



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS
DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS

Modificación química de almidón de maíz (*Zea mays* L.) por acetilación y succinatación empleando el proceso de extrusión:

Estudio del efecto del grado de sustitución, sobre las propiedades funcionales en películas comestibles

TESIS

Que presenta:

MC. ABRAHAM CALDERÓN CASTRO

Para obtener el Grado de

DOCTOR EN CIENCIA

Y

TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS

Directores:

DRA. NOELIA JACOBO VALENZUELA

DR. ERNESTO AGUILAR PALAZUELOS

Culiacán, Sinaloa, México, Junio del 2019



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de Culiacán, Rosales Sinaloa, el día 07 del mes de Junio del año 2019, el que suscribe MC. Abraham Calderón Castro alumno del Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Alimentos con número de cuenta 233686-3, de la Unidad Académica Facultad de Ciencias Químico Biológicas, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los Dres. Ernesto Aguilar Palazuelos y Noelia Jacobo Valenzuela y cede los derechos del trabajo titulado "Modificación química de almidón de maíz (*Zea mays* L.) por acetilación y succinación empleando el proceso de extrusión: estudio del efecto del grado de sustitución sobre las propiedades funcionales en películas comestibles", a la Universidad Autónoma de Sinaloa para su difusión, con fines académicos y de investigación por medios impresos y digitales.

La Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México) protege el contenido de la presente tesis. Los usuarios de la información contenida en ella deberán citar obligatoriamente la tesis como fuente, dónde la obtuvo y mencionar al autor intelectual. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Abraham Calderón Castro

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Caracterización Físicoquímica y Reológica del Posgrado en Ciencia y Tecnología de Alimentos de la Facultad de Ciencias Químico Biológicas de la Universidad Autónoma de Sinaloa, bajo la dirección de la Dra. Noelia Jacobo Valenzuela y del Dr. Ernesto Aguilar Palazuelos, y la asesoría del comité conformado por: Dr. Misael Odín Vega Garcia, Dr. Roberto Gutiérrez Dorado y Dr. José de Jesús Caro Corrales. MC. Abraham Calderon Castro recibió beca del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT.

AGRADECIMIENTOS

Al programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Alimentos de la Universidad Autónoma de Sinaloa, por haberme admitido y permitir que culmine esta meta profesional.

A mi madre, **Guadalupe Castro Calderón** y a mis hermanos: **Daisy, Rigoberto, Samuel y Carolina**, esta última es mi sobrina pero es como si fuera hermana. A mi familia le agradezco por todo el apoyo brindado durante todo este tiempo, sin ellos nada de esto y otras cosas jamás hubiera sido posible lograr.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada y el financiamiento para poder realizar mi trabajo de investigación.

A los maestros del programa de Posgrado en Ciencia y Tecnología de Alimentos por contribuir con sus enseñanzas a mi formación profesional, en especial a todos aquellos que creyeron en mí y siempre tenían palabras de aliento.

Le agradezco especialmente a mi director de tesis **Dr. Ernesto Aguilar Palazuelos**, por dirigir este trabajo, por sus enseñanzas, y por ser un gran maestro y un amigo, le agradezco toda su ayuda y paciencia. También le agradezco por haberme aceptado en su grupo de trabajo, por darme un espacio entre sus alumnos y por estar siempre dispuesto a aclarar mis dudas y apoyarme durante la realización del proyecto.

A mi directora de tesis, la **Dra. Noelia Jacobo Valenzuela**, por su amistad y consejos, por aceptarme como su alumna y guiarme durante este proceso. Gracias por apoyarme durante la realización de mi trabajo de investigación y estar siempre dispuesta a ayudar en todo lo que estuviera en sus manos.

Al comité de evaluación del proyecto Dr. Roberto Gutiérrez Dorado, Dr. Misael Odín Vega García y Dr. José de Jesús Caro Corrales por impartir su conocimiento, por

su paciencia, tolerancia, además de ser muy amables y cordiales en los momentos en que se solicitaba su ayuda. Le agradezco de modo muy especial al Dr. José de Jesús Caro Corrales porque siempre estuvo ahí para impartir el ánimo, las palabras correctas, en los momentos que para mí fueron difíciles.

A todos los integrantes del equipo de trabajo al que pertenezco, **Dr. José de Jesús Zazueta Morales, Dra. Leticia Camacho Hernández, Dr. Iván Delgado Nieblas, Dr. Armando Carrillo, MC. Víctor Limón Valenzuela** por sus consejos, asesorías y su amistad.

Al **Dr. Fernando Martínez Bustos** por recibirme con las puertas abiertas en CIVESTAV y las facilidades que se me dio para la utilización de los equipos, así como también a los técnicos que me ayudaron a hacer las técnicas.

A todos los compañeros y amigos que durante estos 4 años estuvieron en el laboratorio: **MC. Luis Félix Salazar, MC. Karen Ruiz, Enrique Valdez, MC. Marco Antonio Sánchez Chilero, MC. Jesús Ahumada MC. Xóchitl Ariadna Ruíz Armenta, MC. Perla Fitch Vargas, MC. Christian Valenzuela Berrelleza, MC. Ana Patricia León, IBQ. Silveria Alicia Valenzuela, IBQ. Luis Fernando Pérez, IBQ. Karen Itzel Carillo Cañedo, IBQ. Sarahí Agramón Velázquez e IBQ. Paola Crisabel Reyes Urrea**, por su apoyo y amistad durante mi estancia en el laboratorio.

A la **MC. Perla Rosa Fitch Vargas** por estar siempre dispuesta a ayudar y a guiarme a lo largo de su llegada al programa de Doctorado, por brindarme su amistad y demostrar siempre confianza e interés. Gracias por siempre escuchar y aconsejarme tanto en temas de laboratorio como en lo personal. También se le agradece al **MC. Luis Félix Salazar**, que junto con Perla hicieron estos años mucho más fácil y divertidos.

A mis compañeros de la primera generación del programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Alimentos: **Dra. Rosalina Iribe, MC. Cesar Carrasco y MC. Claudia Barraza**, por hacer más ameno y relajado nuestro paso por el programa, por su apoyo, así como por su amistad.

Así como a todas las personas que han formado parte de mi vida, que me han motivado a superarme, a ser una mejor persona tanto académica como personalmente.

INDICE

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS	v
INDICE DE CUADROS	ix
I RESUMEN	1
ABSTRACT	3
II INTRODUCCIÒN	5
III REVISIÒN BIBLIOGRÁFICA	8
A ALMIDÓN	8
1 Generalidades	8
2 Funcionalidad del almidón	10
3 Almidones modificados	11
a Grado de sustituciòn	14
b Almidón acetilado	15
c Almidón succinatado	18
d Almidón fosfatado	20
e Almidón modificado por doble sustituciòn: adipataciòn-acetilaciòn	21
f Modificaciòn del almidón por extrusiòn reactiva	22
B PELÍCULAS COMESTIBLES	24
1 Mecanismos de formaciòn de películas comestibles	26
a Método de casting (vertido en placa)	27
b Extrusiòn	28
2 Propiedades funcionales de las películas comestibles	30
a Propiedades mecánicas	31
b Propiedades de barrera	32
1) Permeabilidad al vapor de agua	32
2) Permeabilidad al dióxido de carbono	34
3) Solubilidad	35
IV JUSTIFICACIÒN	37
V OBJETIVOS	38

A	Objetivo general	38
B	Objetivo específicos	38
VI	MATERIALES Y MÉTODOS	39
A	MATERIALES	39
B	MÉTODOS	39
1	Modificación química del almidón	44
a	Acetilación	44
b	Succinatación	44
1)	Grado de sustitución de los almidones modificados	46
a)	Grado de sustitución de los almidones acetilados	46
b)	Grado de sustitución de los almidones succinatados	46
2)	Índice de adsorción de agua	47
3)	Índice de solubilidad de agua	47
c	Diseño experimental para el proceso de modificación química del almidón	47
2	Elaboración de películas comestibles	48
a	Propiedades mecánicas	51
b	Propiedades de barrera	51
1)	Permeabilidad al vapor de agua	51
2)	Permeabilidad a dióxido de carbono	53
3)	Solubilidad en agua	54
c	Diseño experimental para las películas comestibles	55
d	Preparación de la formulación óptima y elaboración de películas comestibles	55
3	Análisis estructurales del tratamiento óptimo	56
a	Rayos X	56
b	Espectroscopía infrarroja	56
c	Calorimetría diferencial de barrido	57
d	Viscosidad	58

e	Microscopía electrónica de barrido	58
4	Validación del efecto de un recubrimiento comestible de almidón de maíz con sorbitol y glicerol sobre las características fisiológicas y de calidad del mango cv “Kent”	59
a	Aplicación de recubrimientos comestibles	59
b	Evaluación de parámetros fisiológicos y de calidad en un fruto modelo	60
1)	Análisis físicos	60
a)	Color externo	60
b)	Firmeza	61
c)	Pérdida de peso	61
2)	Análisis químicos	61
a)	Acidez titulable	61
b)	pH	62
c)	Sólidos solubles totales	62
c	Diseño experimental	63
VII	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	64
A	MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LOS ALMIDONES POR ACETILACIÓN Y SUCCINATACIÓN UTILIZANDO LA TECNOLOGÍA DE EXTRUSIÓN REACTIVA	64
1	Grado de sustitución	64
2	Índice de absorción de agua	72
3	Índice de solubilidad de agua	75
B	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LAS VARIABLES DE RESPUESTA EVALUADAS A LAS PELÍCULAS COMESTIBLES OBTENIDAS A PARTIR DE LOS ALMIDONES MODIFICADOS Y GLICEROL UTILIZANDO EL MÉTODO DE CASTING	78
1	Propiedades mecánicas	82
a	Resistencia a la ruptura	82
b	Deformación	87
2	Propiedades de barrera	90

a	Permeabilidad al vapor de agua	90
b	Permeabilidad al dióxido de carbono	93
c	Solubilidad en agua	96
C	OPTIMIZACIÓN	98
1	Caracterización microestructural	103
a	Difracción de rayos X	103
b	Espectroscopía infrarrojo	107
c	Calorimetría diferencial de barrido	109
d	Viscosidad	112
e	Microscopía electrónica de barrido	115
D	VALIDACIÓN DEL EFECTO DE LAS PELÍCULAS COMESTIBLES OPTIMIZADAS SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE CALIDAD DEL MANGO CV “KENT”	119
1	Análisis físicos	122
a	Color externo	122
b	Firmeza	126
c	Pérdida de peso	128
2	Análisis químicos	130
a	Acidez titulable	130
b	pH	133
c	Sólidos solubles totales	135
VIII	CONCLUSIONES	138
IX	BIBLIOGRAFÍA	140
	ABREVIATURAS	160

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1	Reacciones químicas durante la acetilación.	17
2	Esquema de reacción de la esterificación del almidón con anhídrido succínico.	19
3	Proceso de modificación química del almidón utilizando el proceso de extrusión.	45
4	Método de Casting para la elaboración de películas comestibles utilizando los almidones modificados y glicerol.	52
5	Efecto de la temperatura de extrusión y de la concentración de reactivo a una velocidad de tornillo de 150 rpm sobre el grado de sustitución de almidones modificados mediante el proceso de extrusión de reactivo.	70
6	Efecto de la temperatura de extrusión y de la concentración de reactivo a una velocidad de tornillo de 150 rpm sobre el IAA de almidones modificados mediante el proceso de extrusión de reactivo.	74
7	Efecto de la temperatura de extrusión y de la concentración de reactivo a una velocidad de tornillo de 150 rpm sobre el ISA de almidones modificados mediante el proceso de extrusión de reactivo.	77
8	Películas comestibles de almidón de maíz acetilado y glicerol.	81
9	Efecto del GS y del contenido de glicerol sobre la resistencia a la ruptura de películas comestibles elaboradas a partir de almidones modificados con diferentes GS y glicerol.	85

Figura	Descripción	Página
10	Efecto del GS y del contenido de glicerol sobre la deformación de películas comestibles elaboradas a partir de almidones modificados con diferentes GS y glicerol.	88
11	Efecto del GS y del contenido de glicerol sobre la PVA de películas comestibles elaboradas a partir de almidones modificados con diferentes GS y glicerol.	92
12	Efecto del GS y del contenido de glicerol sobre la PCO ₂ de películas comestibles elaboradas a partir de almidones modificados con diferentes GS y glicerol.	95
13	Efecto del GS y del contenido de glicerol sobre la solubilidad de películas comestibles elaboradas a partir de almidones modificados con diferentes GS y glicerol.	97
14	Deseabilidad individual y global (combinada) de las variables de proceso y respuestas analizadas durante la optimización de las películas comestibles acetiladas.	100
15	Deseabilidad individual y global (combinada) de las variables de proceso y respuestas analizadas durante la optimización de las películas comestibles succinatadas.	101
16	Cambio en los patrones de difracción de rayos X del almidón nativo (A), almidones modificados por acetilación (B) y succinación (C), películas comestibles de almidón acetilado (D) y películas comestibles de almidón succinatado (E).	105
17	Espectros FT-IR de almidón de maíz nativo (A), almidón acetilado (B) y almidón succinatado (C), películas comestibles de almidón acetilado (D) y películas comestibles de almidón succinatado (E).	108

Figura	Descripción	Página
18	Termograma de almidón de maíz nativo (A), almidón acetilado (B) y almidón succinatado (C), películas comestibles de almidón acetilado (D) y películas comestibles de almidón succinatado (E).	111
19	Perfiles de viscosidad del almidón nativo, almidones modificados por acetilación y succinación y películas comestibles de almidón acetilado y succinatado.	114
20	Microfotografía electrónica de barrido del almidón nativo a diferentes ópticas.	116
21	Microfotografía electrónica de barrido de la superficie de los almidones modificados por acetilación (A) y succinación (B).	117
22	Microfotografía electrónica de barrido de la superficie de las películas comestibles optimizadas acetiladas (A) y succinatadas (B).	120
23	Cambios en el color externo de frutos de mango cv Kent recubiertos y sin recubrir, almacenados por 20 días a 12 ± 1 °C.	123
24	Color externo de frutos recubiertos y no recubiertos almacenados durante 16 días a 12 ± 1 °C.	124
25	Cambios en firmeza de frutos de mango cv Kent recubiertos y sin recubrir, almacenados por 20 días a 12 ± 1 °C.	127
26	Cambios en el porcentaje de pérdida de peso de frutos de mango cv Kent recubiertos y sin recubrir, almacenados por 20 días a 12 ± 1 °C.	129
27	Cambios en acidez titulable de frutos de mango cv Kent recubiertos y sin recubrir, almacenados por 20 días a 12 ± 1 °C.	132

Figura	Descripción	Página
28	Cambios en pH de frutos de mango cv Kent recubiertos y sin recubrir, almacenados por 20 días a 12 ± 1 °C.	134
29	Cambios en SST de frutos de mango cv Kent recubiertos y sin recubrir, almacenados por 20 días a 12 ± 1 °C.	136

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Descripción	Página
1	Diseño experimental empleado para obtener diferentes combinaciones de temperatura de extrusión, velocidad de tornillo y reactivo para la elaboración de almidones modificados químicamente por acetilación.	40
2	Diseño experimental empleado para obtener diferentes combinaciones de temperatura de extrusión, velocidad de tornillo y reactivo para la elaboración de almidones modificados químicamente por succinatación.	41
3	Diseño experimental empleado para obtener diferentes combinaciones de contenido de plastificante y grado de sustitución para la elaboración de películas comestibles a partir de almidón acetilado.	42
4	Diseño experimental empleado para obtener diferentes combinaciones de contenido de plastificante y grado de sustitución para la elaboración de películas comestibles a partir de almidón succinatado.	43
5	Condiciones de predicción para obtener el GS de los almidones modificados por acetilación usando el proceso de extrusión	49
6	Condiciones de predicción para obtener el GS de los almidones modificados por succinatación usando el proceso de extrusión.	50
7	Diseño experimental empleado para obtener diferentes combinaciones de temperatura de extrusión, velocidad de tornillo y concentración de reactivo para la elaboración de almidones modificados por acetilación.	65

Cuadro	Descripción	Página
8	Diseño experimental empleado para obtener diferentes combinaciones de temperatura de extrusión, velocidad de tornillo y concentración de reactivo para la elaboración de almidones modificados por succinatación.	66
9	Análisis de varianza de las variables de respuesta evaluadas en almidones modificados químicamente por acetilación.	67
10	Análisis de varianza de las variables de respuesta evaluadas en almidones modificados químicamente por succinatación.	68
11	Resultados experimentales de las variables de respuestas evaluadas a películas comestibles obtenidas a partir de GS de almidón de maíz acetilado utilizando extrusión reactiva y contenido de glicerol.	79
12	Resultados experimentales de las variables de respuestas evaluadas a películas comestibles obtenidas a partir de GS de almidón de maíz succinatado utilizando extrusión reactiva y contenido de glicerol.	80
13	Análisis de varianza de las variables de respuesta evaluadas en películas comestibles de almidón de maíz acetilado y glicerol.	83
14	Análisis de varianza de las variables de respuesta evaluadas en películas comestibles de almidón de maíz succinatado y glicerol.	84
15	Valores promedio de los parámetros de calidad registrados al momento de la cosecha en los frutos de mango cv Kent.	121

