definitions, current status, and opportunities*. In *Protein-based films and coatings*. Boca Raton FL: Ed. A Gennadios.
- Kumar A. Nidhi, Prasad N, Kumar S. (2015). Nutritional and antinutritional attributes of faba bean (*Vicia faba L.*) germplasms growing in Bihar, India. *Physiol Mol Biol Plants*, 21(1): 159–162.
- Labuza T. P., Kaanane A. y Chen, J. Y. (1985). Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. *Journal of Food Science*, 50: 385–391.
- Labuza, T.P. (1980). The Effect of water activity on Reaction Kinetics of Food Deterioration. *Food Technology*, 34(4), 36-41.
- León-Leyva, I. L. Camacho-Hernández, J. J. Zazueta-Morales, A. Calderón-Castro, P. R. Fitch-Vargas, N. (2018). Desarrollo y Caracterización de Películas Comestibles Elaboradas a Partir de Almidón Acetilado por Extrusión y Gelatina. *Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 714-720.
- Lomauro, G.J., Bakshi, A.S., y Labuza, T.P. (1995). Evaluation of food moisture sorption isotherms equations. Part I: Fruit, vegetables and meat products. *Lebensmittel Wissenschaft und*
- Maldonado-Taipe, N. y Valencia-Chamorro, S. (2016). Desarrollo de un recubrimiento comestible a base de carragenina para piña de IV gama. *Revista Agronomía Colombiana*, En prensa.
- Mariniello, L; Di Pierro, P., Esposito, C., Sorrentino, A., Masi, P., and Porta, R. (2003). Preparation and mechanical properties of edible pectin- soy flour films obtained in the absence or presence of transglutaminasa. *Journal of Biotechnology*, 191-198.
- Martinelli, L., Gabas, A.L., y Telis-Romero, J. (2007). Thermodynamic and Quality Properties of Lemon Juice Powder as Affected by Maltodextrin and Arabic Gum. *Drying Technology*, 25, 2035–2045.
- Mauri, A.N.; Añon, M.C. (2011). "Proteínas como envases alimentarios". En "Películas y Recubrimientos Comestibles: Propiedades y aplicaciones en alimentos". editado por Olivas, G.I., Soliva-Fortuni, R., Martín-Belloso, O. y González-Aguilar, G.. Editorial.
- McHugh, T. H y Krochta, M. J. (1994). Permeability properties of edible films. En J. M Krochta, E. A. Baldwin y M. N. Carriedo (eds) *Edible coatings and films to improve food quality*. Pennsylvania, USA: Primera edición.

- McLaughlin, C. P. y Magee, T. R. A. (1998). The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. *Journal of Food Engineering*, 35: 267–280.
- Miranda, P; Cárdenas, G; López, D; Lara-Sagholn, A. (2003). Comportamiento de las películas de Quitosan compuesto en un modelo de almacenamiento de Aguacate. *Facultad de Estudios Superiores, Universidad Nacional Autónoma de México.*, 61, 953 – 961. 51, 60-74.
- Montalvo, C., López-Malo, A. y Palou, E. (2012). Películas comestibles de proteína: características, propiedades y aplicaciones. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 6 (2): 32-46.
- Montano A.A. (2013). Modificación física del almidón de maíz a escala nanométrica para su uso en la industria alimentaria. *Tesis de Maestría. Universidad Veracruzana*, pp.140.
- Mordecay, L. (1994). *Obtención de productos proteicos a partir de semillas de haba*. Colombia, Bogota: Tesis de maestría. Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia.
- Moyano, P. C. and Zúñiga, R. N., 2004. Enthalpy-entropy compensation for browning of potato strips during deepfat frying. *Journal of Food Engineering*, Volumen 63, pp. 57-62.
- Muñoz, L.A., Aguilera, J.M., Rodríguez-Turienzo, L., Cobos, A. y Díaz, O. (2012). Characterization and microstructure of films made from mucilage of *Salvia hispanica* and whey protein concentrate. *Journal Food Engineering*, 111 (3), 511-518.
- Muñoz, M. B., Díaz, R. S., Beristain, C.I. (2005). Efecto de la temperatura y humedad en la estabilidad y permeabilidad al vapor de agua de películas emulsificadas de goma de mezquite y maltodextrina. *Universidad veracruzana. Instituto de Ciencias Básicas: Maestría en ciencias alimentarias*.
- Murillo-Martínez, M. M., Tello-Solís, S. R., García-Sánchez, M. A. y Ponce-Alquicira. (2013). Antimicrobial Activity and Hydrophobicity of Edible Whey Protein Isolate Films Formulated with Nisin and/or Glucose Oxidase. *Journal of Food Science. Food Micro*.
- Nunes, R.V., y Rotstein, E. (1991). Thermodynamics of the waterfoodstuff equilibrium. *Drying Technology*, 9, 113–117.
- Nussinovitch, A. (2013). 13 biopolymer films and composite coatings. In *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: Properties, processing and applications*. MA, USA: Ebnesajjad, S editorial.
- Ofuya, Z. M. y Akhidue, V. (2005). The role of pulses in human nutrition: A review. *Journal of Apply Science and Environmental Management*, 9, 99-104.