I RESUMEN

Las películas comestibles (PC) elaboradas de almidón poseen buenas propiedades mecánicas, no obstante, presentan un carácter hidrofílico que permite el paso de agua a través de ellas. Dichas propiedades de barrera pueden ser mejoradas realizando modificaciones químicas (MQ) en la estructura del almidón nativo. Entre las MQ más utilizadas a nivel industrial se encuentran la acetilación y succinación debido a que provee al almidón características de estabilidad y baja afinidad al agua. La funcionalidad del almidón modificado químicamente se debe al grado de sustitución (GS). No obstante, para aplicaciones alimentarias, la Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos (FDA) permite el uso de almidón acetilado y succinado con un GS máximo de 0.2 y 0.05, respectivamente. Para lograr dichas MQ en el almidón, se puede emplear el proceso de extrusión (PE), debido a que el almidón es sometido a un sistema de calentamiento y presión, dando como resultado dichos cambios moleculares. Por lo anterior, el objetivo del trabajo fue evaluar el efecto del GS de los almidones modificados químicamente utilizando el PE sobre las propiedades de funcionalidad de las PC. Para llevar a cabo dicho estudio, este constó de 3 etapas. La primera etapa, consistió en realizar un diseño de predicción de las respuestas de GS, Índice de absorción de agua (IAA) e Índice de solubilidad en agua (ISA), para la obtención de las condiciones de elaboración de almidones modificados por acetilación y succinación con GS alimentario y baja afinidad al agua. Para ello, se estudió el efecto de la temperatura de extrusión (TE, 80-160 °C), velocidad de tornillo (VT, 100-200 rpm) así como la concentración de los reactivos: anhídrido acético (0 - 13%) y anhídrido succínico (0-3%) sobre los almidones modificados. En la segunda etapa,

utilizando el diseño de predicción de GS, se elaboraron las PC de almidón acetilado y succinatado y se evaluó el efecto del GS y el contenido de glicerol (CG) en las propiedades funcionales de las PC. Para conocer la mejor combinación de las variables del proceso, se aplicó el método numérico (función de deseabilidad) de la metodología de superficie de respuesta. Como variables de respuesta, se utilizaron indicadores de calidad de las películas comestibles: resistencia a la ruptura (RR), deformación (D), permeabilidad al vapor de agua (PVA), permeabilidad al dióxido de carbono (PCO_2) y solubilidad en agua (S). El uso de almidones modificados químicamente con GS alimentario, así como contenidos bajos de glicerol permitió obtener PC con valores de propiedades mecánicas y de barrera mejores a los reportados en bibliografía para películas comestibles de almidón de maíz. A partir del estudio de optimización, las condiciones para la elaboración de PC de almidón acetilado con buenas propiedades mecánicas y de barrera fueron un $GS = 0.2$ y $CG = 19.94\%$ y para las PC de almidón succinatado fueron $GS = 0.05$ y $CG = 19.85\%$. Una vez que se obtuvieron los tratamientos óptimos, estos fueron caracterizados en función de sus propiedades estructurales (RVA, Rayos X, MEB y CDB), comprobando con ello la modificación química. En la tercera etapa se estudió el efecto de las PC optimizadas sobre las características de calidad en frutos de mango cv. "Kent". Se aplicaron cuatro tratamientos: tratamiento óptimo de la PC de almidón acetilado (Ac), la PC succinatada (Succ), Cera de Carnauba (CC) y Control (C). Los parámetros de calidad de los frutos recubiertos por los tratamientos optimizados (acetilado y succinatado) fueron iguales o mejores que los presentados por los frutos de mango cv Kent tratados con cera de carnauba y el control.

ABSTRACT

The edible films (EFs) based on starch have good mechanical properties, however they have a hydrophilic character that allows the passage of water through them. These drawbacks can be solved by chemically modifying the native starch structure. The most employed chemical modifications at the industrial level are acetylation and succinylation. The functionality of chemically modified starch is due to the degree of substitution. The maximum degree of substitution is 3. For food applications, FDA allows the use of acetylated and succinylated starch with a maximum degree of substitution (DS) of 0.2 and 0.05, respectively. To achieve such chemical modifications in the starch, the extrusion process can be used. During the extrusion process, the starch is subjected to a heating and pressure system, resulting in molecular changes. Therefore, the objective of the present work was to study the effect of DS on chemically modified maize starches (*Zea mays* L.) using the extrusion technology on the functionality properties in EFs. To accomplish this, the study was divided into three stages. The first stage consisted in obtaining a statistical model that would adequately predict DS, Water Absorption Index (WAI) and Water Solubility Index (WSI) of MS by acetylation and succinylation using EP to obtain MS with safe-alimentary DS and with low affinity to water. The process variables were Barrel Temperature (BT, 80-160 °C), Screw Speed (SS, 100-200 rpm) and Reactant Concentration [RC, (acetylation, 0-13%) (succinylation, 0-3%)]. On the second stage, the acetylated and succinylated starch EF was prepared by the casting technique, and the effect of DS and glycerol content (GC) on chemically modified maize starches (*Zea mays* L.) using extrusion technology on the functionality properties in EFs were searched. For the data analysis the Response

Surface Methodology was used, through the numerical method, to obtain the best conditions of DS and GC. The response variables studied were: Breaking Strength (BS), Deformation (D), Water Vapor Permeability (WVP), Carbon Dioxide Permeability (CO₂P), and Water Solubility (S). The use of chemically modified starches with safe-alimentary DS and low GC allowed to obtain EF with improved mechanical and barrier properties than those reported in the literature. The best conditions to obtain acetylated starches were: DS = 0.2 and GC = 19.94 %. The optimum conditions to obtain succinylated starches EFs were DS = 0.05 and GC = 19.85 %. Once the optimal treatment of each modified starch EFs (acetylated and succinylated) was obtained, they were characterized according to their microstructural properties (XRD, viscosity, SEM, DSC, and FTIR), checking with it the chemical modification. In the third stage, the effect of optimized EFs on the quality characteristics of mango fruits cv. "Kent" was studied. The fruits were coated with four treatments: Control, Carnauba Wax (CW), acetylated starch EFs (Ac) and succinylated starch EFs (Succ). The results obtained in this study indicate that edible coatings elaborated from a formulation of acetylated and succinylated corn starch were equal or better than those presented by mango cv Kent fruits treated with carnauba wax and control.

II INTRODUCCIÓN

En la actualidad los consumidores demandan alimentos naturales y derivados de apariencia natural y con un valor nutricional semejante al de los productos frescos, sin aditivos químicos, microbiológicamente seguros y de una calidad elevada y que, al mismo tiempo, estén listos para su consumo de forma inmediata. Por este motivo, en los últimos años se han realizado numerosos trabajos acerca del desarrollo y utilización de películas o recubrimientos comestibles para mantener la calidad y prolongar la conservación de diversos alimentos frescos, con procesamientos mínimos o congelados (Jiménez y col 2012; Gutiérrez y col 2015). Según Guilbert y col (1995), los recubrimientos y películas comestibles pueden ser definidos como capas delgadas de material los cuales pueden ser ingeridos por el consumidor como parte del producto entero.

Los recubrimientos comestibles tienen la característica de estar elaborados con materiales naturales como proteínas, lípidos y polisacáridos. Dependiendo de su composición, las propiedades funcionales de las películas o recubrimientos finales varía, por lo que el conocimiento de la forma en que cada componente interactúa física y/o químicamente, ofrece la posibilidad de diseñar películas o recubrimientos con características estructurales y de barrera específicas para su aplicación en alimentos (Bósquez-Molina 2003; Gutiérrez y col 2015).

El almidón ha sido considerado uno de los materiales más prometedores en la formulación de películas comestibles debido a su atractiva combinación de precio, abundancia y comportamiento termoplástico. El almidón ha ocupado lugares cada vez más importantes en la industria química y alimentaria. Su funcionalidad depende del peso molecular promedio de la amilosa y la amilopectina, así como de la

organización molecular de estos glucanos dentro del gránulo. Los almidones nativos se utilizan porque regulan y estabilizan la textura y por sus propiedades espesantes y gelificantes. Sin embargo, la estructura nativa del almidón puede ser menos eficiente debido a que las condiciones del proceso (temperatura, pH y presión) reducen su uso en otras aplicaciones industriales, debido a la baja resistencia a esfuerzos de corte, descomposición térmica, alto nivel de retrogradación y sinéresis. Las limitaciones anteriores se pueden superar modificando la estructura nativa por métodos químicos, físicos y enzimáticos dando como resultado un almidón modificado; se incluye a los almidones hidroxipropilados, de enlaces cruzados, acetilados y succinatados (García-Tejeda y col 2015; Gutiérrez y col 2015). Tanto el almidón acetilado y succinatado se obtiene por la esterificación de almidón nativo con el reactivo de interés (anhídrido acético, anhídrido succínico) y el número de grupos (acetilo o succinilos) incorporados en la molécula depende de la concentración del reactivo, tiempo de reacción, pH, y la presencia de catalizador. En aplicaciones para alimentos, la Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos (FDA) sólo permite almidones con bajo grado de sustitución. Para extender la utilización del almidón en aplicaciones industriales y alimentarios, se están desarrollando almidones granulares con menor afinidad al agua con la finalidad de utilizarse como productos para la elaboración de materiales biodegradables, tales como películas comestibles. Se ha incrementado el interés en las películas comestibles para que cumplan con algunos requerimientos que apoyen en el control de las causas de deterioro del alimento, sin olvidar que estas necesidades dependerán de la naturaleza del alimento en el que se vayan a aplicar (Gutiérrez y col 2015; Jaekel y col 2015; Tupa y col 2015). Algunos requerimientos

deseables en las películas son el control en la permeabilidad al vapor de agua y solutos, permeabilidad selectiva a gases y compuestos volátiles y control en la pérdida o intercambio de sabor en los alimentos, entre otros. Las películas comestibles elaboradas con biopolímeros presentan en general buenas propiedades de barrera al oxígeno, sin embargo, presentan desventajas como la afinidad al agua (Fakhouri y col 2013). Por lo anterior, el enfoque de este trabajo es elaborar almidones químicamente modificados con diferentes grados de sustitución alimentaria a través del proceso de extrusión y utilizarlos como materia prima en la elaboración de películas comestibles y así evaluar el efecto de la modificación química sobre sus propiedades funcionales, además de evaluar el efecto de las películas comestibles al ser utilizadas como recubrimientos alimenticios.

III REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

A ALMIDÓN

1 Generalidades

El almidón es una mezcla de dos polímeros, amilosa y amilopectina, cuya proporción relativa en cualquier almidón, así como el peso molecular específico y el tamaño de los gránulos, determinan sus propiedades fisicoquímicas y su potencialidad de aprovechamiento en ciertos procesos industriales (Shah y col 2016; Colivet y col 2017).

El almidón está compuesto esencialmente de D-glucosa, aunque puede contener otros constituyentes como los lípidos en bajos niveles, de 0.5% a 1%. La mayoría de los almidones están compuestos de aproximadamente 25% de amilosa y 75% de amilopectina; sin embargo, en almidones modificados genéticamente la proporción de amilopectina puede alcanzar hasta 99% con bajo contenido de amilosa, o contenidos entre 50% y 70% de amilosa. La amilosa es un polímero lineal, mientras que la amilopectina es un polímero altamente ramificado, ambas presentan diferencias en sus propiedades estructurales y funcionales (Conde 2003).

Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, los cambios que experimenta el almidón comienzan al aplicar calor a una suspensión. La gelatinización es el término usado para describir eventos moleculares asociados con el calentamiento de almidón en agua, el cual cambia de una forma semicristalina (la cual no es digerible), a una forma eventualmente amorfa (digerible) (Tester y Debon 2000).

En condiciones de exceso de agua, los puentes de hidrógeno de la región amorfa del granulo se rompen permitiendo que el agua se asocie con los grupos

hidroxilos libres. Esto está definido por la movilidad de las cadenas de los polímeros por encima del valor de la temperatura de transición vítrea, ocurriendo el cambio de estado vítreo a gomoso. Este cambio a su vez facilita la movilidad molecular en las regiones amorfas, siendo un proceso reversible y permitiendo el hinchamiento del grano. El gránulo se expande al mismo tiempo que los polímeros se hidratan. Posteriormente, se produce una transición molecular irreversible, la disociación de las dobles hélices propias de la región cristalina (Camire y col 1990).

La retrogradación se puede ver como el fenómeno opuesto a la gelatinización, los polímeros solubles del almidón y los fragmentos insolubles se reasocian después del calentamiento. Eventualmente se forman cristales, acompañados por un incremento gradual en la rigidez y la separación de fases entre el polímero y el solvente (sinéresis). La retrogradación del almidón ocurre en dos procesos: rápida gelación de la amilosa por la formación de segmentos de dobles hélices y lenta recristalización de cadenas cortas de amilopectina. La aparición de cristales influye en la textura, digestibilidad y aceptación de los productos con base en almidón por parte del consumidor (Sandoval-Aldana y col 2005).

El almidón es una materia prima que además de poseer un bajo costo (debido a su abundancia en la naturaleza y a que se puede obtener de diversas fuentes vegetales) presenta propiedades fisicoquímicas muy interesantes, que lo hacen útil en la modificación de la textura y consistencia de los alimentos. Se emplea como sustituto de grasa, como agente encapsulante, aglutinante, espesante y sobre todo, presenta la capacidad de formación de película, debido a que se considera un material termoplástico. Esto significa que bajo ciertas condiciones de presión, temperatura y con la adición de un plastificante, los

gránulos se funden y fluyen, con lo cual se da origen a una amplia gama de aplicaciones industriales que puede tener este biopolímero (Krochta 2009). Diversos investigadores han reportado que la amilosa es responsable de otorgar la capacidad de formación de película al almidón (Myllärinen y col 2002; Romero-Bastida y col 2005; Gutiérrez y col 2015).

2 Funcionalidad del almidón

El almidón es una de las materias primas más importantes en aplicaciones industriales. Los almidones nativos de diferentes fuentes vegetales presentan propiedades únicas, que en gran medida son utilizadas por los procesos de alimentos para necesidades específicas (Martínez 2007). Cuando se calientan mezclas acuosas de almidones nativos, los gránulos se hinchan rápidamente, causando con ello una rápida elevación de la viscosidad, y el gránulo se rompe causando que la viscosidad disminuya. Además, al enfriar dispersiones previamente cocinadas, se vuelven pastas de consistencia débil, cohesivas, o bien, geles que a menudo experimentan retrogradación. Los almidones nativos presentan picos estrechos de viscosidad y tienen baja tolerancia a los procesos, además, en el caso de almidones para uso alimenticio, producen texturas indeseables.

En los procesos industriales donde éste funciona como aditivo o materia prima, puede usarse en su forma nativa sin haberse sometido a algún tratamiento de estabilización o modificación previa. Los almidones nativos, representan para la industria un elemento abundante, económico y de fácil obtención, ya que son espesantes aceptables para alimentos preparados en una sola etapa de cocimiento y consumo. Sin embargo, los almidones nativos tradicionales han limitado su uso

en el sector alimentario debido a que pierden integridad durante su procesamiento (Light 1990; Shah y col 2016).

De manera general, los almidones nativos poseen propiedades limitadas debido a que estos son susceptibles a altas temperaturas, a pHs ácidos o extremos, presentan bajas resistencias a altos esfuerzos cortantes. Por todo lo anterior, es necesario recurrir a ciertas modificaciones físicas y/o químicas, para superar estos inconvenientes. En este sentido, se encuentra una amplia gama de aplicaciones industriales para los almidones modificados. Estas aplicaciones van desde utilización de almidones modificados para la industria de alimentos, como para aplicaciones no alimentarias como son la industria textil, del papel, farmacéutica y sobre todo para la industria de plásticos degradables, en donde los almidones modificados químicamente, tienen un papel importante como una alternativa para el mantenimiento del equilibrio ecológico (Zamudio-Flores 2008; Dang y Yoksan 2015; Sabetzadeh y col 2015).

3 Almidones modificados

Los almidones nativos presentan muchas desventajas, limitando sus amplias aplicaciones y uso industrial. Las propiedades funcionales de los almidones disponibles en el mercado comercial, normalmente obtenidos de maíz u otros cereales, son a veces producto de algún tipo de modificación física (principalmente gelatinización) o por alguna simple modificación química para cubrir las necesidades de algunos alimentos o en la industria (Waliszewski y col 2003).