- Ogale, A. A., Cunningham, P., Dawson, P. L. y Acton, J. C (2000). Viscoelastic, thermal, and microstructural characterization of soy protein isolate films. *Journal of Food Science*, 65(4): 672-679.
- Olivas, G. y.-C. (2009). Edible coatings for fresh-cut fruits. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 45:657-670.
- Olvera, J. S. (2001). Claridades Agropecuarias.
- Othmer, D. F., 1940. Correlating Vapour Pressure and Latent Heat Data. Ing. *Engineering Chem.*, Volumen 32, pp. 841-856.
- Otegui, I., Fernández-Quintela, A., De Diego, A., Cid, C., Macarulla, M. T. y Partearroyo, M. A. (1997). Properties of spray-dried and freeze-dried faba bean protein concentrates. *International Journal of Food Science and Technology*, 32, 439-443.
- Parra, D. F.; Tadini, C. C.; Ponce, P. and Lugao, A. B. (2004). Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*, 58, 475-481.
- Pascual-Pineda, L. A., Alamilla-Beltrán, L., Gutiérrez-López, G. F., Azuara, E., and Flores-Andrade, E. (2017). Predicción de condiciones de almacenamiento de alimentos deshidratados a partir de una isoterma de adsorción de vapor de agua. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 16(1).
- Pascual-Pineda, L.A., Flores-Andrade, E., Guevara, C.I.B., Alamilla-Beltrán, L., Chanona-Pérez, J.J., Azuara-Nieto, E., y Gutiérrez-López, G.F. (2010). Nanostructures and Minimum Integral Entropy as Related to Food Stability. In: Reid, D., Sajjaanantakul, T., Lillford, P. J., Charoenrein, S. (Ed). *Water properties in food, health, pharmaceutical and biological systems: ISOPOW 10*. 681-689.
- Pastor, C.; Sánchez González, L.; Marcilla, A.; Chiralt, A.; Cháfer, M.; Gonzalez Marínez, C. (2010). Physical and antifungal properties of hydroxypropyl-methylcellulose based films containing propolis as affected by moisture content. *Postharvest biology and technology*, 82(4): 1174-1183.
- Pavón-Vargas, D. y Valencia-Chamorro, S. (2016). Efecto de recubrimientos comestibles compuestos a base de goma tara en la calidad poscosecha de frutilla (*Fragaria ananassa*). *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha*, 1(1), 65-70.
- Pavón-Vargas, D. y Valencia-Chamorro, S. (2016). Efecto de recubrimientos comestibles compuestos a base de goma tara en la calidad poscosecha de frutilla (*Fragaria ananassa*). *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha*, 1(1), 65-70.
- Pérez-Alonso C., Beristain C. I., Lobato-Calleros C., Rodríguez-Huezo M.E., Vernon-Carter E. J. (2006). Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *Journal of Food Engineering*, 77: 753-760.
- Pérez-Alonso C., Beristain C. I., Lobato-Calleros C., Rodríguez-Huezo M. E. and Vernon-Carter E. J. (2005). Thermodynamic análisis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *Journal of Food Engineering*. Disponible en línea en: HYPERLINK "http://www.sciencedirect.com" <http://www.sciencedirect.com> .

- Peréz–Gago, M. y otros cuatro autores. (2005). Effect of whey protein–and hydroxypropyl methylcellulose–based edible composite coating on color change of fresh–cut apples. *Postharvest Biology and Technology*, 36:77– 85.
- Peréz, M. F. (2019). Efecto de la concentración de aceite esencial de canela (*Cinnamomum verum*) en una cobertura comestible a base de aloe vera (*Aloe barbadensis*) y gelatina y tiempo de almacenamiento sobre las características fisicoquímicas, recuento de mohos y levaduras, y aceptabilidad general de arándanos (*Vaccinium corymbosum*) cv. *Biloxi*.
- Plackett, D. (2011). Biopolymers – New Materials for Sustainable Films and Coatings. *John Wiley y Sons*, 243-254.
- Porto, S. (2003). *Caragenina: Introduccion*. . Obtenido de Agargel: <http://www.agargel.com.br/carragenina-tec.html>
- Quintero, C.J. P; Pascual, F. V; Muñoz, H. A. J. (2010). Películas y recubrimientos comestibles: importancia y tendencias recientes en la cadena hortofrutícola. *Revista Tumbaga*, 5, 93-118.
- Ratti C., Araya-Farias M., Mendez-Lagunas L. y Makhoulouf J. (2007). Drying of Garlic (*Allium sativum*) and its Effect on Allicin Retention. *Drying Technology*, 25: 349-356.
- Ramírez- Miranda, M., Cruz, M. T., Viscarra- Mendoza, M. G. y Anaya- Sosa, I. (2014). Determinación de las isoterms de sorción y las propiedades termodinámicas de harina de maíz nixtamalizada. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 13(1): 165-178.
- Regalado, C., Pérez-Pérez, C., Lara-Cortés, E. y García-Almendarez, B. (2006). Whey protein based edible food packaging films and coatings. En R. G. Guevara-González e I. Torres-Pacheco (Eds). *Advances in Agricultural and Food Biotechnology*. Research Signpost, Kerala, India. Pp 237-261.
- Ribeiro, C.; Vicente, A.; Teixeira, J.; Miranda, C. (2007). Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. *Postharvest Biology and Technology*, (44): 7. Doi:10.1016/j.postharvbio.2006.11.015
- Rizvi. (1986). Thermodynamic properties of foods in dehydration: Engineering properties of foods. Inc., E.U.A.: Marcel Dekker.
- Rizvi, S.S.H., y Benado, A.L. . (1984). Thermodynamic properties of dehydrated foods. *Food Technology*, 38, 83–92. .
- Rockland L.B. y Beuchat L.R. (1987). Water Activity: Theory and applications to Food. *Institute of Food Technologists*.
- Rojas-Grau, M.A.; Soliva-Fortuny, R.; Martín-Belloso, O. (2009). Edible coatings to incorporate active ingredients to freshcut fruits. *Trends in Food Science and Technology*, 438 – 447, 2009.
- Rooney M.L. (Ed.). 1995. Active food packaging. Ed. Springer-Sciencet Business Media, Australia. 255 p.

- Rosenberg M. Y Young S. L. (1993). Whey Protein as microencapsulating agents, Microencapsulation of anhydrous milkfat-Structure evaluation. *Food Structure*, 12: 31-41.
- Rozo A. P, Bermudez A. S. (2003). *Preparación de películas para alimentos a partir de concentrados proteicos de haba (vicia faba)* (Vols. Rev. colomb. quim., Volumen 32, Número 1). ISSN electrónico . ISSN impreso 0120-2804. Obtenido de <https://revistas.unal.edu.co/index.php/rcolquim/article/view/18051>.
- Sánchez-Sáenz, E. O., Pérez-Alonso, C., Cruz-Olivares, J., Román-Guerrero, A., BáezGonzález, J. G. and Rodríguez-Huezo, M. E., 2011. Establishing the most suitable storage conditions for microencapsulated allspice essential oil entrapped in blended biopolymers matrices. *Drying Technology*, Volumen 29(8), pp. 863-872.
- Shojaee-Aliabadi, S., Hosseini, H., Mohammadifar, M. A., Mohammadi, A., Ghasemlou, M., Hosseini, S. M. y Khaksar, R. (2014). Characterization of κ -carrageenan films incorporated plant essential oils with improved antimicrobial activity. *Carbohydrate Polymers*, 101, 582.
- Sohail, S. S., Wang, B., Biswas, M. A y Oh, J.H (2006). Physical, morphological, and barrier properties of edible casein films with wax applications. *Journal of Food Science*, 71(4): 255-259.
- Solano-Doblado, L. G., Alamilla-Beltrán, L., and Jiménez-Martínez, C. (2019). Películas y recubrimientos comestibles funcionalizados. *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 21(S2), 30-42.
- Souza, B. W. S; Cerqueira, M. A; Teixeira, J. A.; Vicente, A. A. (2010). Food Engineering Reviews. *Food Engineering*, 2 (4), 244-255.
- Sun Q, Xiong CSL (2014) Functional and pasting properties of pea starch and peanut protein isolate blends. *Carbohydrate Polym* 101:1134–1139.
- Tapia- Blacido, D., Sorbal, P.J. and Menegalli, F. C. (2005). Development and characterization of biofilms based on amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). *Journal of Food Engineering*, 67, 215-223.
- Teixido, A. (2015). Uso de Nanoemulsiones enriquecidas en betacaroteno y vitamina E como recubrimientos comestibles: Estudio de la bioaccesibilidad de sustancias activas. *Tesis profesional, Facultad de Medicina Universitat de Lleida*, 250-08.
- Tharanathan, R. N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in food Science anf technology*, 14, 71-78.
- Tomás, S. A.; Cruz- Orea, A.; Stolik, S.; R., Pedroza- Islas; Villagómez- Zavala, D. L. and Gómez-Corona, C. (2004). Determination of the thermal diffusivity of edible films. *International Journal of Thermophysics*, 25, 611-620.
- Turhan, K. N. and Sahbaz, F. (2004). Water vapor permeability, tensile properties and solubility og methylcellulose- based edible films. *ournal of Food Engineering.*, 61, 459-466.