El almidón puede ser sometido a modificaciones químicas, físicas y enzimáticas o por una combinación entre éstas, que pueden causar cambios en su estructura, para obtener así las características deseadas en un producto final. Las

modificaciones a los almidones nativos se realizan para alterar algunas de las siguientes propiedades: temperatura de empastado o de formación de pastas, relación de sólidos/viscosidad, resistencia de los almidones a la disminución de viscosidad por la adición de ácidos, calor y acción mecánica (esfuerzo cortante), tendencia a la retrogradación y para aumentar o disminuir el carácter iónico hidrófilico o hidrofóbico (Zamudio-Flores 2008; Shah y col 2016).

Ya se ha reportado el uso de almidones modificados en la elaboración de empaques y recubrimientos comestibles aplicados e incluso en combinación con otros biopolímeros o agentes hidrofóbicos, que sirven de barrera para el vapor de agua y otras aplicaciones en diversos productos, por lo que su caracterización es de potencial interés dentro de la industria de alimentos (Shah y col 2016).

La modificación química del almidón está directamente relacionada con las reacciones de los grupos hidroxilo del polímero de almidón. Reacciones vía éter, formación de ésteres, oxidación y la hidrólisis de los grupos hidroxilos, son algunas modificaciones químicas aplicables al almidón. En general la esterificación de los polisacáridos con ácidos orgánicos y derivados del ácido es una de las transformaciones más versátiles de estos biopolímeros. La introducción de un grupo éster en el polisacárido constituye un desarrollo importante debido a que permitirá modificar la naturaleza nativa y obtener cambios significativos en las propiedades mecánicas y térmicas. Los ésteres de almidón generalmente se preparan por la reacción del almidón con donadores de acilo anhídridos o la reacción con acilos clorados y en presencia de solventes orgánicos (Peñaranda-Contreras y col 2008). De diversas modificaciones químicas, la acetilación del almidón se puede realizar con relativa facilidad para mejorar significativamente las propiedades fisicoquímicas

y funcionales del almidón, incluso con un bajo grado de sustitución (Shah y col 2016).

La modificación química se encuentra dividida en dos grandes grupos: la conversión y la derivación, dentro de los cuales se engloban todos los métodos con los que se pueden obtener almidones químicamente modificados. Las condiciones de reacción, concentración del almidón, temperatura, pH y concentración del catalizador son los factores que influyen en la modificación. La eficiencia y velocidad de reacción dependen del tipo de reactivo, fuente botánica del almidón, tamaño y estructura del gránulo (Huber y BeMiller 2001). Esto también incluye a la superficie del gránulo, ya que en algunos almidones se pueden encontrar poros y canales, los cuales facilitan la difusión de los reactivos (Juszczak 2003). Los canales de la superficie exterior de los gránulos permiten que los agentes químicos penetren con mayor facilidad. Sin embargo, los reactivos pueden difundirse en la superficie externa de la matriz de los gránulos en ausencia de los canales. Los almidones de diversas fuentes muestran estructuras similares, las cuales difieren en sus detalles específicos de microestructura y ultraestructura. Estas diferencias estructurales tienen un efecto potencial durante el proceso de modificación química (Huber y BeMiller 2001).

Las reacciones químicas de almidón generalmente se llevan a cabo en un medio acuoso. Una suspensión de almidón en agua, generalmente 30 - 45 % en peso de sólidos, es tratada con un reactivo químico bajo condiciones adecuadas de agitación, temperatura y pH. Cuando la reacción se completa, el almidón se ajusta al pH deseado con un agente neutralizante y después es purificado mediante lavados con agua y recuperado como un polvo seco. Los almidones acetilados,

succinatados, fosfatados y adipatados, son algunos ejemplos de los almidones entrecruzados empleados en diferentes aplicaciones industriales, debido a que poseen características específicas para cada uso de acuerdo con el grado de sustitución (Mormoghtadaie y col 2009).

a Grado de sustitución

Los almidones modificados se clasifican dependiendo del grado de sustitución (GS) en alto y en bajo GS. El grado de sustitución está relacionado con la modificación química e indica el promedio del número de sustituciones por unidad de anhidroglucosa en el almidón. El máximo grado de sustitución (GS) es 3 debido a que se presentan tres grupos hidroxilos disponibles por unidad de anhidroglucosa (Peñaranda y col 2008). El conocimiento sobre los cambios estructurales en el gránulo de almidón causados por la modificación con reactivos químicos es de importancia para la comprensión de los cambios en las propiedades funcionales y para el desarrollo de almidones modificados con las propiedades deseadas (Singh y col 2007). La modificación química involucra la introducción de grupos funcionales en la molécula del almidón, provocando cambios en las propiedades fisicoquímicas, funcionales y estructurales del almidón nativo; estos cambios son debido a que se altera su comportamiento de formación de pastas, gelatinización y retrogradación (Choi y Kerr 2003). En la industria de los alimentos el uso del almidón modificado con alto grado de sustitución es limitado; sin embargo, los almidones que tienen un bajo grado de sustitución (GS) de 0.01-0.2, son los recomendados por la administración de medicamentos y alimentos (FDA por sus siglas en inglés) (Singh y col 2007). El acetato de almidón con grados de sustitución 0.01 - 0.2 está

aprobado por la FDA para uso alimentario, para mejorar la unión, el espesamiento, la estabilidad y la texturización (de Graaf y col 1998). Las propiedades del almidón dependen de la fuente botánica del almidón, el GS, la relación amilosa/amilopectina y de cómo fue modificada la estructura molecular del almidón. En las reacciones de sustitución, el número de grupos funcionales que se incorporan en la molécula de almidón, la velocidad y la eficiencia, dependen del tipo de reactivo y la concentración, el pH, la presencia de catalizador, el tiempo de reacción, el origen botánico del almidón, el tamaño y las características estructurales del gránulo nativo (Soetaredjo y col 2012).

La acetilación del almidón se lleva a cabo por la sustitución de los grupos OH de las posiciones C₂, C₃ y C₆ por los grupos acetilos. La sustitución está dada por un mecanismo de adición-eliminación. Los grupos OH libres presentan diferentes niveles de reactividad. El grupo OH primario se encuentra situado en C₆, el cual es más reactivo que los secundarios (C₂ y C₃) debido al impedimento estérico. El OH primario se encuentra localizado al exterior de la superficie de las moléculas de glucosa del almidón, mientras que los OH secundarios están localizados en el interior del gránulo, formando puentes de hidrogeno con los OH de las glucosas vecinas; el OH del C₂ es más reactivo que el C₃, principalmente porque es la forma más cercana al hemiacetal y, por tanto, es más ácido que el C₃ (Xu y col 2004).

b Almidón acetilado

La acetilación es uno de los métodos más usados de estabilización en la práctica comercial. La acetilación es una modificación química usada por la industria

de los almidones, que se obtiene por la esterificación del almidón nativo con los reactivos de anhídrido acético, vinil acetato o ácido acético, en el cual se lleva a cabo la introducción de los grupos acetilos ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$) que interfiere en el orden de la estructura del almidón nativo, así como también, en la reasociación de la amilosa y la amilopectina después de la gelatinización del almidón. Por la introducción de los grupos acetilos, este tipo de modificación química mejora sus propiedades funcionales. La principal acción de los grupos acetilos sustituyentes es la reducción de los enlaces entre las moléculas del almidón previniendo la asociación inter-cadenas (Liu y col 2012). Las reacciones que ocurren durante la acetilación son ilustradas en la **Figura 1**; en la reacción principal, el almidón es acetilado con anhídrido acético y con una base como catalizador. Esta reacción es un ejemplo de una sustitución nucleofílica en un carbono insaturado del anhídrido acético (Guerra-DellaValle y col 2007).

La acetilación provoca cambios en el almidón que le confiere características para ser utilizado en la industria de los alimentos, ya que este tipo de almidones puede ser utilizado como espesante. Los almidones acetilados son típicamente preparados por la adición lenta de anhídrido acético o vinil acetato a una suspensión de almidón alcalinizada con hidróxido de sodio a pH 7.5-9.0. Después que la reacción se completa, la solución de almidón es neutralizada y lavada (Mormoghtadaie y col 2009). El almidón acetilado es entonces recuperado como un polvo por centrifugación y secado. El anhídrido acético se liga con uno de los grupos hidroxilos formando un éster metílico. La característica primordial de los almidones acetilados es que precisan de menos temperatura para empezar a gelatinizar y

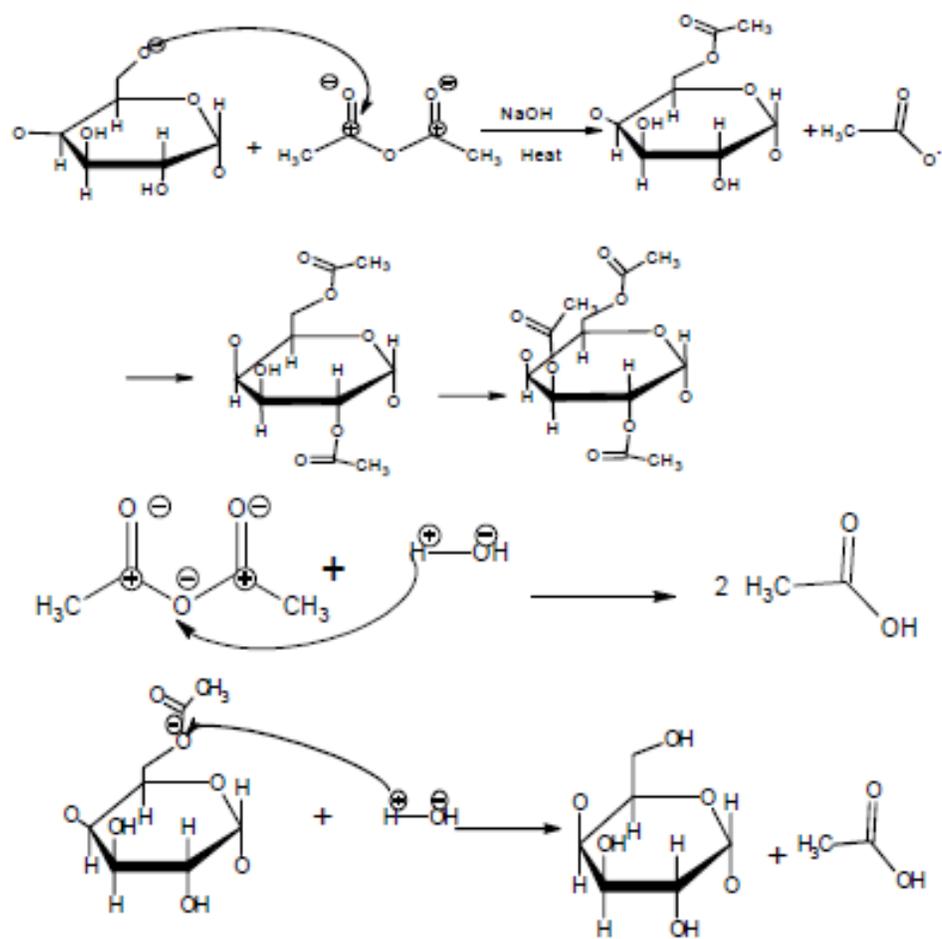


Figura 1. Reacciones químicas durante la acetilación.

Fuente: Xu y col (2004).

además, poseen un pico de gelatinización que se presenta 10 °C menor que los almidones nativos. Además, estos almidones no retrogradan tanto cuando son enfriados. Los almidones acetilados, particularmente los almidones acetilados entrecruzados, son utilizados principalmente como espesantes debido a su estabilidad y claridad (Thomas y Atwell 1999).

c Almidón succinatado

Los ésteres de almidón succinatado son preparados comercialmente por la reacción básica de anhídridos de alquencil succínico con el almidón granular en suspensión acuosa. La sustitución puede ocurrir en las posiciones 2, 3 y 6 de los carbonos de la unidad de glucosa. El anhídrido más utilizado para esta modificación es el octenilsuccinato (OSA, Octenyl Succinic Anhydride) y succínico. En la **Figura 2** se muestra la modificación química del almidón por succinación usando anhídrido succínico. La FDA establece $GS = 0.05$ con anhídrido succínico para modificaciones con aplicaciones alimentarias (Martínez 2007).

Los almidones succinados son efectivos emulsificadores por tener grupos bifuncionales tanto hidrofóbicos como hidrofílicos (Martínez 2007). Bao y col (2003) estudiaron las propiedades físicas de almidones modificados OSA de arroz, trigo y papa, concluyendo que la magnitud de los cambios en las propiedades físicas de los almidones modificados no dependía únicamente del grado de sustitución, sino del origen botánico de los almidones nativos.

Con la incorporación de grupos hidrofóbicos en la molécula de almidón normalmente hidrofílica, el polímero modificado adquiere propiedades activas de superficie útiles en la estabilización de emulsiones de aceite/agua (Liu y col 2012).

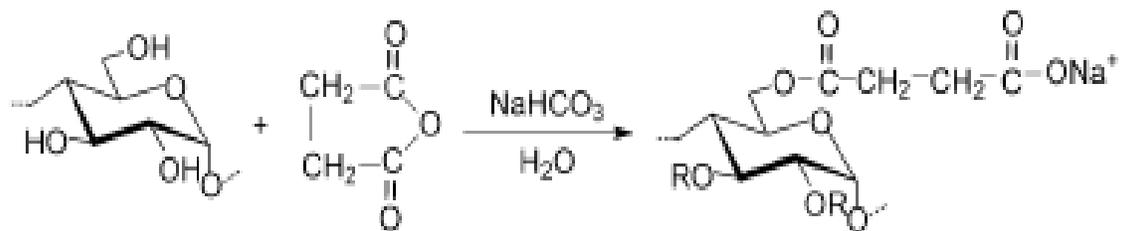


Figura 2. Esquema de reacción de la esterificación del almidón con anhídrido succínico.

Fuente: Wu y col (2014).

A diferencia de los surfactantes típicos, los almidones alquenil succinatados forman películas fuertes en la interfase aceite/agua, proporcionando a la emulsión resistencia a la reaglomeración. Las soluciones acuosas de los almidones alquenil succinatados y en particular almidón OSA, han sido usadas para estabilizar concentrados de sabor en bebidas, aceite en aderezos, para encapsular sabores, aromas y vitaminas en formulaciones mediante secado por aspersión (Shogren y col 2000).

d Almidón fosfatados

Son esteres derivados de ácido fosfórico y pueden ser agrupados en dos clases: almidón monofosfatado y almidón difosfatado (entrecruzado). Las principales sales inorgánicas que se utilizan para la producción de almidón fosfatado monoéster son el tripolifosfato de sodio (TPS), con la cual se obtienen almidones con bajo grado de sustitución (0.2), y el ortofosfato monosódico, el cual produce almidones con altos grados de sustitución (>0.2) (Liu y col 2012).

Los almidones fosfatados están diseñados para superar las deficiencias mostradas por los almidones nativos y pueden llevarse a cabo a través de la esterificación de los grupos hidroxilos con agentes fosforilantes, tales como el tripolifosfato de sodio, el meta fosfato de sodio y el oxiclورو de fósforo (Kim y col 1999). De acuerdo a la FDA, el fósforo residual en el almidón para uso alimenticio está regulado en base al agente fosfatante empleado. Para el almidón modificado por TPS el límite en el grado de sustitución (GS) está establecido en 0.04 (Kim y col 1999). El reactivo de tripolifosfato de sodio (TPS) es un anhídrido parcial del ácido ortofosfórico y es utilizado para formar ortofosfatos de almidón monoéster con un GS de 0.02. Puede usarse a temperaturas moderadas (100 °C a 120 °C) en la fosfatación del almidón. El

almidón fosfatado por esterificación ha sido preparado para alcanzar niveles de fosfatación mayores al 2 % por la vía de los métodos convencionales. Sin embargo, la fosfatación mediante el método de extrusión termoplástica, normalmente producen almidones fosfatados a un nivel mucho menor de fósforo que van del 0.1 al 0.4 % (Kim y col 1999).

e Almidón modificado por doble sustitución: adipatación-acetilación

Uno de los reactivos más utilizados para modificar almidones alimentarios es el anhídrido mixto adípico-acético, que forman adipatos de dialmidón acetilado. El ácido adípico reacciona con el almidón produciendo principalmente almidones reticulados y monoderivados. Algunas de las ventajas que presentan estos almidones modificados con respecto a los almidones naturales son: aumento de la estabilidad frente a calor, pH, corte, descongelación y resistencia a ciclos de congelación-descongelación (Liu y col 2012). Cuando los grupos acetilo se introducen en los almidones, la tendencia es de deteriorar la claridad de estos almidones, modificando la textura y reduciendo en gran medida la sinéresis provocada cuando se mantienen a baja temperatura. Al introducir los grupos adipatos y acetilos en los almidones estabilizados, interrumpen la linealidad de la amilosa y segmentos de ramas de amilopectina. Ellos interfieren estéricamente con la alineación intermolecular (Harper 1981).