- Tsami E. 1991. Net Isotheric Heat of Sorption in Dried Fruit. *Journal of Food Engineering* 14: 327-335.
- Van soest, J. (1996). Bioplastic. . *Ind. Crops and Prod*, 11-22.
- Vargas, M., Pastor, C., Chiralt, A., McClements, D.J. y González-Martínez, C. (2008). Recent advances in edible coatings for fresh and minimally processed fruits. . *Crit Rev Food Sci Nutr*, 48, 496-511.
- Vázquez-Luna, A., Santiago, M., Rivadeneyra-Domínguez, E., & Díaz-Sobac, R. (2019). Películas comestibles a base de almidón nanoestructurado como material de barrera a la humedad. *CienciaUAT*, 13(2), 158-170.
- Vazquez G., Chenlo F., Moreira R. y Costayas A. (1999). The Dehydration of Garlic: 1. Desorption Isotherms and modelling of drying kinetics. *Drying Technology*. 17(6): 1095-1108.
- Velázquez-Gutiérrez, S. K., Figueira, A. C., Rodríguez-Huezo, M. E., Román-Guerrero, A., Carrillo-Navas, H., and Pérez-Alonso, C. (2015). Sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition temperature of mucilage extracted from chia seeds (*Salvia hispanica* L.) . *Carbohydrate polymers*, 121, 411-419.
- Viades, J. T. (2013). Fenomenos de superficie: adsorción. . En *Fisicoquímica de los alimentos*. (pág. 514).
- Villaman, M. C., Tapia, C. V., Abugoch, L. E. (2007). Elaboracion y caracterización de films comestibles basadas en mezclas entre proteínas de quínoa y quitosano. *Universidad de Chile, Facultad de ciencias químicas y farmacéuticas*.
- Von Elbe, J.H. (1987). Influence of water activity on pigments stability in food products in Water activity: Theory and aplicaciones food. *Marcel Dekker*.
- Vulliou, M., Márquez, C. A., and De Michelis, A. . (2006). Equilibrium sorption isotherms and isotheric heat of rose hip fruits (*Rosa eglanteria*). *International Journal of Food Properties*, 9(4), 823-833.
- Wan, V. C., Kim, M. S. y Lee, S (2005). Water vapor permeability and mechanical propierties of soy protein films composed of different plasticizer combinations. *Journal of Food Science*, 70(6): 387-391.
- Wolf W., Spiess, W.E.L y Jung, G. (1985). Sorption Isotherms and water activity of food material. *Institute of Food Technologists and the International Union of Food Science and Technology*.
- Zavala , M. A; Casyañeda , J. C. R; Rivera, M. A; De la Fuente , S. (2017). *Evaluación de propiedades mecánicas y permeabilidad al vapor de agua de películas de quitosano. Universidad de Guanajuato. Guanajuato, Gto: Jóvenes en la ciencia, vol 3, núm. 2.*

8. ANEXOS

9.1 Anexo A: Isotermas de adsorción de las películas comestibles proteína-polisacárido.

Tabla A.1. Valores de Isotermas de adsorción experimentales de películas proteína de haba-carragenina a 25, 35 y 40°C.

T (°C)	a _w (exp)	M (exp)	T (°C)	a _w (exp)	M (exp)	T (°C)	a _w (exp)	M (exp)
	0	0		0	0		0	0
	0.115	0.031		0.108	0.046		0.105	0.0523
	0.237	0.054		0.215	0.081		0.206	0.0791
	0.329	0.075		0.318	0.099		0.313	0.1042
25	0.443	0.114	35	0.436	0.146	40	0.433	0.1379
	0.536	0.141		0.515	0.1667		0.506	0.1641
	0.654	0.209		0.628	0.2176		0.614	0.218
	0.765	0.259		0.743	0.3021		0.734	0.325
	0.846	0.325		0.821	0.3842		0.806	0.452

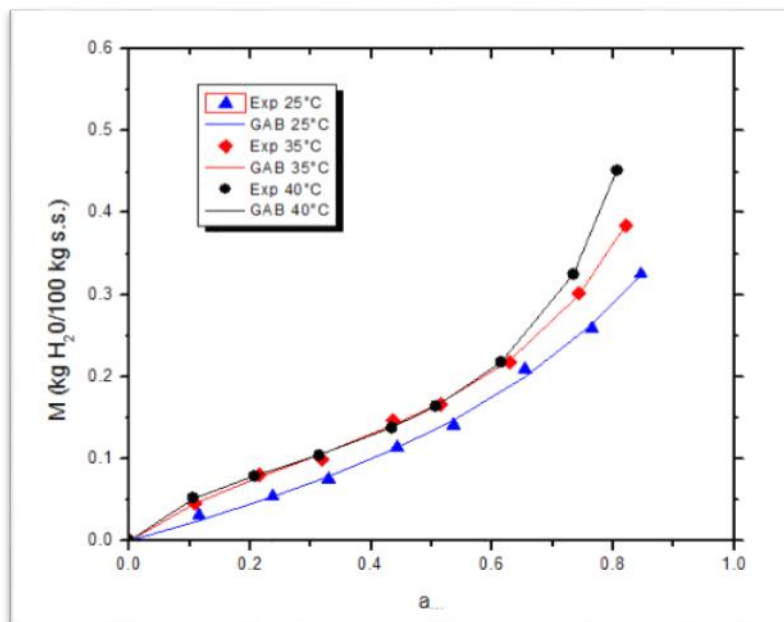


Figura A.1 Ajuste al modelo de GAB: Isotermas de adsorción de las películas comestibles Proteína de Haba-Carragenina.