Malí y col (2001) modificaron almidón de yuca utilizando el proceso de extrusión termoplástica, variando contenidos de humedad, concentración de ácido adípico, anhídrido acético y la velocidad de tornillo, obteniendo como resultado almidones con una disminución en la cohesión del gel, en la claridad de la pasta, índice de absorción y solubilidad de agua, una mayor dureza del gel y una disminución en el proceso de retrogradación, en comparación con almidones nativos. La mezcla de reactivos

anhídridos utilizados para la reacción de entrecruzamientos crea enlaces éster orgánicos en almidón que es relativamente estable bajo condiciones de pH neutro. Bajo condiciones de pH extremo, sin embargo, estos tipos de entrecruzamiento son menos estables que los enlaces éter o ester inorgánicos. Además, la reacción de la mezcla anhídrida es llevada a cabo a pH menores a 9. Cuando la mezcla de los reactivos anhídridos es utilizada, el almidón es también sustituido con grupos acetyl (Thomas y Atwell 1999).

El adipato dialmidón acetilado es utilizado como aditivo alimentario: espesante, soporte para aditivos y agente de recubrimiento. Puede ser de origen natural o derivado de cereales genéticamente modificados. Se emplea en diversos productos y utilizado en grandes dosis puede provocar hiperactividad.

f Modificación del almidón por extrusión reactiva

El almidón se utiliza ampliamente en la producción de productos alimentarios e industriales. La modificación química del almidón a menudo se requiere para mejorar sus propiedades para aplicaciones específicas. Tradicionalmente, los esteres de almidón con bajo grado de sustitución (GS) se han preparado en medio acuoso mediante procesos convencionales (Xie y col 2006). Los métodos convencionales de modificación de almidón requieren una cantidad excesiva de reactivos y pueden causar contaminación ambiental por químicos sin reaccionar (Landerito y Wang 2005). La tecnología de extrusión es un proceso de alta temperatura y corto tiempo, con la ventaja de alta versatilidad y ausencia de efluentes que puede superar estos problemas utilizando cantidades reducidas de reactivos (Mali y col 2002). Durante la extrusión, el almidón es calentado, transportado y comprimido por uno o dos tornillos

y presionado hacia una matriz a alta temperatura y presión resultando en cambios moleculares (Murúa-Pagola y col 2009).

La extrusión reactiva (REX por sus siglas en inglés) se ha definido como la reacción en el proceso de extrusión de los polímeros en el extrusor (Xanthos 1992). La extrusión reactiva fue desarrollada en la década de los 80s, principalmente para la modificación de polímeros sintéticos. Desde entonces, la tecnología ha sido desarrollada rápidamente y se ha aplicado en diversas áreas. Extrusores de simple y doble tornillo han sido utilizados como reactores químicos para la modificación de almidón. Aunque la extrusión no se utiliza ampliamente para las modificaciones de almidón, ésta tiene un gran potencial. Las reacciones se llevan a cabo de forma continua y rápidamente en el extrusor. El almidón se hace fluir mediante una fuente de alimentación, pasando por el extrusor ya sea de tornillo simple o doble, se dosifica el reactivo y neutraliza por dosificadores para finalmente salir en forma de pellets (Murúa-Pagola y col 2009).

El uso de un extrusor como reactor químico permite manejar polímeros de alta viscosidad en ausencia de disolventes. También ofrece una gran flexibilidad operativa, como resultado de la amplia gama de condiciones de procesamiento en presión y temperatura (0-500 bar y 70-500 °C), posibilidad de inyección múltiple, tiempo de residencia controlado (distribución) y grado de mezcla (Xie y col 2006). Las ventajas de la extrusión incluyen construcción simple, operación fácil, bajo costo de tratamiento de la muestra, producción en masa y propiedades físicas uniformes (Watano y col 2002). Las reacciones se llevan a cabo de manera continua y rápida en el extrusor; los extrusores pueden manejar líquidos viscosos y la gelificación del almidón no es un problema. El almidón se plastifica en el extrusor con cantidades muy pequeñas de

agua (16-20%), lo que reduce los requisitos de secado posteriores. Aunque la extrusión no se utiliza ampliamente para modificaciones de almidón, tiene un gran potencial (Miladinov y Hanna 2000).

B PELÍCULAS COMESTIBLES

En los últimos años, la demanda creciente de alimentos que conserven al máximo sus propiedades sensoriales ha fomentado una mejora continua de los procesos empleados en la industria alimentaria, con el objetivo de asegurar su conservación sin afectar su calidad y vida útil (Soliva y Martín 2001; Saberi y col 2016).

El desarrollo de películas comestibles y revestimientos o recubrimientos biodegradables ha recibido mayor atención porque guía o conduce a la extensión de la vida de anaquel de los alimentos. Una película comestible es definida como una capa delgada de material comestible formada sobre un alimento, como un recubrimiento, o colocada sobre componentes alimenticios (Krochta y De Mulder-Johnston 1997; Ochoa y col 2017). El objetivo de las películas comestibles es producir cubiertas naturales a base de biopolímeros, con propiedades específicas, que puedan ser consumidas con el alimento. La función de estos materiales es controlar la pérdida de humedad y el intercambio respiratorio a través de la permeabilidad selectiva a los gases. Pueden emplearse como barrera a gases y vapor de agua, para este propósito se aplican sobre la superficie del alimento como es el caso del recubrimiento de frutas y hortalizas frescas, en donde la función primordial es la de restringir la pérdida de humedad de la fruta hacia el ambiente y reducir la absorción de oxígeno por la fruta para disminuir la tasa de la actividad respiratoria (Bósquez-Molina 2003; Jiménez y col 2012). Dichas películas también pueden mejorar las propiedades mecánicas y

controlar la pérdida de sabores y aromas en muchos alimentos (Ayranci y Tunc 2001; Janjarasskul y Krochta 2010; Ochoa y col 2017).

Una de las ventajas de esta tecnología es el hecho de que estos materiales pueden servir como vehículos de otros ingredientes con un propósito específico. Las películas y recubrimientos representan una alternativa a los materiales comerciales de empaque que se emplean en los productos alimentarios, pues desde el punto de vista de protección del ambiente, se conciben como menos costosos que los plásticos por lo que su uso con este propósito reduciría significativamente la basura del envasado asociada con los alimentos frescos y procesados (Bósquez-Molina 2003).

Los principales componentes de las películas comestibles son proteínas, lípidos y polisacáridos. Las formulaciones pueden incluir, además, plastificantes y emulsificantes de distinta naturaleza química con el fin de mejorar las propiedades de las películas (Saavedra y Algecira 2010).

Una gran variedad de polisacáridos y sus derivados han sido evaluados por su uso potencial como empaques comestibles ya que son muy abundantes, de bajo costo, fáciles de manipular y, además, poseen buenas propiedades para la formación de películas (Robertson 2013).

Los polisacáridos poseen una secuencia simple, pero pueden adoptar conformaciones complicadas e impredecibles. Además, si bien la mayoría de los carbohidratos son neutros, la presencia en sus estructuras de un número relativamente grande de grupos hidroxilo y otros componentes hidrofílicos indica que los enlaces de hidrógeno pueden jugar un rol importante en la formación y características del recubrimiento. Los polisacáridos utilizados para películas y recubrimientos comestibles incluyen celulosa, derivados de pectina, extractos de algas, exudados de gomas,

gomas fermentadas, quitosano y derivados de almidón. Los polisacáridos forman películas comestibles transparentes y homogéneas con propiedades mecánicas moderadas y buenas propiedades de barrera a gases. Sin embargo, la aplicación de estas películas está limitada por su solubilidad en agua y pobre permeabilidad al vapor de agua. Para resolver este inconveniente, se han propuesto mezclas con diferentes biopolímeros, adición de materiales hidrófobos tales como aceites o ceras, o bien la modificación química de la estructura del polímero (Campos y col 2011).

Entre los carbohidratos más utilizados para la formación de películas comestibles, el almidón ha sido considerado uno de los materiales más prometedores debido a su atractiva combinación de precio, abundancia y comportamiento termoplástico.

1 Mecanismos de formación de películas comestibles

Las películas comestibles o biodegradables pueden obtenerse de almidón nativo o de sus componentes, amilosa y amilopectina, por medio de dos técnicas: casting con un posterior secado (método húmedo) o un procesamiento termoplástico (método seco). También se pueden utilizar almidones modificados o pregelatinizados para obtener películas de almidón. El método húmedo (el método más empleado) consiste en la formación de la película mediante una dispersión o bien una emulsión. El proceso completo (desde el almidón nativo, modificado o pre-gelatinizado hasta la película final) puede estar dividido en diferentes etapas: gelatinización y dispersión, homogeneización de la mezcla (en el caso de emulsión o mezclas), vertido a la placa (casting) y secado (Mali y col 2005).

Las películas comestibles generalmente son formadas después de la solubilización, dispersión o emulsificación de un polímero formador de película en un

solvente o en un medio de grado alimenticio (etanol, ácido orgánico, etc.). Son aplicadas directamente en una solución formadora de películas sobre el alimento o sobre un soporte y se requiere de la evaporación del solvente. Películas con materiales termoplásticos amorfos o cristalinos como ceras o lípidos y derivados o bien con materiales termoplásticos (almidón plastificado, proteínas, etc), pueden ser formadas por extrusión o por aplicación directa a temperaturas altas mientras continúan plásticas (Guilbert y col 1995).

En cualquier operación de recubrimiento de alimentos en donde la formación de una película polimérica es aplicada, dos tipos de fuerzas están involucradas, entre las moléculas del polímero por un lado (cohesión), y entre la película y la superficie del alimento por el otro (adhesión). El grado de cohesión afecta las propiedades de la película tales como resistencia, flexibilidad y permeabilidad. Una cohesión fuerte reduce flexibilidad, propiedades de barrera de gas y vapor y un incremento en la porosidad. La cohesión de las películas es favorecida por las cadenas poliméricas largas. Una evaporación excesiva del solvente o tasa de enfriamiento, que es generalmente requerida para razones industriales, puede producir películas no cohesivas debido a la inmovilización prematura de las moléculas poliméricas (Guilbert y col 1995).

Para la formación de las películas se han desarrollado diversas técnicas, ya sea generando un recubrimiento sobre el alimento o bien películas independientes. A continuación, se presentan algunas técnicas comunes en el área de investigación.

a Método de casting (vertido en placa)

El método de casting o vertido en placa es la técnica que se utiliza para formar películas a partir de una solución que contenga el polímero formador. Para esto, es

necesario un calentamiento con exceso de agua, posteriormente se vierte la solución en soportes o placas, y finalmente esta solución se seca a determinadas condiciones de temperatura y humedad relativa, para finalmente desprender las películas del soporte, esta técnica también es conocida como gelatinización térmica. Este tipo de películas independientes se pueden aplicar de forma directa al alimento (Marzo-Rojas 2010).

b Extrusión

Uno de los principales contrastes cuando se reemplazan los polímeros sintéticos por naturales es que, en la mayoría de los casos, las películas comestibles no pueden ser producidas utilizando procesos industriales. Algunos de estos polímeros son elaborados por casting, que involucran tiempos de secado muy largo. Una solución a este problema es la producción de compuestos de almidón por un tratamiento termoplástico (Jiménez y col 2012).

El almidón termoplástico granular obtenido por la técnica de extrusión puede ser exitosamente utilizado como semi-producto para la manufactura de películas biodegradables, para aplicaciones de agricultura y empaque. Durante la producción, es necesario observar el estricto régimen tecnológico, en particular en lo que se refiere a la distribución de temperatura en las diferentes secciones del extrusor (Wójtowicz y Moscicki 2011).

Durante las últimas décadas, los investigadores han obtenido películas a base de almidón por medio de procesos térmicos. De esta manera el procesamiento de almidón incluye dos etapas principales. Primeramente, el almidón es mezclado con plastificantes y extrudido para destruir los gránulos de almidón, después en la etapa final la pasta obtenida (o pellets) es termo-moldeada para formar películas. Los

investigadores consideran que la variable más importante en el procesamiento térmico del almidón es la temperatura. La velocidad de tornillo también es un parámetro importante en el procesamiento; por ejemplo, a velocidades altas de tornillo se puede incrementar el esfuerzo cortante en el extrusor, lo cual es favorable en el rompimiento y mezclado del material. Sin embargo, velocidades altas disminuyen el tiempo de residencia del material en el extrusor, lo que podría dar como resultado un almidón mal procesado (Chaudhary y col 2008).

En los últimos años se han realizado una serie de trabajos orientados a la formación de películas comestibles haciendo uso del proceso de extrusión. Calderón-Castro y col (2018) obtuvo películas comestibles a partir de una formulación de almidón de maíz alto en amilosa y glicerol utilizando el proceso de extrusión, con el objetivo de obtener películas con buenas propiedades mecánicas y de barrera y llevar a cabo su aplicación en un fruto modelo para mejorar su vida postcosecha.

Por su parte, Li y col (2011) elaboraron películas comestibles de almidón por medio de extrusión, con especial atención en los efectos del contenido de amilosa de diferentes almidones de maíz, en el procesamiento de las películas y su comportamiento. Se encontró que mientras el contenido de amilosa incrementaba, se dificultaba más el procesamiento por extrusión, lo que ocasionaba mayor fuerza de torque y mayor presión de dado; esta situación podía ser superada con un incremento de agua, temperatura, velocidad de tornillo y/o disminuyendo la tasa de alimentación. Bajo ciertas condiciones de extrusión, el contenido de amilosa tuvo una influencia significativa en la microestructura y propiedades mecánicas y térmicas de las películas de almidón. Liu y col (2005) se encargaron de seleccionar los parámetros óptimos de extrusión en la elaboración de películas comestibles derivadas de polímeros. Para

esto, se utilizó pectina, almidón de chícharo y mezclas de alginato de sodio/gelatina. Debido a la heterogeneidad de los polímeros de alimentos, su rendimiento y demandas de procesamiento durante la extrusión fueron química y físicamente complejos, por lo que las condiciones del proceso variaron notablemente para cada una de las materias primas empleadas.

El proceso de extrusión como método de elaboración de películas comestibles presenta como desventaja el espesor obtenido, el cual es muy grueso, por lo que no puede ser utilizado comúnmente como película comestible, sino más bien como material de empaque; además, su manejo es muy complicado. Sin embargo, la extrusión puede ser empleada para modificar la matriz almidonosa a utilizar como cobertura y con ello mejorar las características de formación y aplicación de películas (Calderón-Castro y col 2018). No obstante, existe muy poca información con respecto a la formación de películas con almidones modificados por extrusión, por tanto, este es un campo que puede ser ampliamente estudiado.

2 Propiedades funcionales de las películas comestibles

Las películas comestibles presentan diferentes propiedades funcionales que dependerán de su formulación y del proceso de elaboración. Entre las propiedades más importantes evaluadas en las películas comestibles se encuentran las propiedades de barrera a gases como el O₂, CO₂ y vapor de agua, el porcentaje de materia soluble que orienta las aplicaciones de la película y parámetros de apariencia, especialmente cuando están diseñadas para utilizarse en alimentos (Márquez-Hernández 2010). Otra característica a evaluar son las propiedades mecánicas; es muy importante que la película o recubrimiento comestible, posea buenas propiedades mecánicas pues, por mucho que dé resultados óptimos en las propiedades anteriores,

de nada serviría si no va a conservar una integridad mínima durante el manejo, embalaje y transporte (Debeaufort y col 1998).

a Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas son importantes para las películas y los recubrimientos comestibles, ya que proporcionan una indicación de la durabilidad de las películas y la capacidad del revestimiento para mejorar la integridad mecánica de los alimentos (Regalado y col 2006). La resistencia a la tracción y la elongación a la ruptura, se utilizan con frecuencia para caracterizar las propiedades mecánicas de las películas; la resistencia a la tracción es la tensión máxima soportada por la película hasta el momento en que colapsa. La elongación a la ruptura es una medida de la flexibilidad de la película y se puede considerar como una característica que define la capacidad de la película para deformarse en su lugar antes de que colapse. Estas mediciones son importantes ya que las propiedades mecánicas de las películas o recubrimientos dependen de la naturaleza filmogénica del material utilizado, que está directamente relacionado con su cohesión estructural (Lacroix y Ouattara 2000). Las películas y recubrimientos comestibles deben ser resistentes a la ruptura y la abrasión, para reforzar la estructura de los alimentos y facilitar el manejo y/o ser lo suficientemente flexibles para adecuarse a cualquier deformación del producto sin romperse (Andrade-Pizarro y col 2015).

Múltiples factores, como la composición de la película, la temperatura, la humedad relativa y el tiempo de almacenamiento, afectan las propiedades mecánicas (Guilbert y Biquet 1995). Las interacciones entre el material formador de la película con otras sustancias como agua, plastificantes, lípidos y otros aditivos dispersos en la matriz, influyen notablemente en su comportamiento mecánico (Guilbert y col 1995).

Es posible mejorar las propiedades mecánicas mediante la adición de plastificantes, dado que estos compuestos debilitan las interacciones moleculares del biopolímero incrementando su flexibilidad y favoreciendo la formación de una red estructural más homogénea, lo que a su vez permite una mejor distribución de las sustancias hidrofóbicas (Park y col 2001). En general, la adición de plastificantes conduce a una disminución en resistencia a la tracción y un aumento en la elongación (Guilbert y Biquet 1995).

Las propiedades mecánicas de las películas podrían proporcionar una indicación de la integridad esperada de la película en condiciones de estrés que podría ocurrir durante el procesamiento, manejo y almacenamiento (Park y col 2001). Las propiedades físicas de las películas antes mencionadas influyen en la efectividad de la aplicación de estos empaques en el campo de los alimentos y por consiguiente en la calidad del alimento almacenado. Las propiedades mecánicas aseguran la integridad y la conservación de los empaques, mientras que las propiedades tales como la humedad, la resistencia al agua y la permeabilidad al vapor de agua son también importantes, ya que determinan la protección que se le brinda al alimento mientras que éste está en contacto con el agua, así como la calidad del envase o empaque cuando se aplica en alimentos con una alta actividad de agua (Bohórquez y col 2016).

b Propiedades de barrera

1) Permeabilidad al vapor de agua

Una propiedad importante de las películas es su función como barreras contra la humedad, ya que se busca que las películas comestibles disminuyan la transferencia de humedad entre el producto y el medio. Dicha propiedad es medida con el valor de

permeabilidad a vapor de agua. Se requiere que la permeabilidad al vapor de agua sea lo más baja posible (Zhong y Xia 2008).

La permeabilidad al vapor de agua es un fenómeno de difusión, que se define como la transferencia del vapor de agua que atraviesa una unidad de superficie o espesor de cierto material, y cuya transmisión es provocada por la diferencia de presión existente en ambos lados del material, bajo ciertas condiciones de temperatura y humedad relativa (Guilbert y col 1995). La transferencia de agua en materiales poliméricos ocurre por difusión molecular. Este proceso se desarrolla en tres etapas: (1) movimiento del permeable hacia la superficie de la estructura de la película y su adsorción dentro de la matriz polimérica; (2) difusión a través de los poros formados por el movimiento de la cadena polimérica de la película y (3) evaporación a partir de la superficie de la película y su consecuente dispersión en el aire (Kester y Fennema 1986).

La permeabilidad de una película comestible varía en función del polímero. Los materiales poliméricos presentan un amplio rango de propiedades dependientes de su composición y estructura química, interacción establecida entre éste y la molécula del permeante, el tipo de fuerzas entre las cadenas poliméricas que forman la matriz de la película, el grado de entrecruzamiento entre las moléculas, la cristalinidad y la presencia de plastificantes o aditivos y condiciones de procesamiento, factores que afectan las propiedades de barrera a los gases y vapores. Las películas basadas en compuestos de naturaleza hidrófoba como resinas y ceras, proteínas no solubles en agua, son las más eficaces retardando los intercambios de humedad. Sin embargo, las películas de hidrocoloides solubles en agua se comportan pobres como barrera frente al paso del vapor de agua, debido a que son de naturaleza hidrófila, tienen

afinidad por el agua, y permiten su paso, lo cual limita sus aplicaciones (Marzo-Rojas 2010).

Para la conservación de alimentos se deben utilizar películas que satisfagan de manera eficiente la permeación al vapor de agua entre el alimento y el medio ambiente; es decir, que acorde a los requerimientos de cada alimento, se apliquen los recubrimientos cuyo intercambio de vapor de agua sea adecuado para evitar el deterioro de los alimentos, principalmente frutos frescos (Domínguez-Martínez 2017).

2) Permeabilidad de gases

La aplicación de las películas comestibles se debe en gran medida a las propiedades de barrera a gases que presenten, ya que estas pueden influir en diferentes procesos que pueden ocurrir en los alimentos (oxidación, cambios de textura por pérdida o ganancia de humedad, pérdida de aromas, entre otros), y por lo tanto incidir en su calidad final (Montalvo y col 2012).

Las propiedades de barrera a los gases de las películas comestibles, incluido el oxígeno, el dióxido de carbono, el etileno y los volátiles, son necesarios para retardar la respiración de los productos frescos y evitar el intercambio de compuestos de aroma y sabor de los alimentos con el medio ambiente. Sin embargo, la modificación de la atmósfera interna mediante el uso de recubrimientos comestibles puede desarrollar etanol y sabores alcohólicos como resultado de la fermentación anaeróbica asociada con un exceso de dióxido de carbono o concentraciones demasiado bajas de oxígeno (Lin y Zhao 2007).

La selección de un material de recubrimiento con la permeabilidad adecuada para diversos gases es fundamental para modificar el entorno interno de los productos frescos con el fin de preservar los alimentos. Además, controlar la temperatura

ambiental y la relativa humedad también es fundamental para modificar el entorno interno de los productos frescos, ya que la permeabilidad del recubrimiento y la respiración se ven afectados por estos parámetros (Lin y Zhao 2007).

En el caso de recubrimientos basados en hidrocoloides existe una permeabilidad selectiva a los gases, lo cual permite un intercambio gaseoso controlado, prolongando la vida útil del producto, al retrasar la maduración y la senescencia (Marzo-Rojas 2010).

3) Solubilidad en agua

La solubilidad en agua se considera como un indicador de la resistencia de las películas comestibles en el agua, factor importante en el preembalaje de productos alimenticios debido a la alta actividad del agua y la posibilidad de contaminación en presencia de agua (Bourtoom y Chinnan 2008).

La solubilidad de la película es un factor importante que determina su biodegradabilidad cuando se utiliza como un medio para proteger los alimentos (Anchundia y col 2016). Además, determina las aplicaciones posibles de las películas. Las aplicaciones potenciales pueden requerir insolubilidad en el agua para mejorar la integridad del producto y la resistencia al agua. Sin embargo, en algunos casos la solubilidad en agua de la película antes del consumo del producto podría ser beneficiosa (Pérez-Gago y col 1999).

La solubilidad involucra la penetración de las moléculas de agua en la matriz polimérica, esto es seguido por la disrupción de las fuerzas de Van der Waals entre las cadenas poliméricas. Esta propiedad también está relacionada con las propiedades de barrera al vapor de agua, ya que entre mayores sean los valores de barrera menor será su solubilidad en agua (Aguilar-Méndez y col 2008).

Los materiales formadores de películas comestibles que son solubles en agua producen películas de solubilidad variada dependiendo de la fuente y de las condiciones de formación de la película y de los tratamientos efectuados. Por ejemplo, aislados de proteínas del suero nativo producen películas totalmente solubles en agua, pero soluciones de aislados de proteínas del suero desnaturalizadas térmicamente producen películas en las cuales las proteínas son mayormente insolubles (García y col 2009).

IV JUSTIFICACIÓN

El almidón de maíz es prometedor para la formación de películas biodegradables, especialmente para aplicaciones alimentarias. Estudios previos han demostrado que las películas comestibles elaborados a partir de almidón poseen buenas propiedades mecánicas, es por ello que este ingrediente es ampliamente utilizado. No obstante, presentan un carácter hidrofílico que permite el paso de agua a través de ellas. Dichas propiedades de barrera, pueden ser mejoradas realizando modificaciones químicas en la estructura del almidón nativo. Entre las modificaciones más utilizadas a nivel industrial se encuentran la acetilación y succinación, debido a que provee al almidón características de estabilidad y baja afinidad al agua. El almidón modificado químicamente tiene aplicaciones que son reguladas por sus características, tales como el grado de sustitución. Por lo tanto, es importante conocer el efecto de diferentes grados de sustitución para uso alimentario sobre las características fisicoquímicas, morfológicas y estructurales del almidón de maíz, principalmente si va destinado al uso alimentario. Por otro lado, el principal proceso a escala industrial para producir estos almidones modificados es el método húmedo, sin embargo, requiere una cantidad en exceso de reactivos y periodos largos de tiempo. En comparación con los métodos convencionales, la extrusión reactiva es un proceso más económico y ecológico en el ahorro de energía y reactivo para la preparación de almidones modificados.

V OBJETIVOS

A OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto del grado de sustitución de almidón de maíz (*Zea mayz* L.) modificado químicamente utilizando la tecnología de extrusión sobre las propiedades mecánicas, de barrera y estructurales en películas comestibles.

B OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Modificar químicamente almidón de maíz con diferentes grados de sustitución utilizando la tecnología de extrusión en función de un diseño experimental previamente establecido.
2. Evaluar el efecto del contenido de reactivo (anhídrido acético y succínico) y de las variables del proceso de extrusión (TE y VT) sobre las variables de respuesta evaluadas (GS, IAA e ISA) de los almidones modificados.
3. Elaborar películas comestibles utilizando los almidones obtenidos en el objetivo 1 a través del proceso de casting y evaluar el efecto del grado de sustitución del almidón modificado y contenido de glicerol sobre las propiedades funcionales.
4. Optimizar el proceso mediante la metodología de superficie de respuesta para obtener películas comestibles con las mejores propiedades mecánicas, de barrera y realizar su validación.
5. Caracterizar estructuralmente (RVA, Rayos X, MEB, FTIR y CDB) las PC optimizadas.
6. Aplicar las películas comestibles optimizadas sobre un fruto modelo y evaluar su efecto en la calidad poscosecha con base en cambios en firmeza de la pulpa, pérdida de peso, color, pH, sólidos solubles y acidez titulable.

VI MATERIALES Y MÉTODOS

A MATERIALES

Para la elaboración de las películas comestibles se utilizó como materia prima almidón de maíz nativo y glicerol como plastificante. Para las modificaciones químicas del almidón nativo se utilizó el reactivo anhídrido acético y anhídrido succínico.

B MÉTODOS

La preparación de las películas comestibles se llevó a cabo en 2 etapas. La primera etapa consistió en realizar un diseño que permite la predicción de las respuestas de grado de sustitución (GS), índice de absorción de agua (IAA) e índice de solubilidad en agua (ISA) de los almidones modificados por acetilación y succinación utilizando el proceso de extrusión reactiva. Los factores del diseño para predecir el GS fueron: temperatura de extrusión (TE) (80-160°C), velocidad de tornillo (VT) (100-200 rpm) y contenido de reactivo (CR) (acetilación, 0-13%) (succinación, 0-3%) (**Cuadros 1 y 2**). El análisis de datos se realizó mediante un diseño central rotatable de segundo grado utilizando el paquete estadístico Design Expert 7.0 (Stat-Ease 2005).

Una vez desarrollado el diseño de predicción del GS, IAA e ISA de los almidones modificados, se procedió a realizar las modificaciones químicas (acetilación y succinación) del almidón con el GS requerido por el diseño experimental para la elaboración de las películas comestibles (**Cuadros 3 y 4**) y así evaluar el efecto del GS sobre las propiedades funcionales. Para la elaboración de las películas comestibles se utilizó el método de casting.

Cuadro 1. Diseño experimental empleado para obtener diferentes combinaciones de temperatura de extrusión, velocidad de tornillo y reactivo para la elaboración de almidones modificados químicamente por acetilación.

Tratamiento^a	TE (°C)	VT (rpm)	Reactivo (%)
1	96	120	2.64
2	144	120	2.64
3	96	180	2.64
4	144	180	2.64
5	96	120	10.36
6	144	120	10.36
7	96	180	10.36
8	144	180	10.36
9	80	150	6.50
10	160	150	6.50
11	120	100	6.50
12	120	200	6.50
13	120	150	0.00
14	120	150	13.00
15	120	150	6.50
16	120	150	6.50
17	120	150	6.50
18	120	150	6.50
19	120	150	6.50
20	120	150	6.50

^aEl orden de la tabla no corresponde al orden de corrida experimental.

TE = Temperatura de Extrusión; VT = Velocidad de tornillo.

Cuadro 2. Diseño experimental empleado para obtener diferentes combinaciones de temperatura de extrusión, velocidad de tornillo y reactivo para la elaboración de almidones modificados químicamente por succinatación.

Tratamiento^a	TE (°C)	VT (rpm)	Reactivo (%)
1	96	120	0.61
2	144	120	0.61
3	96	180	0.61
4	144	180	0.61
5	96	120	2.39
6	144	120	2.39
7	96	180	2.39
8	144	180	2.39
9	80	150	1.50
10	160	150	1.50
11	120	100	1.50
12	120	200	1.50
13	120	150	0.00
14	120	150	3.00
15	120	150	1.50
16	120	150	1.50
17	120	150	1.50
18	120	150	1.50
19	120	150	1.50
20	120	150	1.50

^aEl orden de la tabla no corresponde al orden de corrida experimental.

TE = Temperatura de Extrusión; VT = Velocidad de tornillo.

Cuadro 3. Diseño experimental empleado para obtener diferentes combinaciones de contenido de plastificante y grado de sustitución para la elaboración de películas comestibles a partir de almidón acetilado.

Tratamiento^a	GS	CG (%)
1	0.03	17.20
2	0.17	17.20
3	0.03	27.80
4	0.17	27.80
5	0.00	22.50
6	0.20	22.50
7	0.10	15.00
8	0.10	30.00
9	0.10	22.50
10	0.10	22.50
11	0.10	22.50
12	0.10	22.50
13	0.10	22.50

^aEl orden de la tabla no corresponde al orden de corrida experimental.

GS = Grado de sustitución; CG = Contenido de Glicerol.

Cuadro 4. Diseño experimental empleado para obtener diferentes combinaciones de contenido de plastificante y grado de sustitución para la elaboración de películas comestibles a partir de almidón succinatado.

Tratamiento^a	GS	CG (%)
1	0.01	17.20
2	0.04	17.20
3	0.01	27.80
4	0.04	27.80
5	0.00	22.50
6	0.05	22.50
7	0.03	15.00
8	0.03	30.00
9	0.03	22.50
10	0.03	22.50
11	0.03	22.50
12	0.03	22.50
13	0.03	22.50

^aEl orden de la tabla no corresponde al orden de corrida experimental.

GS = Grado de sustitución; CG= Contenido de Glicerol.

1 Modificación química del almidón

a Acetilación

La modificación por acetilación se realizó a través del proceso extrusión de acuerdo con el método descrito por Castro-Islas (2014) con algunas modificaciones empleando como reactivo anhídrido acético. En la **Figura 3** se muestra el esquema para la elaboración del almidón de maíz modificado. Se adicionó el anhídrido acético en base seca con respecto al almidón de acuerdo con el diseño experimental (0-13%) (**Cuadro 1**). El reactivo fue asperjado en la muestra del almidón y después se ajustó la humedad a 20%. Una vez agregado el reactivo, el almidón fue extrudido utilizando un extrusor de laboratorio de doble tornillo (Shandong Light M&E LT32L, China), donde las condiciones evaluadas fueron la concentración de anhídrido acético (0-13%), temperatura de extrusión (zona 3) (80-160°C) y la velocidad de tornillo (100-200 rpm), esto con el objetivo de encontrar el grado de sustitución del almidón de acuerdo con el diseño experimental. El almidón acetilado por extrusión fue secado a 45 °C durante 24 horas, antes de molerse y tamizarse en malla de 250 µm para los posteriores análisis y uso como materia prima para la elaboración de películas comestibles.

b Succinación

La modificación por succinación se determinó siguiendo la misma metodología descrita para almidones acetilado con algunas modificaciones de acuerdo con el método descrito por Miladinov y col (2000), empleando como reactivo el anhídrido succínico a través del proceso extrusión. Las condiciones evaluadas fueron la concentración de anhídrido succínico (0-3%), temperatura de extrusión (80-160°C) y la velocidad de tornillo (100-200 rpm) (**Cuadro 1**).