9.2 Anexo B: Análisis termodinámico.

En esta sección se describe la metodología y los cálculos que se llevaron a cabo para determinar las propiedades termodinámicas diferenciales e integrales de las películas comestibles proteína- polisacárido.

Algoritmo de solución:

1. Se ajustaron los datos de las isotermas de adsorción de las películas comestibles proteína-polisacárido obtenidas a 25, 35 y 40 °C al modelo de la Ecuación de GAB con el paquete de programación Polymath (versión 5.1), el cual resuelve regresiones no-lineales. Los datos experimentales de las isotermas de adsorción, los parámetros ajustados y el porcentaje de error entre los valores experimentales y teóricos se presentan en las Tablas B.1 y B.2, respectivamente.
2. Se determinaron con ayuda de los parámetros de la ecuación de GAB los valores correspondientes de actividad acuosa (a_w) para cada isoterma en el rango de contenido de humedad (0- 1.0 kg H₂O/100 kg s.s.).

3. Se graficaron los datos de cada isoterma ($\ln a_w$ vs $1/T$) a un contenido de humedad constante y se ajustaron los valores a una línea recta dando una pendiente ($\Delta H_{dif}/R$) (ver Ec. 8). Posteriormente se obtuvieron los valores de entalpía diferencial que se muestran en la Tabla B.3.
4. Por medio de la Ec. 9 se calcularon los valores de la entropía diferencial para cada temperatura estudiada. Los resultados se presentan en las Tablas B.4, B.5 y B.6.
5. Para determinar las propiedades integrales, primero se obtuvieron los potenciales de superficie de cada isoterma de adsorción de acuerdo a la Ec. 10 (ver Tabla B.7) utilizando el paquete de programación Polymath (versión 5.1).
6. Se obtuvieron los datos de actividad acuosa correspondientes a cada temperatura de trabajo a un valor de potencial de superficie constante, para ello se resolvió la Ec. 11 mediante el método de Newton Raphson, utilizando el paquete de programación Polymath (versión 5.1) (ver Tabla B.8).
7. Se graficaron los datos de $\ln a_w$ vs $1/T$ a un potencial de superficie constante y se ajustaron los datos a una línea recta dando una pendiente igual a $\Delta H_{int}/R$ (ver ecuación 9). Posteriormente se obtuvieron los valores de entalpía integral que se muestran en la Tabla B.8.
8. Por medio de la Ec. 12 se calcularon los valores de la entropía integral para cada temperatura estudiada. Los resultados se presentan en las Tablas B.9, B.10 y B.11.
9. Finalmente se obtuvieron los valores de energía libre con la Ec. 7. Los valores de ΔG_{int} se presentan en las Tablas B.9, B.10 y B.11.

Tabla B.1. Datos de las isotermas de adsorción de las películas proteína de haba-carragenina y el ajuste a la ecuación GAB.

25 °C				35 °C				40 °C			
a_w (exp)	M (exp)	M (teórica)	% error	a_w (exp)	M (exp)	M (teórica)	% error	a_w (exp)	M (exp)	M (teórica)	% error
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.115	0.031	0.02462	0.205914834	0.108	0.046	0.04542	0.012552865	0.105	0.0523	0.0512145	0.02075489
0.237	0.054	0.05366	0.006371542	0.215	0.081	0.07767	0.041053999	0.206	0.0791	0.0788097	0.00366972
0.329	0.075	0.07831	0.044114935	0.318	0.099	0.10596	0.070315961	0.313	0.1042	0.1046837	0.0046424
0.443	0.114	0.11342	0.005067	0.436	0.146	0.14081	0.035531715	0.433	0.1379	0.1378502	0.00036127
0.536	0.141	0.14719	0.043930217	0.515	0.1667	0.16844	0.010427395	0.506	0.1641	0.1635921	0.00309498
0.654	0.209	0.19963	0.044846295	0.628	0.2176	0.21966	0.009459169	0.614	0.218	0.2171307	0.0039878
0.765	0.259	0.26363	0.017864527	0.743	0.3021	0.29910	0.009943836	0.734	0.325	0.324602	0.00122469
0.846	0.325	0.32414	0.002643405	0.821	0.3842	0.38532	0.002912067	0.806	0.452	0.4518049	0.00043165
			4.119475055				2.135522288				0.47709241

Tabla B.2. Parámetros de ajuste de la Ecuación de GAB para las isotermas de adsorción de películas proteína de haba-carragenina.

T (°C)	Mo	C	k	r^2	varianza
25	0.1951152	1.5100270	0.6956812	0.9979249	1.5100270
35	0.1106835	5.5453600	0.8899556	0.9991491	0.0000174
40	0.0895038	8.9314550	1.0013170	0.9999833	0.0000004516

Tabla B.3. Datos de entalpía diferencial de las películas proteína de haba-carragenina.

En la columna ($\Delta H_{\text{dif}}/R$) se encuentran los valores de la pendiente obtenidos de los ajustes ($1/T$) vs $\ln a_w$, es decir, $m = -\Delta H_{\text{dif}}/R$

Donde $R = 8.314 \times 10^{-3}$ kJ/mol

M (kg H₂O/100 kg s.s.)	$\Delta H_{\text{dif}}/R$	ΔH_{dif} (J/mol)	ΔH_{dif} (kJ/mol)
1	-3320.664	-27608.003	-27.608
2	-2924.361	-24313.135	-24.313
3	-2572.189	-21385.180	-21.385
4	-2262.395	-18809.550	-18.810
5	-1992.457	-16565.288	-16.565
6	-1759.172	-14625.753	-14.626
7	-1558.857	-12960.336	-12.960
8	-1387.640	-11536.842	-11.537
9	-1241.696	-10323.458	-10.323
10	-1117.435	-9290.356	-9.290
11	-1011.616	-8410.578	-8.411
12	-921.391	-7660.446	-7.660
13	-844.307	-7019.569	-7.020
14	-778.283	-6470.648	-6.471
15	-721.570	-5999.134	-5.999
16	-672.702	-5592.847	-5.593
17	-630.462	-5241.661	-5.242
18	-593.832	-4937.121	-4.937
19	-561.968	-4672.201	-4.672

20	-534.163	-4441.035	-4.441
21	-509.830	-4238.728	-4.239
22	-488.475	-4061.182	-4.061
23	-469.682	-3904.936	-3.905
24	-453.103	-3767.097	-3.767
25	-438.442	-3645.206	-3.645
26	-425.448	-3537.174	-3.537
27	-413.908	-3441.231	-3.441
28	-403.639	-3355.858	-3.356
29	-394.486	-3279.759	-3.280
30	-386.315	-3211.819	-3.212

Tabla B.4. Datos de entropía diferencial de las películas proteína de haba- carragenina a 25°C.

Donde $R = 8.314 \times 10^{-3}$ kJ/mol

M (kg H₂O/100 kg s.s.)	T (°C)	T (K)	ΔH_{dif} (J/mol)	In a_w	ΔS_{dif} (J/mol K)	ΔS_{dif} (kJ/mol K)
1	25	293.15	-27608.00329	-2.985566124	-69.35505693	-0.069355057
2	25	293.15	-24313.13493	-2.277104498	-64.00567643	-0.064005676
3	25	293.15	-21385.17991	-1.861466524	-57.47338325	-0.057473383
4	25	293.15	-18809.54992	-1.568867149	-51.12000638	-0.051120006
5	25	293.15	-16565.28842	-1.345934681	-45.31779065	-0.045317791
6	25	293.15	-14625.75312	-1.1686166	-40.17582591	-0.040175826
7	25	293.15	-12960.33613	-1.023772384	-35.69895208	-0.035698952
8	25	293.15	-11536.84209	-0.903278756	-31.84488061	-0.031844881
9	25	293.15	-10323.45786	-0.801668241	-28.55054634	-0.028550546
10	25	293.15	-9290.35582	-0.715041318	-25.74662123	-0.025746621
11	25	293.15	-8410.578159	-0.64050236	-23.3652204	-0.02336522
12	25	293.15	-7660.445526	-0.575840525	-21.34394926	-0.021343949
13	25	293.15	-7019.569071	-0.519334724	-19.62756603	-0.019627566

14	25	293.15	-6470.648259	-0.469624661	-18.16836424	-0.018168364
15	25	293.15	-5999.134108	-0.425622867	-16.92575527	-0.016925755
16	25	293.15	-5592.847417	-0.386451174	-15.86549425	-0.015865494
17	25	293.15	-5241.661085	-0.35139505	-14.958976	-0.014958976
18	25	293.15	-4937.120561	-0.319867442	-14.18224092	-0.014182241
19	25	293.15	-4672.201459	-0.291383849	-13.5153554	-0.013515355
20	25	293.15	-4441.034646	-0.265540744	-12.94165344	-0.012941653
21	25	293.15	-4238.727652	-0.242000608	-12.44725187	-0.012447252
22	25	293.15	-4061.181853	-0.220478979	-12.0205344	-0.012020534
23	25	293.15	-3904.936122	-0.200734764	-11.65169879	-0.011651699
24	25	293.15	-3767.097088	-0.182563066	-11.33257861	-0.011332579
25	25	293.15	-3645.205972	-0.16578815	-11.05624749	-0.011056247
26	25	293.15	-3537.174052	-0.150258863	-10.81683702	-0.010816837
27	25	293.15	-3441.231069	-0.135844695	-10.60939351	-0.010609394
28	25	293.15	-3355.857893	-0.122432302	-10.42967722	-0.010429677
29	25	293.15	-3279.758577	-0.109922796	-10.27408952	-0.01027409
30	25	293.15	-3211.818798	-0.098229888	-10.13954662	-0.010139547

Tabla B.5. Datos de entropía diferencial de las películas proteína de haba- carragenina a 35°C.

Donde $R = 8.314 \times 10^{-3}$ kJ/mol

M (kg H ₂ O/100 kg s.s.)	T (°C)	T (K)	ΔH_{dif} (J/mol)	ln a_w	ΔS_{dif} (J/mol K)	ΔS_{dif} (kJ/mol K)
1	35	303.15	-27608.00329	-2.55602034	-69.81968493	-0.069819685
2	35	303.15	-24313.13493	-1.899788877	-64.40682091	-0.064406821
3	35	303.15	-21385.17991	-1.532276428	-57.80388291	-0.057803883
4	35	303.15	-18809.54992	-1.283142282	-51.37896123	-0.051378961
5	35	303.15	-16565.28842	-1.098776502	-45.50863962	-0.04550864
6	35	303.15	-14625.75312	-0.955171643	-40.30463113	-0.040304631
7	35	303.15	-12960.33613	-0.8394503	-35.77303229	-0.035773032
8	35	303.15	-11536.84209	-0.743889469	-31.8718495	-0.03187185
9	35	303.15	-10323.45786	-0.663492849	-28.53768007	-0.02853768
10	35	303.15	-9290.35582	-0.59484548	-25.70052369	-0.025700524

11	35	303.15	-8410.578159	-0.535514399	-23.29168235	-0.023291682
12	35	303.15	-7660.445526	-0.483710095	-21.24792306	-0.021247923
13	35	303.15	-7019.569071	-0.438081331	-19.51322335	-0.019513223
14	35	303.15	-6470.648259	-0.397586079	-18.03917743	-0.018039177
15	35	303.15	-5999.134108	-0.361406405	-16.78459292	-0.016784593
16	35	303.15	-5592.847417	-0.328890114	-15.71471667	-0.015714717
17	35	303.15	-5241.661085	-0.299510689	-14.8005199	-0.01480052
18	35	303.15	-4937.120561	-0.272838124	-14.01768869	-0.014017689
19	35	303.15	-4672.201459	-0.248517515	-13.34600239	-0.013346002
20	35	303.15	-4441.034646	-0.226253131	-12.7685592	-0.012768559
21	35	303.15	-4238.727652	-0.205796879	-12.271283	-0.012271283
22	35	303.15	-4061.181853	-0.18693892	-11.84239827	-0.011842398
23	35	303.15	-3904.936122	-0.169500538	-11.47197365	-0.011471974
24	35	303.15	-3767.097088	-0.153328468	-11.15173904	-0.011151739
25	35	303.15	-3645.205972	-0.138290585	-10.87468213	-0.010874682
26	35	303.15	-3537.174052	-0.124272786	-10.63486154	-0.010634862
27	35	303.15	-3441.231069	-0.111175501	-10.42726554	-0.010427266
28	35	303.15	-3355.857893	-0.098911467	-10.24760848	-0.010247608
29	35	303.15	-3279.758577	-0.087404254	-10.09225086	-0.010092251
30	35	303.15	-3211.818798	-0.076586595	-9.958076127	-0.009958076

Tabla B.6. Datos de entropía diferencial de las películas proteína de haba- carragenina a 40°C.