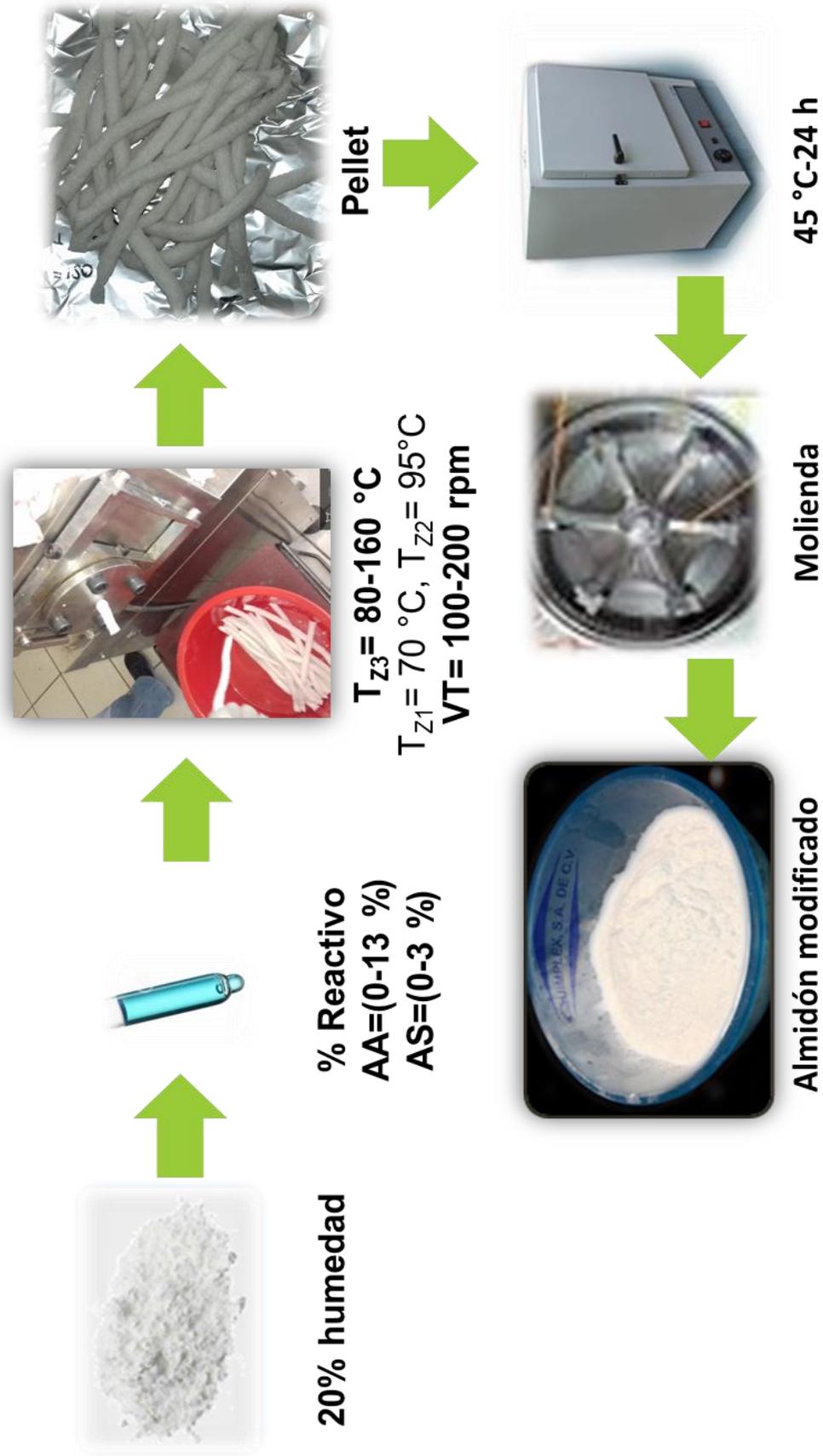


Figura 3. Proceso de Modificación química del almidón utilizando el proceso de extrusión.

1) **Grado de sustitución de los almidones modificados**

a) **Grado de sustitución de los almidones acetilados**

El grado de sustitución fue determinado por el método descrito por Murúa-Pagola y col (2009). Se midió 1 g de la muestra y fue disuelto en 10 mL de dimetil sulfóxido. La mezcla se agitó y se mantuvo a 70 °C durante 10 min. Posteriormente, se dejó enfriar y se le agregaron 5 gotas de fenolftaleína como indicador. Esta solución se tituló usando una solución de NaOH 0.05 M hasta que cambió el viraje. El grado de sustitución fue calculado utilizando la siguiente ecuación:

$$GS = \frac{0.162 \times (A \times M)/W}{1 - (0.102 \times (A \times M)/W)}$$

Donde:

A = Volumen de NaOH gastado en la titulación de la muestra (mL).

M = Molaridad de la solución de NaOH.

W = Cantidad de muestra (g).

GS = Grado de sustitución.

162 = Peso molecular de la anhidroglucosa.

102 = Peso molecular del anhídrido acético.

b) **Grado de sustitución de los almidones succinatados**

Se determinó siguiendo la misma metodología descrita para almidones acetilados. El grado de sustitución fue calculado usando la ecuación descrita por Song y col (2006) utilizando la masa molar del anhídrido succínico (100 g/mol) en lugar de la masa molar del anhídrido acético. Se llevaron a cabo tres repeticiones por cada análisis y fue reportado el promedio de las mediciones.

1) Índice de adsorción de agua

Se realizó de acuerdo con la metodología descrita por la AACC (2010), con algunas modificaciones. Una muestra de 0.25 g de almidón fue suspendida en 12 mL de agua a 25 °C en un tubo tarado para centrífuga de 15 mL, el cual se agita a una velocidad moderada en un homogenizador (Vari-Mix Aliquot Mixer, Modelo M48725, Dubuque, Iowa, EUA) por 30 min. Posteriormente la suspensión se centrifuga en un equipo (Eppendorf, 5804R, Hamburgo, Alemania) a 4500 x g por 20 min a una temperatura de 25 °C. El líquido sobrenadante se decanta cuidadosamente en un recipiente tarado de vidrio para la determinación del contenido de sólidos. El gel formado se pesó y el índice de adsorción de agua se calculó mediante la relación g de agua adsorbida/g de sólidos secos. Las determinaciones para cada uno de los tratamientos se realizaron por triplicado.

2) Índice de adsorción de solubilidad

Se obtuvo de la cantidad de sólidos secos recuperados por la evaporación del sobrenadante, obtenido de la determinación del índice de adsorción de agua. Los sólidos solubles en agua se expresaron como el porcentaje de sólidos secos recuperados en 0.25 g de muestra. La evaluación se realizó por triplicado.

c Diseño experimental para el proceso de modificación química del almidón

Un modelo compuesto central rotatable con α de 1.6817 y tres factores numéricos: Temperatura de extrusión (TE, 80-160°C), velocidad del tornillo (VT, 100-200 rpm) y concentración de reactivo [(acetilación, 0-13%; succinación, 0-3%)], fueron usados. Los niveles de las variables independientes se determinaron con base en la revisión bibliográfica y ensayos preliminares. El diseño factorial incluyó 20 experimentos: ocho

Los niveles de las variables independientes se determinaron con base en la revisión bibliográfica y ensayos preliminares. El diseño factorial incluyó 20 experimentos: ocho puntos factoriales (extremos) en niveles (-1) y (+1); seis puntos axiales fuera de la matriz factorial (-1.6818, 1.6818) y un tercer conjunto compuesto por las repeticiones de los puntos en el origen del sistema de referencia (puntos centrales), codificado como (0, 0). Todos los ensayos se realizaron al azar (**Cuadros 1 y 2**). Se utilizó un polinomio de segundo grado para predecir el comportamiento experimental:

$$y_i = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2$$

Donde:

y_i = Respuesta genérica

$b_{1...12}$ = Coeficientes de regresión

X_1 = Temperatura de extrusión

X_2 = Velocidad de tornillo

X_3 = Concentración de reactivo

2 Elaboración de películas comestibles

Se evaluó el GS del almidón modificado y el CG para la obtención de películas comestible de acuerdo con los diseños experimentales que se muestran en los **Cuadros 3 y 4**. Las condiciones para la elaboración de los almidones modificados con el GS requerido por el diseño se muestran en los **Cuadros 5 y 6**. Para la preparación de las películas comestibles se utilizó el método de casting, en donde se preparó una

Cuadro 5. Condiciones de predicción para obtener el GS de los almidones modificados por acetilación usando el proceso de extrusión.

GS	Condiciones de Predicción		
	TE (°C)	VT (rpm)	Reactivo (%)
0	160	100	0
0.03	160	100	1.49
0.10	160	100	4.85
0.17	160	200	5.88
0.20	80	100	7.88

GS = Grado de sustitución; TE = Temperatura de extrusión; VT = Velocidad de tornillo.

Cuadro 6. Condiciones de predicción para obtener el GS de los almidones modificados por succinatación usando el proceso de extrusión.

GS	Condiciones de predicción		
	TE (°C)	VT (rpm)	Reactivo (%)
0	160	100	0
0.01	120	180	0.14
0.03	120	114	0.52
0.04	140	112	0.83
0.05	80	175	1.36

GS = Grado de sustitución; TE = Temperatura de extrusión; VT = Velocidad de tornillo.

formulación 10:1 (agua:almidón modificado y glicerol), se calentó durante 10 minutos en una placa (Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) hasta alcanzar una temperatura de 70°C (**Figura 4**). Se vaciaron 25 g de la formulación a una estufa a 45°C durante 2 horas. Una vez secas, se despegaron las películas de los moldes, se verificó que cumpla con el espesor de 50 µm utilizando un micrómetro digital (Modelo Fisher Scientific), y finalmente, acondicionadas en un desecador conteniendo una solución saturada de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ para mantener una humedad relativa de 50%.

a Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas a evaluar fueron la resistencia a la ruptura y la deformación de las películas comestibles utilizando la metodología descrita por Farahnaky y col (2013). Para la determinación de esta propiedad se empleó un texturómetro universal INSTRON 3342. Para ello, muestras de películas comestibles de 5 cm de diámetro fueron fijadas entre dos placas de acrílico, con orificio de 1.6 cm de diámetro, y un anillo anular de sujeción entre las placas y la película. Una celda esférica de 1.27 cm de diámetro fue utilizada para penetrar las películas a una velocidad constante de 5 mm/s. Se evaluaron los cambios de la fuerza máxima justo antes del rompimiento (resistencia a la ruptura), medida en Newtons (N) y la distancia recorrida por la celda (deformación), a partir del contacto con la muestra y hasta el momento antes de la ruptura, evaluada en milímetros (mm).

b Propiedades de barrera

1) Permeabilidad al Vapor de Agua

La permeabilidad al Vapor de Agua (PVA) de las películas fue determinada

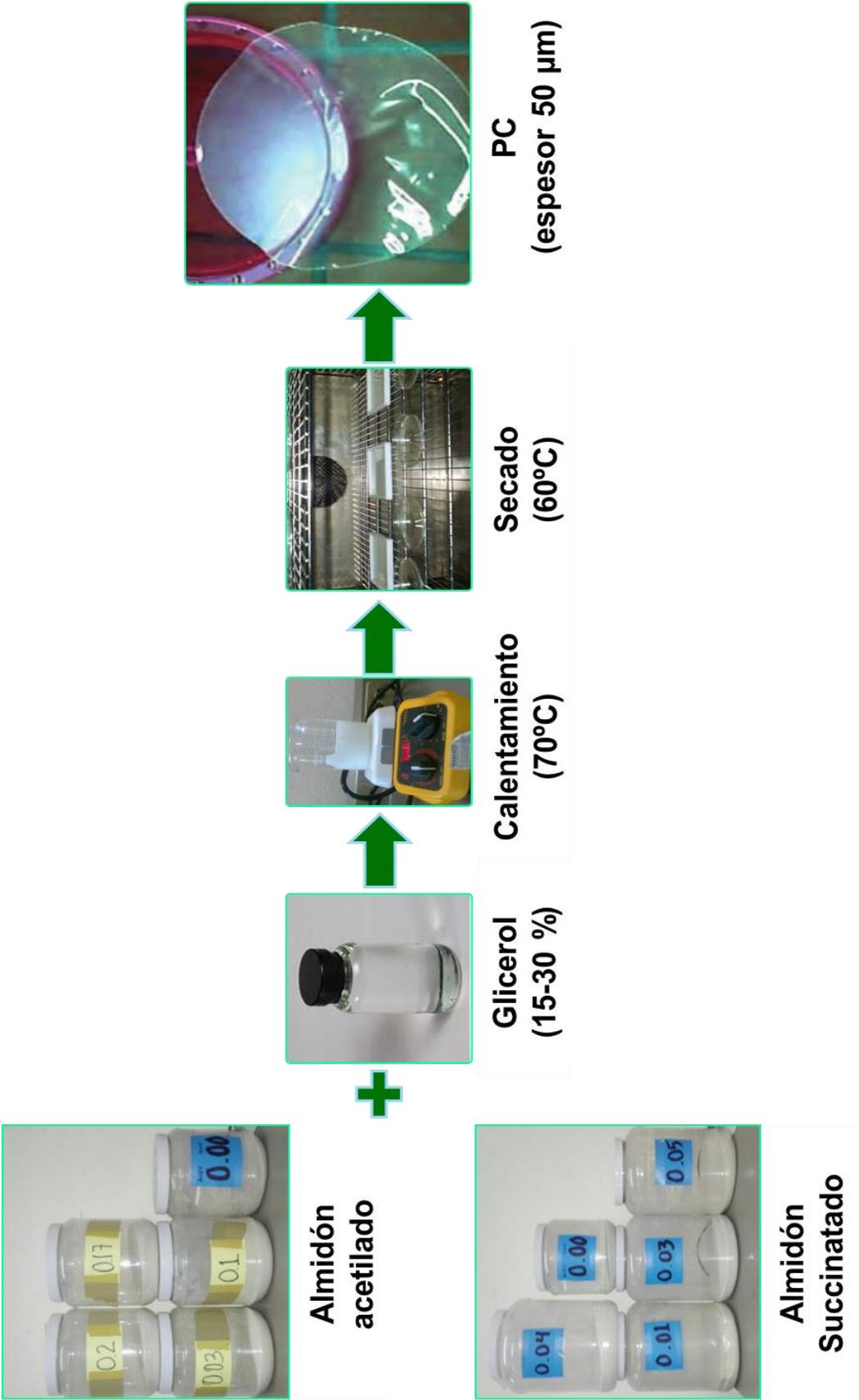


Figura 4. Método de Casting para la elaboración de películas comestibles utilizando los almidones modificados y glicerol.

gravimétricamente a 25 °C, de acuerdo con la metodología empleada por Bertuzzi y col (2007) empleando cloruro de calcio como desecante (el cual fue deshidratado previamente en una estufa a 35 °C). Se utilizaron películas con un espesor de 50 µm. Se registraron los diámetros de los recipientes y se agregaron 15 g de cloruro de calcio granular. Las películas a evaluar se colocaron sobre el borde superior de cada recipiente y se sujetaron con papel parafilm. Posteriormente, los pesa-muestras (los recipientes con la película) se colocaron en un desecador que contenía una solución saturada de cloruro de sodio para generar una humedad relativa de 75 %. Se registró la ganancia de masa del cloruro de calcio cada 12 horas durante 4 días por quintuplicado y con esos datos se generó una gráfica de la ganancia de masa en función del tiempo, de la cual se obtuvo la pendiente (Mp/t). Se determinó la permeabilidad al vapor de agua a partir de la siguiente ecuación:

$$PVA = \frac{Mp \times E}{A \times t \times \Delta p}$$

Dónde:

Mp = Masa de humedad absorbida (g).

E = Espesor de la película (m).

A = Área de la superficie expuesta de la película (m²).

T = Tiempo (s).

Δp = Diferencia de presión parcial a través de la película (Pa).

2) Permeabilidad al dióxido de carbono

Se utilizó el método descrito por Ayranci y col (1999) con algunas modificaciones para determinar la permeabilidad al CO₂ de las películas. Cantidades

semejantes (4 g) de cal sodada y CaCl_2 , fueron colocadas en pequeños frascos de vidrio. Posteriormente, los frascos fueron sellados con las películas y colocados en un desecador, el cual se mantuvo en una atmósfera saturada de CO_2 . De esta manera, el CO_2 transmitido a través de la película fue absorbido por la cal sodada. El agua producida por la reacción de la cal con el gas es absorbida por el CaCl_2 anhidro. Los recipientes de vidrio fueron pesados cada 2 horas durante 48 horas con la finalidad de obtener el incremento en peso de cada uno. Los datos fueron graficados en función del tiempo, y mediante una regresión lineal, se obtuvo la pendiente. La transmisión de CO_2 a través de la película fue calculada al dividir el valor de la pendiente entre el área total de la película expuesta. El valor de la transmisión de CO_2 se sustituye en la siguiente ecuación para calcular finalmente la permeabilidad al CO_2 :

$$P = \frac{Tr}{p} \times E$$

Donde P es la permeabilidad al CO_2 , Tr es la transmisión al CO_2 , p es la presión del desecador (76 cm Hg) y E es el espesor promedio de las películas.

3) Solubilidad en agua (S)

La solubilidad en agua (S) se determinó de acuerdo con una adaptación de la metodología de solubilidad, utilizada por Chiumarelli y Hubinger (2012). Las películas comestibles fueron secadas en una estufa por un periodo de 24 h a 105 °C. Una vez secas, se utilizaron 0.5 g de estas películas comestibles (m_i), las cuales fueron inmersas en 50 mL de agua destilada en un matraz Erlenmeyer con pequeñas porciones de cloroformo (0.02%) utilizado como agente antimicrobiano, con agitación constante durante 24 horas. Después de este periodo, las muestras se secaron 24 h

durante 24 h a 105 °C para determinar el peso final (m_f). La S se determinó en términos de porcentaje de material desintegrado, como se expresa en la siguiente ecuación:

$$\%S = \frac{m_i - m_f}{m_i \times 100}$$

Dónde:

$\%S$ = Porcentaje de solubilidad en agua.

m_i = Masa inicial de la muestra.

m_f = Masa final de la muestra.

c Diseño experimental para las películas comestibles

Los niveles de las variables independientes se determinaron con base en la revisión bibliográfica y ensayos preliminares. Las variables dependientes del proceso en este estudio son: RR, D, PVA, PCO_2 y S. El número de tratamientos fue establecido de acuerdo con las especificaciones de un diseño central compuesto rotatable de segundo grado con dos factores: Contenido de Glicerol y Grado de Sustitución del almidón, con un α de 1.41. Para el análisis de datos se empleó el paquete estadístico Desing-Expert versión 7.0.0 (Stat-Ease 2005).