Donde $R = 8.314 \times 10^{-3}$ kJ/mol

M (kg H ₂ O/100 kg s.s.)	T (°C)	T (K)	ΔH_{dif} (J/mol)	ln a_w	ΔS_{dif} (J/mol K)	ΔS_{dif} (kJ/mol K)
1	40	313.15	-27608.00329	-2.26335188	-69.34472555	-0.069344726
2	40	313.15	-24313.13493	-1.641061199	-63.99675666	-0.063996757
3	40	313.15	-21385.17991	-1.301960198	-57.46603432	-0.057466034
4	40	313.15	-18809.54992	-1.07666285	-51.11424831	-0.051114248
5	40	313.15	-16565.28842	-0.912358224	-45.31354697	-0.045313547
6	40	313.15	-14625.75312	-0.785698968	-40.17296182	-0.040172962
7	40	313.15	-12960.33613	-0.68434999	-35.69730485	-0.035697305

8	40	313.15	-11536.84209	-0.601032464	-31.84428094	-0.031844281
9	40	313.15	-10323.45786	-0.5311111668	-28.55083243	-0.028550832
10	40	313.15	-9290.35582	-0.471467901	-25.74764624	-0.025747646
11	40	313.15	-8410.578159	-0.419909782	-23.36685557	-0.023366856
12	40	313.15	-7660.445526	-0.374844734	-21.34608448	-0.021346084
13	40	313.15	-7019.569071	-0.335083861	-19.63010854	-0.019630109
14	40	313.15	-6470.648259	-0.299718352	-18.17123681	-0.018171237
15	40	313.15	-5999.134108	-0.268040373	-16.92889413	-0.016928894
16	40	313.15	-5592.847417	-0.239489547	-15.86884692	-0.015868847
17	40	313.15	-5241.661085	-0.213615587	-14.9624994	-0.014962499
18	40	313.15	-4937.120561	-0.19005204	-14.18589987	-0.0141859
19	40	313.15	-4672.201459	-0.168497708	-13.5191211	-0.013519121
20	40	313.15	-4441.034646	-0.148702233	-12.94550233	-0.012945502
21	40	313.15	-4238.727652	-0.130455784	-12.45116468	-0.012451165
22	40	313.15	-4061.181853	-0.113580877	-12.0244954	-0.012024495
23	40	313.15	-3904.936122	-0.09792677	-11.65569512	-0.011655695
24	40	313.15	-3767.097088	-0.083364109	-11.33659973	-0.0113366
25	40	313.15	-3645.205972	-0.069781361	-11.06028475	-0.011060285
26	40	313.15	-3537.174052	-0.057081911	-10.8208834	-0.010820883
27	40	313.15	-3441.231069	-0.045181483	-10.61344328	-0.010613443
28	40	313.15	-3355.857893	-0.034006419	-10.43372566	-0.010433726
29	40	313.15	-3279.758577	-0.023491681	-10.27813285	-0.010278133
30	40	313.15	-3211.818798	-0.013580093	-10.14358176	-0.010143582

Tabla B.7. Datos del potencial de superficie de las películas proteína de haba-carragenina.

M (kg H ₂ O/100 kg s.s.)	T (°C)	T (K)	a _w	Θ	T (°C)	T (K)	a _w	Θ	T (°C)	T (K)	a _w	Θ
1	25	298.15	0.03021468	180.7935387	35	308.15	0.030876	119.1273695	40	313.15	0.0328837	92.84697084
2	25	298.15	0.06042937	359.4813035	35	308.15	0.061752	239.9204439	40	313.15	0.0657674	187.916743
3	25	298.15	0.09064405	536.4166023	35	308.15	0.092627	362.4844255	40	313.15	0.0986512	285.3220505
4	25	298.15	0.12085873	711.9335717	35	308.15	0.123503	486.9441459	40	313.15	0.1315349	385.1834874
5	25	298.15	0.15107342	886.3510832	35	308.15	0.154379	613.4209546	40	313.15	0.1644186	487.6321383
6	25	298.15	0.18128810	1059.976351	35	308.15	0.185255	742.0495747	40	313.15	0.1973023	592.809547
7	25	298.15	0.21150278	1233.108508	35	308.15	0.216130	872.9709849	40	313.15	0.2301861	700.8695953
8	25	298.15	0.24171747	1406.041709	35	308.15	0.247006	1006.350538	40	313.15	0.2630698	811.9784408
9	25	298.15	0.27193215	1579.067874	35	308.15	0.277882	1142.354174	40	313.15	0.2959535	926.3180548
10	25	298.15	0.30214683	1752.480023	35	308.15	0.308758	1281.16672	40	313.15	0.3288372	1044.087006
11	25	298.15	0.33236152	1926.575145	35	308.15	0.339633	1422.984931	40	313.15	0.3617210	1165.50287
12	25	298.15	0.36257620	2101.657054	35	308.15	0.370509	1568.038377	40	313.15	0.3946047	1290.803611
13	25	298.15	0.39279088	2278.04009	35	308.15	0.401385	1716.564089	40	313.15	0.4274884	1420.252431
14	25	298.15	0.42300557	2456.052396	35	308.15	0.432261	1868.828091	40	313.15	0.4603721	1554.139776
15	25	298.15	0.45322025	2636.039767	35	308.15	0.463136	2025.11909	40	313.15	0.4932559	1692.788066
16	25	298.15	0.48343493	2818.370328	35	308.15	0.494012	2185.773124	40	313.15	0.5261396	1836.554886
17	25	298.15	0.51364962	3003.439666	35	308.15	0.524888	2351.148015	40	313.15	0.5590233	1985.841069
18	25	298.15	0.54386430	3191.676072	35	308.15	0.555764	2521.64966	40	313.15	0.5919070	2141.095954

19	25	298.15	0.57407898	3383.548418	35	308.15	0.586639	2697.728203	40	313.15	0.6247907	2302.826092
20	25	298.15	0.60429367	3579.574589	35	308.15	0.617515	2879.910088	40	313.15	0.6576745	2471.605769
21	25	298.15	0.63450835	3780.330314	35	308.15	0.648391	3068.774391	40	313.15	0.6905582	2648.087683
22	25	298.15	0.66472303	3986.46377	35	308.15	0.679267	3264.988842	40	313.15	0.7234419	2833.021234
23	25	298.15	0.69493772	4198.709897	35	308.15	0.710142	3469.314787	40	313.15	0.7563256	3027.270277
24	25	298.15	0.72515240	4417.909777	35	308.15	0.741018	3682.653503	40	313.15	0.7892094	3231.838897
25	25	298.15	0.75536708	4645.037466	35	308.15	0.771894	3906.035752	40	313.15	0.8220931	3447.900184
26	25	298.15	0.78558177	4881.2313	35	308.15	0.802770	4140.681192	40	313.15	0.8549768	3676.842583
27	25	298.15	0.81579645	5127.837128	35	308.15	0.833645	4388.030732	40	313.15	0.8878605	3920.320779
28	25	298.15	0.84601113	5386.467643	35	308.15	0.864521	4649.839902	40	313.15	0.9207443	4180.331416
29	25	298.15	0.87622582	5659.079605	35	308.15	0.895397	4928.214908	40	313.15	0.9536280	4459.309862
30	25	298.15	0.90644050	5948.085344	35	308.15	0.926273	5225.760542	40	313.15	0.9865117	4760.276135

Tabla B.8. Datos de entalpia integral de las películas proteína de haba-carragenina.

Donde $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol}$

	T = 25 °C	T = 25 °C	T = 35 °C	T = 35 °C	T = 40 °C	T = 40 °C			
Θ	aw	ln aw	aw	ln aw	aw	ln aw	$\Delta H_{int}/R$	$\Delta H_{int} \text{ (J/mol)}$	$\Delta H_{int} \text{ (kJ/mol)}$
92	0.0189075	-3.968195231	0.0273855	-3.597741603	0.0380512	-3.268822658	-4207.049918	-34977.41302	-34.97741302
246	0.043264	-3.140434399	0.0654972	-2.725747885	0.0859081	-2.454477159	-4198.923013	-34909.84593	-34.90984593
400	0.0689719	-2.674056104	0.1028816	-2.274176467	0.1340953	-2.009204538	-4066.835038	-33811.6665	-33.8116665
554	0.0950808	-2.353028223	0.1403496	-1.963618826	0.1820188	-1.703645301	-3970.565801	-33011.28407	-33.01128407
708	0.1215552	-2.107386798	0.1777074	-1.727616901	0.2292107	-1.473113611	-3877.361161	-32236.38069	-32.23638069
862	0.1483535	-1.90815734	0.2147669	-1.538202025	0.2752716	-1.289997032	-3778.62577	-31415.49465	-31.41549465
1016	0.1754277	-1.740528287	0.2513549	-1.380889394	0.3198959	-1.139759649	-3672.445995	-30532.716	-30.532716
1170	0.2027243	-1.595908351	0.2873198	-1.247159398	0.362878	-1.013688589	-3559.360848	-29592.52609	-29.59252609
1324	0.2301852	-1.468871077	0.3225362	-1.131539901	0.4041053	-0.906079791	-3440.89697	-28607.61741	-28.60761741
1478	0.2577482	-1.35577214	0.3569068	-1.030280596	0.44354	-0.81296729	-3318.898164	-27593.31934	-27.59331934
1632	0.2853492	-1.254041586	0.3903621	-0.940680509	0.4812005	-0.731471256	-3195.181648	-26564.74022	-26.56474022
1786	0.3129228	-1.161798764	0.4228574	-0.860720273	0.5171433	-0.659435267	-3071.395923	-25535.5857	-25.5355857
1940	0.3404046	-1.077620369	0.45437	-0.788843435	0.5514485	-0.595206826	-2948.936271	-24517.45616	-24.51745616
2094	0.3677322	-1.000400323	0.4848948	-0.723823319	0.5842089	-0.537496655	-2828.93805	-23519.79094	-23.51979094
2248	0.3948465	-0.929258197	0.5144412	-0.664674016	0.615522	-0.485284591	-2712.286283	-22549.94816	-22.54994816
2402	0.4216933	-0.863477006	0.5430292	-0.610592185	0.645486	-0.437751758	-2599.63968	-21613.4043	-21.6134043
2556	0.4482236	-0.802463064	0.5706863	-0.560915607	0.6741955	-0.394235151	-2491.46019	-20714.00002	-20.71400002

2710	0.4743947	-0.745715603	0.5974454	-0.51509238	0.70174	-0.354192314	-2388.03967	-19854.16182	-19.85416182
2864	0.5001703	-0.692806639	0.6233425	-0.472659152	0.7282033	-0.317175012	-2289.534757	-19035.19197	-19.03519197
3018	0.5255203	-0.64336646	0.6484155	-0.433223584	0.7536629	-0.282810093	-2195.99556	-18257.50708	-18.25750708
3172	0.5504208	-0.597072202	0.6727028	-0.396451652	0.7781901	-0.25078444	-2107.386531	-17520.81162	-17.52081162
3326	0.5748541	-0.55363901	0.6962424	-0.362057403	0.8018502	-0.220833472	-2023.602424	-16824.23056	-16.82423056
3480	0.5988075	-0.512815101	0.7190718	-0.329794065	0.8247029	-0.192732079	-1944.495698	-16166.53724	-16.16653724
3634	0.6222733	-0.474375894	0.7412269	-0.299448493	0.8468027	-0.166287551	-1869.88231	-15546.20152	-15.54620152
3788	0.645248	-0.43812054	0.7627423	-0.27083505	0.8681994	-0.141333867	-1799.557348	-14961.51979	-14.96151979
3942	0.6677318	-0.403868683	0.7836511	-0.243791383	0.8889383	-0.11772745	-1733.301655	-14410.66996	-14.41066996
4096	0.6897277	-0.371458397	0.8039842	-0.218175662	0.9090608	-0.0953433	-1670.892335	-13891.79887	-13.89179887
4250	0.7112415	-0.340743244	0.8237713	-0.193862336	0.928605	-0.074071819	-1612.105853	-13403.04806	-13.40304806
4404	0.732281	-0.311590959	0.8430401	-0.170740754	0.9476056	-0.053816897	-1556.721222	-12942.58024	-12.94258024
4558	0.7528555	-0.283881969	0.8618166	-0.148712792	0.9660945	-0.034493623	-1504.525577	-12508.62564	-12.50862564

Tabla B.9. Datos entropía y energía libre de Gibbs integral de las películas proteína de haba-carragenina a 25°C.

Θ	T(°C)	a_w	ΔH_{int} (J/mol)	ΔS_{int} (kJ/mol K)	ΔG_{int} (kJ/mol)
92	25	0.0189075	-34977.413	-0.084323243	-9.836438132
246	25	0.043264	-34909.8459	-0.090978625	-7.784568769
400	25	0.0689719	-33811.6665	-0.091172783	-6.628501344
554	25	0.0950808	-33011.2841	-0.091157313	-5.832731301
708	25	0.1215552	-32236.3807	-0.090600537	-5.223830647
862	25	0.1483535	-31415.4947	-0.089503665	-4.729976859
1016	25	0.1754277	-30532.716	-0.087936479	-4.314454761
1170	25	0.2027243	-29592.5261	-0.085985437	-3.955968103
1324	25	0.2301852	-28607.6174	-0.083738225	-3.64106568
1478	25	0.2577482	-27593.3193	-0.081276557	-3.360713875
1632	25	0.2853492	-26564.7402	-0.078672474	-3.108542235
1786	25	0.3129228	-25535.5857	-0.075987579	-2.879888967
1940	25	0.3404046	-24517.4562	-0.073272615	-2.671225953
2094	25	0.3677322	-23519.7909	-0.070568437	-2.479811429
2248	25	0.3948465	-22549.9482	-0.067907044	-2.303462968
2402	25	0.4216933	-21613.4043	-0.065312765	-2.140403296
2556	25	0.4482236	-20714	-0.062803419	-1.98916077
2710	25	0.4743947	-19854.1618	-0.060391305	-1.848494081
2864	25	0.5001703	-19035.192	-0.058084352	-1.717342328
3018	25	0.5255203	-18257.5071	-0.05588703	-1.594789068
3172	25	0.5504208	-17520.8116	-0.053801032	-1.480033979
3326	25	0.5748541	-16824.2306	-0.051825791	-1.372370951
3480	25	0.5988075	-16166.5372	-0.049959287	-1.271175868
3634	25	0.6222733	-15546.2015	-0.048198254	-1.175892026
3788	25	0.645248	-14961.5198	-0.046538649	-1.086021563
3942	25	0.6677318	-14410.67	-0.04497586	-1.001117405
4096	25	0.6897277	-13891.7989	-0.043505017	-0.920778169
4250	25	0.7112415	-13403.0481	-0.042121104	-0.844640862