El método numérico fue aplicado como técnica de optimización, para obtener valores máximos de RR y D, además de valores mínimos de PVA, PCO_2 y S. Para realizar esta operación se empleó el paquete estadístico Desing-Expert versión 7.0.0 (Stat-Ease 2005).

a Preparación de la formulación óptima y elaboración de películas comestibles

Ya que se obtuvieron las mejores condiciones del proceso, se comprobó experimentalmente el modelo empleado, elaborando las películas comestibles bajo las

condiciones óptimas predichas por el mismo. Una vez que se obtuvo las películas optimizadas, éstas fueron caracterizadas en función de sus propiedades estructurales. Así mismo, dichas formulaciones fueron empleadas para aplicarlas como recubrimiento en un fruto modelo.

3 Análisis estructurales del tratamiento óptimo

a Rayos X

Esta determinación se realizó por duplicado con las muestras de las películas optimizadas, almidón nativo y almidones modificados. Las muestras fueron empacadas en un porta-muestras de vidrio con una profundidad de 0.5 mm y montadas en un difractómetro de rayos X (Siemens D500) con la finalidad de determinar el efecto del procesamiento sobre la cristalinidad de los almidones. Los difractogramas son obtenidos con un barrido de ángulo Bragg de 5-30° sobre una escala de 2θ, con intervalos de 0.02, operando a 30 kV y 16 mA, con radiación de CuKα y una longitud de onda λ=1.5406 Å.

La cristalinidad relativa fue calculada de acuerdo al método Hermen, descrito por Gómez y col (1989). El área de la fracción cristalina fue dividida por el área de difracción de la muestra control. El área de la fracción cristalina del difractograma presentado por la muestra no extrudida se consideró como la muestra control con 100 % de cristalinidad y la cristalinidad relativa fue calculada como:

$$CR (\%) = \frac{(CP \times 100)}{CT} \times 100$$

Donde:

CR = Cristalinidad relativa (%).

CT = Cristalinidad total.

CP = Cristalinidad de picos.

b Espectroscopía infrarroja

Constituye una técnica espectroscópica de amplio uso que se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por la absorción de la radiación infrarroja. Aunque ésta comprende longitudes de onda (λ) entre el visible y el microondas, la región de infrarrojo medio entre $4000\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ es la más empleada desde un punto de vista práctico. Durante la excitación es necesaria una variación del momento dipolar de la molécula para que se produzca una absorción en el IR que puede asociarse a vibraciones de tensión (simétrica o asimétrica) o de deformación. La detección de los grupos funcionales presentes es la principal aplicación de la técnica.

Los espectros fueron registrados en el espectrofotómetro Nicolet Avatar 360 FT-IR, utilizando un barrido de $4000\text{-}300\text{ cm}^{-1}$. Estas determinaciones fueron evaluadas según lo reportado por Sandler y col (1998).

c Calorimetría diferencial de barrido

Se utilizó un calorímetro (TA Instruments) de acuerdo con las recomendaciones de Lopez y col (2013). Aproximadamente 10 mg de muestra se colocaron individualmente, en cápsulas estándar de aluminio de 40 μL y fueron selladas herméticamente. Las cápsulas fueron calentadas de 30 a 100 $^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ utilizando la metodología de DSC modulado. Se evaluaron los cambios en el flujo de calor reversible y no reversible para obtener los cambios de

transiciones secundarias como la transición vítrea, dichos cambios fueron evaluados mediante el software Universal Analysis 2000.

d Viscosidad

Las características de viscosidad fueron evaluadas usando un equipo “Rapid Visco-Analyzer” (RVA), modelo 3C (Newport Scientific PTY Ltd., Sydney, Australia), siguiendo las especificaciones del manual de operación y las sugerencias de Martínez-Flores (1997) y Zazueta-Morales y col (2001). Esta determinación fue evaluada al almidón nativo, almidones modificados por acetilación y succinatación y a las películas comestibles optimizadas. Se midieron 4 g de muestra y se ajustaron a 28 g con agua destilada, usando para ello un contenedor de aluminio del propio equipo. La muestra se mantuvo en agitación constante, se calentó a 50 °C durante 2 min, para posteriormente elevar la temperatura hasta 92 °C, con una velocidad de calentamiento de 5.5 °C/min. Una vez alcanzada esta temperatura se mantuvo durante 5 min, para luego enfriar la muestra hasta 50 °C (5.6 °C/min) y finalmente mantener esta última temperatura durante 1 min (Newport-Scientific 1992).

e Microscopía Electrónica de Barrido

Los análisis de microscopía electrónica de barrido se realizaron a las películas previamente elaboradas de acuerdo al procedimiento descrito por Zazueta-Morales (2003) con algunas modificaciones. Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido Philips®, modelo XL30 ESEM con microsonda de análisis químico elemental de EDC, empleando un detector de electrones secundarios y un campo de 15 kV. Las muestras fueron montadas sobre un porta muestra de aluminio de 12 mm de diámetro, tipo PIN, previamente preparado con cinta conductiva de carbón de doble cara y adhesivo de

plata coloidal. Posteriormente, fueron cubiertas con carbón evaporado (evaporadora marca JOEL[®], modelo JEE-4X) y con oro ionizado (ionizador marca POLARON[®] II HD) haciendo un recubrimiento total de 15 nm. En el caso de la película comestible, ésta tuvo que ser previamente congelada con nitrógeno líquido para su análisis (corte transversal).

4 Validación del efecto de un recubrimiento comestible de almidón de maíz con sorbitol y glicerol sobre las características fisiológicas y de calidad del mango cv “Kent”

a Aplicación de recubrimientos comestibles

Para evaluar el efecto de la película comestible del tratamiento óptimo obtenido sobre los atributos de calidad, se utilizó como material vegetal mango cv. Kent. Los frutos fueron obtenidos de una huerta ubicada en Aguaruto, Sinaloa; cosechados en estado verde-maduro, y seleccionados con base a la libertad de defectos, uniformidad de color y tamaño. Fueron lavados en una solución de hipoclorito de sodio (100 ppm); se dejaron secar en condiciones ambientales. Una vez limpios y secos, se dividieron en 4 lotes, asignándose al azar los siguientes tratamientos:

Control = Mango sin recubrimiento.

Ac = Mango recubierto con la formulación optimizada de almidón acetilado.

Succ = Mango recubierto con la formulación optimizada de almidón succinatado.

CC = Mango recubierto con cera de carnauba.

Los recubrimientos AC y Succ fueron aplicados mediante la técnica de inmersión. Los frutos fueron sumergidos en la solución formadora de películas del

tratamiento óptimo durante 30 segundos, posteriormente se dejaron secar en condiciones ambientales. El tratamiento CC se aplicó manualmente esparciendo perfectamente con un pequeño pedazo de tela limpia una gota de solución sobre toda la superficie del fruto limpio y seco a 25 ± 1 °C, simulando las condiciones de aplicación por goteo utilizadas en la agrícola.

Los frutos se mantuvieron en refrigeración a 12 °C durante un periodo de 20 días, durante el cual se llevaron a cabo las evaluaciones de los parámetros de calidad (pérdida de peso, color externo e interno, firmeza, pH, acidez titulable y sólidos solubles). Éstas se realizaron cada 4 días por triplicado en cada unidad experimental.

b Evaluación de parámetros fisiológicos y de calidad en un fruto modelo

1) Análisis físicos

a) Color Externo

Se evaluó el color externo en la cáscara del fruto tomando lecturas en tres puntos diferentes utilizando un colorímetro MINOLTA (CR-210, Minolta Chromameter, Osaka, Japón) con lámpara de arco xenón pulsada; 2º observación de la comisión internacional en iluminación (CIE), iluminante C y área de 8 mm de diámetro, el cual fue previamente calibrado sobre una placa blanca. Tomadas las lecturas se registró el promedio de los valores L^* , a^* , b^* de la escala de color CIE.

Se calculó la diferencia total de color (ΔE) con el fin de establecer el comportamiento de los frutos, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Delta E \text{ Externo} = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

b) Firmeza

Este parámetro se determinó en tres puntos del fruto sin cáscara, utilizando un medidor de textura CHATILLON DFE 100 (Scientific Co., Chicago Il., EUA) se midió la fuerza de compresión expresada en Newtons (N) utilizando una punta de 11 mm. Se penetró a una profundidad de 10 mm en 3 puntos diferentes y a una velocidad constante de 50 mm/min.

c) Pérdida de peso

Se determinó por diferencia de peso en los diferentes periodos de evaluación. Los datos se expresaron en porcentaje, respecto al peso inicial. La ecuación que se muestra a continuación se utilizó para calcular la pérdida.

$$\text{Pérdida de peso} = \frac{\text{peso inicial} - \text{peso final}}{\text{peso inicial}} \times 100$$

2) Análisis químicos

a) Acidez titulable

Se evaluó por triplicado en la pulpa del fruto modelo mediante la metodología 942.15B descrita por la (AOAC 1990). Se tomaron 10 g de pulpa fresca, los cuales se homogeneizaron con 50 mL de agua destilada neutra (pH = 7), en una licuadora comercial (Osterizer, modelo 465-42, México) y se aforaron a 100 mL. Después, la solución obtenida se filtró sobre papel filtro No. 4 y se tomó una alícuota de 20 mL, la cual se tituló con NaOH 0.1 N hasta alcanzar un pH de 8.1 ± 0.2 (punto de vire de la fenolftaleína). Las variaciones de pH se observaron en un potenciómetro digital Orion modelo 230A (EUA). El porcentaje de acidez titulable se calculó con la siguiente ecuación:

$$Acidez\ titulable(\%) = \frac{[(VG)(MEqA)(N)(V)]}{[(PM)(A)]}(100)$$

Dónde:

VG = mL de NaOH gastados en la titulación.

V = Volumen total de la disolución.

N = Normalidad del NaOH (0.1 N).

A = Alícuota de la muestra.

$MEqA$ = Peso miliequivalente del ácido más abundante en el fruto.

PM = Peso de la muestra.

b) Determinación de pH

Para la determinación del pH en pulpa del fruto se tomó una alícuota de 20 mL de una solución filtrada, similar a la obtenida para medir acidez. La medición se realizó directamente mediante la inmersión de un electrodo de vidrio de un potenciómetro digital Orion modelo 520A (EUA) en un vaso de precipitado que contenía dicha alícuota.

c) Sólidos solubles totales

Se determinó el contenido de sólidos solubles totales en pulpa del fruto mediante refractometría de acuerdo con el método 22.014 de la AOAC (2012), colocando una gota de la pulpa del fruto en un refractómetro tipo Abbe (Ivlyland, PA, USA). Reportándose como porcentaje de azúcar (° Brix) de una gota de la pulpa del fruto. Las cuantificaciones se realizaron a temperatura ambiente.

c Diseño experimental para parámetros de calidad

Para realizar el estudio de los parámetros de calidad del fruto modelo recubierto con la película comestible se llevó a cabo empleando un diseño aleatorio de dos factores (tipos de recubrimiento y días de almacenamiento). Para el análisis de datos se realizó un análisis de varianza (ANOVA) y comparación de medias mediante la prueba de Fisher con un nivel de significancia de 0.05, utilizando el software Microsoft STAT-GRAPHICS 5.9.

VII RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LOS ALMIDONES POR ACETILACIÓN Y SUCCINATACIÓN UTILIZANDO LA TECNOLOGÍA DE EXTRUSIÓN REACTIVA.

1 Grado de sustitución

El conocimiento sobre los cambios estructurales en el gránulo de almidón causados por la modificación con reactivos químicos es de importancia para la comprensión de los cambios en las propiedades funcionales y para el desarrollo de almidones modificados con las propiedades deseadas (Singh y col 2007). El grado de sustitución (GS) es el número promedio de grupos hidroxilo sustituidos por unidad de glucosa. La FDA establece un nivel máximo de GS para almidones acetilados en alimentos de 0.2 y para almidones succinatados de 0.05. En los **Cuadros 7 y 8** se muestran los resultados obtenidos para la respuesta de grado de sustitución en los almidones modificados.

En el análisis estadístico del GS del diseño de almidón acetilado se encontró que el factor contenido de reactivo (anhídrido acético) mostró efecto significativo sobre esta respuesta tanto en su término lineal (CR, $P < 0.01$), como en su término cuadrático (CR², $P < 0.01$). Los factores temperatura de extrusión (TE) y velocidad de tornillo (VT) no presentaron efecto significativo ($P > 0.05$). En el análisis de las interacciones se encontró que las interacciones TE*VT ($P = 0.013$) y TE*CR ($P = 0.0169$) fueron significativas. En los **Cuadros 9 y 10** se muestra el ANOVA de la respuesta de GS para los almidones modificados. El modelo cuadrático completo obtenido fue el siguiente:

$$\text{GS} = +0.15 + 0.07 \text{ CR} + 6.58 \times 10^{-3} \text{ TE} * \text{VT} - 6.808 \times 10^{-3} \text{ TE} * \text{CR} - 8.91 \times 10^{-3} \text{ CR}^2$$

Cuadro 7. Diseño experimental empleado para obtener diferentes combinaciones de temperatura de extrusión, velocidad de tornillo y concentración de reactivo para la elaboración de almidones modificados por acetilación.

Tratamiento^a	TE (°C)	VT (rpm)	CR (%)	GS	IAA (g.a.a/g.s.s)	ISA (%)
1	96	120	2.64	0.07	7.68	12.13
2	144	120	2.64	0.07	7.70	11.10
3	96	180	2.64	0.07	8.05	14.28
4	144	180	2.64	0.10	8.10	11.29
5	96	120	10.36	0.23	10.10	8.06
6	144	120	10.36	0.21	11.41	8.86
7	96	180	10.36	0.22	11.32	8.11
8	144	180	10.36	0.22	11.61	7.76
9	80	150	6.50	0.15	10.15	8.90
10	160	150	6.50	0.13	9.59	10.63
11	120	100	6.50	0.16	8.53	10.22
12	120	200	6.50	0.16	9.81	9.94
13	120	150	0.00	0.01	7.79	14.38
14	120	150	13.00	0.24	12.78	7.09
15	120	150	6.50	0.16	10.06	13.92
16	120	150	6.50	0.16	9.93	10.95
17	120	150	6.50	0.15	11.91	12.68
18	120	150	6.50	0.15	11.40	12.92
19	120	150	6.50	0.16	11.30	12.79
20	120	150	6.50	0.15	10.83	13.08

^aEl orden de la tabla no corresponde al orden de corrida experimental.

TE= Temperatura de extrusión; VT= Velocidad de tornillo; CR= Contenido de reactivo; GS= Grado de sustitución; IAA= Índice de absorción de agua; ISA= índice de solubilidad de agua.

Cuadro 8. Diseño experimental empleado para obtener diferentes combinaciones de temperatura de extrusión, velocidad de tornillo y concentración de reactivo para la elaboración de almidones modificados por succinatación.

Tratamiento^a	TE (°C)	VT (rpm)	CR (%)	GS	IAA (g.a.a/g.s.s)	ISA (%)
1	96	120	0.61	0.03	6.91	11.52
2	144	120	0.61	0.03	8.00	10.37
3	96	180	0.61	0.02	9.23	14.66
4	144	180	0.61	0.02	9.66	13.54
5	96	120	2.39	0.07	7.79	12.19
6	144	120	2.39	0.07	9.93	13.23
7	96	180	2.39	0.06	6.36	11.82
8	144	180	2.39	0.07	5.81	12.02
9	80	150	1.50	0.05	4.00	11.86
10	160	150	1.50	0.06	4.73	11.92
11	120	100	1.50	0.04	9.66	11.23
12	120	200	1.50	0.04	8.76	11.50
13	120	150	0.00	0.01	10.40	14.38
14	120	150	3.00	0.08	9.929	20.90
15	120	150	1.50	0.04	9.43	18.38
16	120	150	1.50	0.04	8.99	19.12
17	120	150	1.50	0.04	8.75	17.79
18	120	150	1.50	0.05	9.95	17.65
19	120	150	1.50	0.04	8.92	18.36
20	120	150	1.50	0.04	8.70	18.00

^aEl orden de la tabla no corresponde al orden de corrida experimental.

TE= Temperatura de extrusión; VT= Velocidad de tornillo; CR= Contenido de reactivo;
GS= Grado de sustitución; IAA= Índice de absorción de agua; ISA= índice de solubilidad de agua.

Cuadro 9. Análisis de varianza de las variables de respuesta evaluadas en almidones modificados químicamente por acetilación.

Respuesta	R² Ajustada	R² Predicción	CV (%)	Valor F	P de F (modelo)	Falta de ajuste
GS	0.99	0.96	4.21	203.3	< 0.01	0.061
IAA	0.87	0.84	5.63	22.73	< 0.01	0.972
ISA	0.89	0.83	7.02	23.82	< 0.01	0.897

GS= Grado de sustitución; IAA= Índice de absorción de agua; ISA= índice de solubilidad de agua.