4404	25	0.732281	-12942.5802	-0.04081906	-0.77237762
4558	25	0.7528555	-12508.6256	-0.039593941	-0.703692046
4712	25	0.7729758	-12099.456	-0.038440857	-0.638314602

Tabla B.10. Datos entropía y energía libre de Gibbs integral de las películas proteína de haba-carragenina a 35°C.

Θ	T(°C)	a_w	ΔH_{int} (J/mol)	ΔS_{int} (kJ/mol K)	ΔG_{int} (kJ/mol)
92	35	0.0273855	-34977.413	-0.083596126	-9.217266839
246	35	0.0654972	-34909.8459	-0.090626615	-6.983254599
400	35	0.1028816	-33811.6665	-0.090817198	-5.826347093
554	35	0.1403496	-33011.2841	-0.090801794	-5.030711121
708	35	0.1777074	-32236.3807	-0.090249219	-4.426083842
862	35	0.2147669	-31415.4947	-0.089160097	-3.940810676
1016	35	0.2513549	-30532.716	-0.087603225	-3.53778215
1170	35	0.2873198	-29592.5261	-0.085663978	-3.195171369
1324	35	0.3225362	-28607.6174	-0.083429039	-2.898958946
1478	35	0.3569068	-27593.3193	-0.080979337	-2.639536748
1632	35	0.3903621	-26564.7402	-0.078386355	-2.40998499
1786	35	0.4228574	-25535.5857	-0.07571136	-2.205130135
1940	35	0.45437	-24517.4562	-0.073004938	-2.020984616
2094	35	0.4848948	-23519.7909	-0.070307919	-1.854405738
2248	35	0.5144412	-22549.9482	-0.067652379	-1.702867644
2402	35	0.5430292	-21613.4043	-0.065062768	-1.564312205
2556	35	0.5706863	-20714	-0.062557057	-1.437042845
2710	35	0.5974454	-19854.1618	-0.060147708	-1.319645611
2864	35	0.6233425	-19035.192	-0.057842799	-1.210933416
3018	35	0.6484155	-18257.5071	-0.055646945	-1.109901104
3172	35	0.6727028	-17520.8116	-0.053561962	-1.015692917
3326	35	0.6962424	-16824.2306	-0.05158739	-0.927576259
3480	35	0.7190718	-16166.5372	-0.049721299	-0.844918907
3634	35	0.7412269	-15546.2015	-0.047960496	-0.767174791

3788	35	0.7627423	-14961.5198	-0.046300995	-0.693868322
3942	35	0.7836511	-14410.67	-0.044738233	-0.624583553
4096	35	0.8039842	-13891.7989	-0.043267375	-0.558957122
4250	35	0.8237713	-13403.0481	-0.041883436	-0.496667376
4404	35	0.8430401	-12942.5802	-0.040581371	-0.437430828
4558	35	0.8618166	-12508.6256	-0.039356254	-0.380996091
4712	35	0.8801254	-12099.456	-0.038203204	-0.327138816

Tabla B.11. Datos entropía y energía libre de Gibbs integral de las películas proteína de haba-carragenina a 40°C.

Θ	T(°C)	a_w	ΔH_{int} (J/mol)	ΔS_{int} (kJ/mol K)	ΔG_{int} (kJ/mol)
92	40	0.0380512	-34977.413	-0.084518404	-8.510474912
246	40	0.0859081	-34909.8459	-0.091073106	-6.390302708
400	40	0.1340953	-33811.6665	-0.091268223	-5.231022482
554	40	0.1820188	-33011.2841	-0.091252735	-4.435490116
708	40	0.2292107	-32236.3807	-0.090694832	-3.835294154
862	40	0.2752716	-31415.4947	-0.08959588	-3.358544813
1016	40	0.3198959	-30532.716	-0.088025926	-2.967397412
1170	40	0.362878	-29592.5261	-0.086071718	-2.639167741
1324	40	0.4041053	-28607.6174	-0.083821211	-2.359005104
1478	40	0.44354	-27593.3193	-0.081356332	-2.116583996
1632	40	0.4812005	-26564.7402	-0.078749269	-1.9044067
1786	40	0.5171433	-25535.5857	-0.076061717	-1.716858907
1940	40	0.5514485	-24517.4562	-0.073344461	-1.549638293
2094	40	0.5842089	-23519.7909	-0.070638361	-1.399388181
2248	40	0.615522	-22549.9482	-0.067975397	-1.263452554
2402	40	0.645486	-21613.4043	-0.065379865	-1.139699439
2556	40	0.6741955	-20714	-0.062869543	-1.026402687
2710	40	0.70174	-19854.1618	-0.060456688	-0.922149996
2864	40	0.7282033	-19035.192	-0.058149186	-0.825774372
3018	40	0.7536629	-18257.5071	-0.05595147	-0.736304307

3172	40	0.7781901	-17520.8116	-0.053865199	-0.652924588
3326	40	0.8018502	-16824.2306	-0.051889779	-0.57494637
3480	40	0.8247029	-16166.5372	-0.050023164	-0.501783575
3634	40	0.8468027	-15546.2015	-0.048262069	-0.432934479
3788	40	0.8681994	-14961.5198	-0.046602436	-0.367966836
3942	40	0.8889383	-14410.67	-0.04503964	-0.306506841
4096	40	0.9090608	-13891.7989	-0.0435688	-0.248229057
4250	40	0.928605	-13403.0481	-0.042184895	-0.192848136
4404	40	0.9476056	-12942.5802	-0.040882856	-0.140113858
4558	40	0.9660945	-12508.6256	-0.039657737	-0.089805152
4712	40	0.9841007	-12099.456	-0.038504644	-0.04172689