Cuadro 10. Análisis de varianza de las variables de respuesta evaluadas en almidones modificados químicamente por succinatación.

Respuesta	R² Ajustada	R² Predicción	CV (%)	Valor F	P de F (modelo)	Falta de ajuste
GS	0.95	0.91	8.40	68.88	< 0.01	0.054
IAA	0.94	0.88	5.25	45.80	< 0.01	0.683
ISA	0.83	0.75	9.79	33.60	< 0.01	0.317

GS= Grado de sustitución; IAA= Índice de absorción de agua; ISA= índice de solubilidad de agua.

De acuerdo con el modelo estadístico para el diseño de GS de los almidones succinatados, el término lineal ($P < 0.01$) del CR, el término cuadrático de TE así como la interacción de VT*CR influyeron de manera significativa en dicha respuesta. La siguiente ecuación muestra el modelo matemático para el grado de sustitución (GS) de los almidones succinatados:

$$\text{GS} = +0.047 + 0.02 \text{ CR} + 3.13 \times 10^{-3} \text{ VT} * \text{CR} - 4.28 \times 10^{-3} \text{ TE}^2$$

El comportamiento del GS de los almidones acetilados y succinatados relacionado con la TE y CR a una velocidad de tornillo de 150 rpm se muestra en la **Figura 5**. Se observó que cuando se utilizaron altos CR, especialmente a altas TE, el GS aumentó. Esto pudo haber ocurrido debido a que durante la modificación química, los grupos hidroxilo libres de la unidad de anhidroglucosa de la molécula de almidón pueden ser reemplazados por grupos acetilos y succinilos, Esto quizás se debió a que el proceso de esterificación en la preparación de almidón modificados implica la colisión de las moléculas del reactivo y la formación de nuevos enlaces del almidón con el reactivo. En este sentido, la temperatura y la velocidad de tornillo facilitan la colisión eficaz entre el reactivo y el almidón resultando que la velocidad, la energía y la fuerza rompan los enlaces que existían entre el almidón y permitan la formación de nuevos enlaces con el reactivo (Liu y col 2008, Diop y col 2011, Lawal 2012). Tendencias similares al comportamiento presentado fueron reportadas por diversos investigadores. Soetaredjo y col (2012) reportaron que el grado de sustitución de los almidones modificados por acetilación depende principalmente de la concentración del reactivo en la muestra de almidón y del tiempo de reacción. En el mismo rubro, Colussi y col (2015) evaluaron los efectos de la concentración de anhídrido acético en una

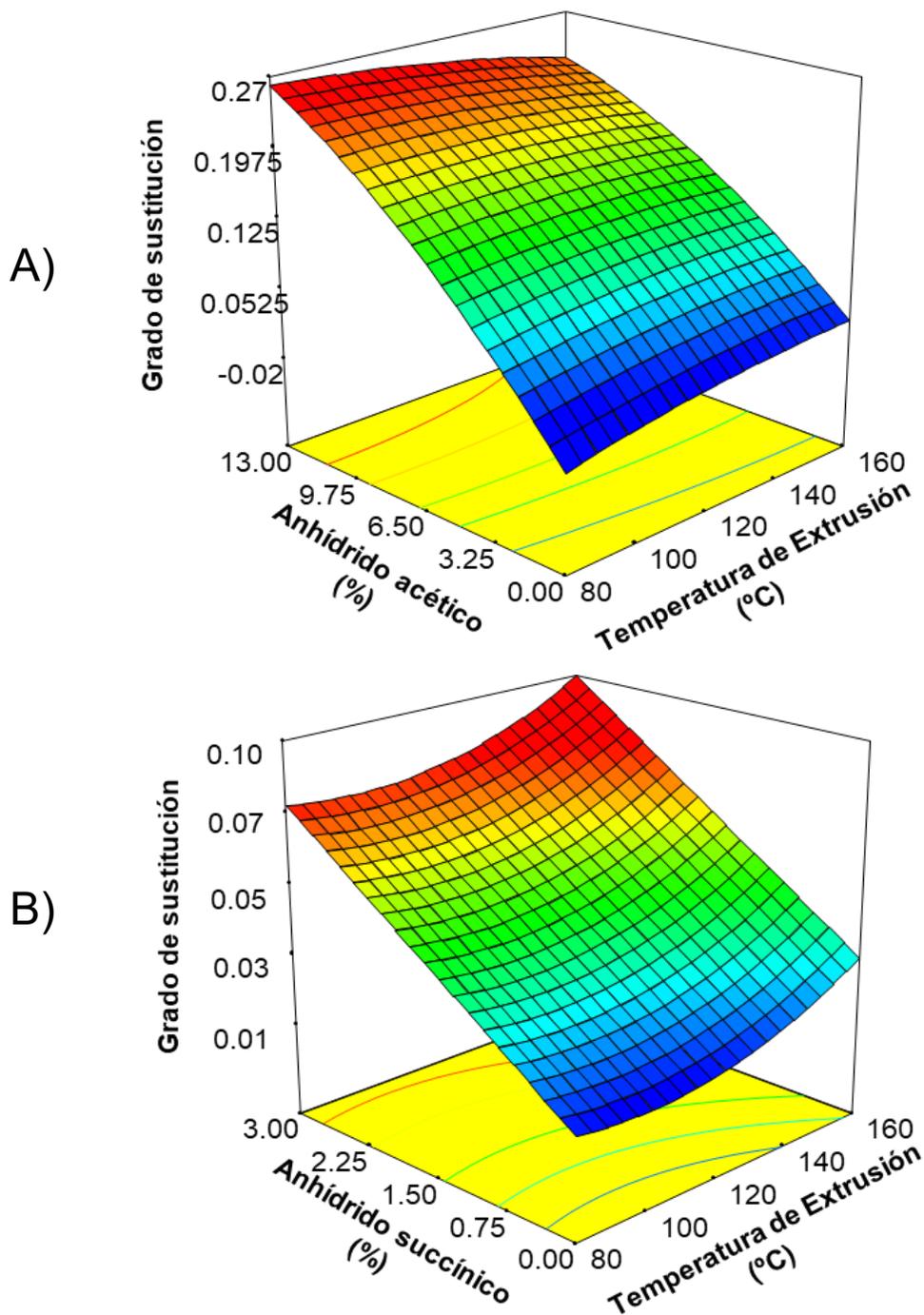


Figura 5. Efecto de la temperatura de extrusión y de la concentración de reactivo a una velocidad de tornillo de 150 rpm sobre el grado de sustitución de almidones modificados mediante el proceso de extrusión de reactivo. A) Almidón acetilado; B) Almidón succinatado.

solución acuosa sobre el grado de acetilación del almidón de arroz, utilizando diferentes concentraciones de anhídrido acético (5, 10 y 20 g/100 g de almidón), informando que los almidones acetilados con las mayores concentraciones de anhídrido acético (10 y 20 g/100 g de almidón) presentaron GS más alto en comparación con el almidón acetilado con 5 g de anhídrido acético. También, Arueya y col (2015) observaron un aumento general en % de grupos succinilo y GS con un aumento en el contenido de anhídrido succínico (3-14 %) añadido en almidón de *Digitaria exilis* (Acha).

Por otro lado, el aumento del GS observado a medida que se incrementa la temperatura de reacción, puede atribuirse a una mayor proporción de moléculas con suficiente energía para reaccionar. Garg y col (2011) y Han y col (2013) mencionaron que mezclar almidones con anhídrido acético en condiciones de alta temperatura hace que las regiones cristalinas se transformen en regiones amorfas, contribuyendo al contacto entre los grupos de reacción (grupos acetilo) del reactivo y las moléculas del almidón, causando un aumento del GS. Del mismo modo, Tian y col (2015) reportaron que cuando la temperatura de reacción fue menor a 120 °C en el almidón modificado con anhídrido succínico, rápidamente alcanzó el estado de fundición, lo que favoreció la expansión y ruptura de los gránulos de almidón, lo que mejora la liquidez de iones y de reactivo. En consecuencia, las moléculas de agua y anhídrido succínico fácilmente penetraron los gránulos de almidón y eso ocasionó una mejor esterificación y con un ello un aumento en el GS. El mismo autor informó que la velocidad del tornillo afectó el esfuerzo cortante y el tiempo de retención del material en el cilindro del extrusor, por lo tanto, con una mayor velocidad del tornillo, la fuerza de corte, el GS aumenta.

2 Índice de absorción de agua

La capacidad de absorción de agua es la cantidad de agua retenida por el almidón. Las propiedades de absorción en agua de materiales elaborados a partir de almidón son fundamentales si se pretenden utilizar como materiales de pared en el proceso de encapsulación. Sin embargo, para elaborar otros productos como lo son las películas comestibles, no es conveniente que el material absorba agua ya que esto ocasiona cambios en las propiedades funcionales y estructurales del material.

Para el análisis de esta variable de respuesta utilizando almidones acetilados se utilizó un modelo cuadrático, el cual fue significativo ($P < 0.01$), dando valores de $R^2_{ajustada} = 0.87$ y $CV = 5.63 \%$ (**Cuadro 9**), sin presentar falta de ajuste ($P > 0.05$). Del análisis estadístico se obtuvo que el contenido de reactivo en su término lineal ($P < 0.01$), así como los términos cuadráticos de TE ($P = 0.02$) y velocidad de tornillo ($P < 0.01$) tuvieron efecto significativo sobre el IAA. El modelo cuadrático utilizado para el análisis de esta variable de respuesta es mostrado en la siguiente ecuación:

$$\text{IAA} = +10.91 + 1.56 \text{ CR} - 0.41 \text{ TE}^2 - 0.66 \text{ VT}^2$$

Para el diseño de los almidones succinatados se encontró que la TE y CR en su término lineal ($P < 0.05$) y cuadrático ($P < 0.05$), así como las interacciones de TE*VT y TE*CR presentaron efecto significativo sobre el IAA de los almidones modificados por succinación. El modelo para esta variable de respuesta mostró una $R^2_{ajustada} = 0.94$ y $CV = 5.25 \%$ (**Cuadro 10**). En la siguiente ecuación se muestra el modelo matemático empleado para la respuesta del IAA de los almidones succinatados:

$$\text{IAA} = +9.17 + 0.32 \text{ TE} + 1.56 \text{ CR} - 0.42 \text{ TE} * \text{VT} - 1.19 \text{ TE} * \text{CR} - 1.66 \text{ TE}^2 + 0.39 \text{ CR}^2$$

En la **Figura 6** se muestra el efecto de TE y el CR a una VT de 150 rpm sobre el IAA presentado por los almidones modificados químicamente utilizando el proceso de extrusión reactiva. Para los almidones acetilados se muestra que los valores de IAA incrementaban debido al aumento del CR y de la TE. Comportamientos similares han sido reportados por diversos investigadores. García-Tejeda y col (2015), Diop y col (2011) y Xu y col (2004) acetilaron almidones de maíz utilizando diferentes contenidos de reactivo en la muestra y reportaron un incremento de IAA con respecto al almidón nativo, debido a la introducción de grupos acetilos, los cuales son voluminosos, en la molécula de almidón, impidiendo la asociación de las cadenas del almidón y con ello favoreciendo el acceso de agua e incrementando la hidratación del mismo. Así mismo, Sodhi y col (2005) informaron que la introducción de grupos acetilo que se da durante la acetilación reduce la resistencia de la unión entre las moléculas de almidón y por lo tanto aumenta el poder de hinchamiento.

Por otro lado, en los almidones succinatados se observó que cuando se incrementó el CR, los valores de IAA disminuyeron ligeramente. Con respecto a este comportamiento obtenido, Viswanathan (1999), informó que la introducción de los grupos succinilo en las moléculas de almidón aumentó la hidrofobicidad. También, Murúa-Pagola y col (2009) reportaron valores bajos de IAA en almidones de maíz ceroso succinatados por el proceso de extrusión, cuando se utilizaron bajas temperaturas así como alta concentración de reactivo, quizás debiéndose a que los ésteres del anhídrido disminuyó el carácter hidrófilico del almidón, ya que los grupos OH del almidón se sustituyen por grupos más hidrófobos, que reducen la capacidad del almidón para interactuar con agua a través de enlaces de hidrógeno. Del mismo

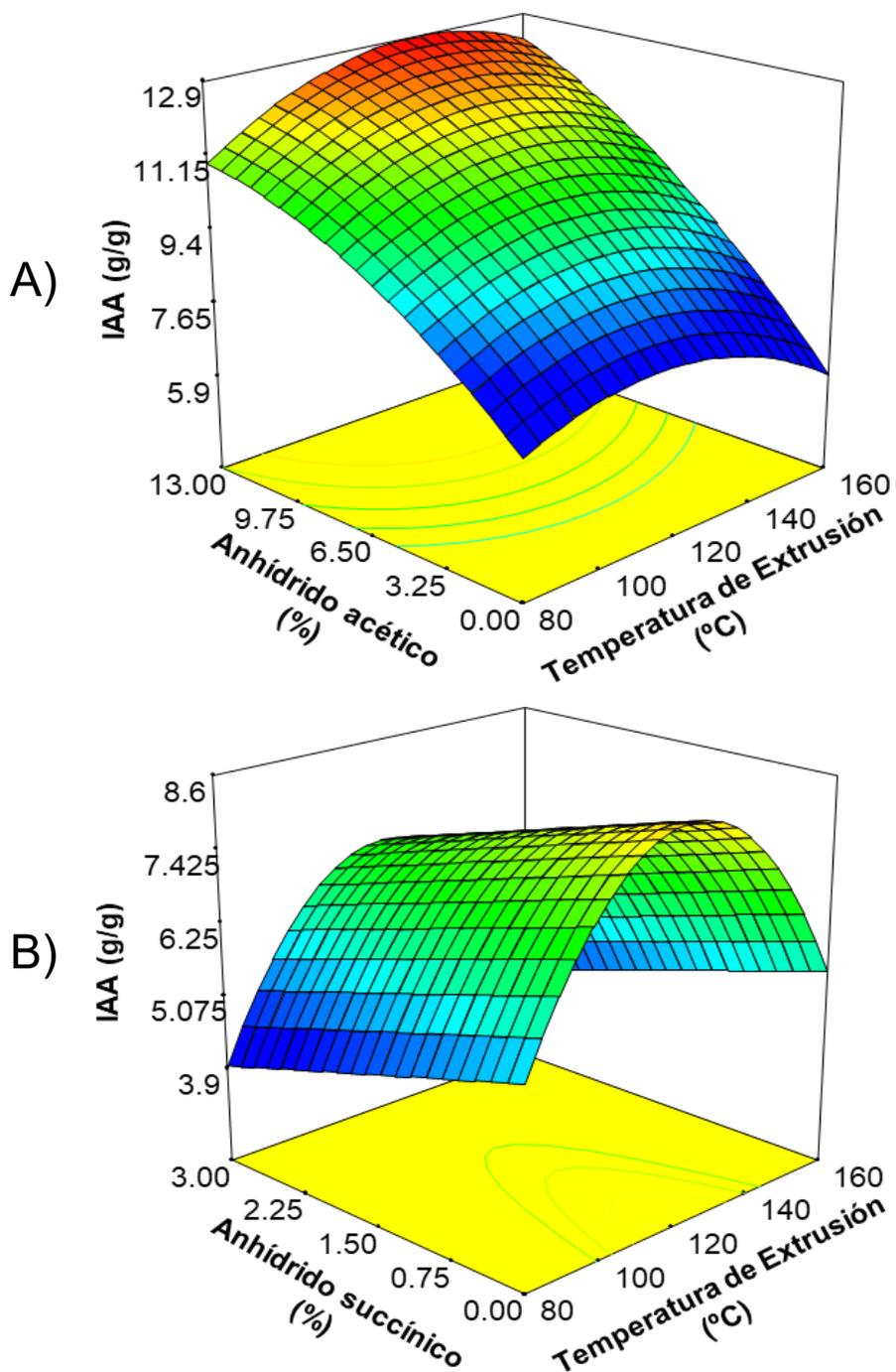


Figura 6. Efecto de la temperatura de extrusión y de la concentración de reactivo a una velocidad de tornillo de 150 rpm sobre el IAA de almidones modificados mediante el proceso de extrusión de reactivo. A) Almidón acetilado; B) Almidón succinatado.

modo, Arueya y col (2015) informaron que hubo una disminución en el poder de hinchamiento de los almidones succinatados en comparación con el almidón de Acha nativo, lo que indica una mayor reorganización molecular dentro de los gránulos.

Con respecto a los efectos TE y VT en el IAA, se observó una tendencia de incremento en el IAA, en ambos diseños, en la medida que se iba aumentando la TE, además, también se observó que después de una TE de 120 °C, los valores disminuyeron. El IAA podría haber aumentado a altas temperaturas como consecuencia de la degradación térmica del almidón, produciendo gránulos fragmentados que absorben agua a temperatura ambiente. Sin embargo, este índice podría haber alcanzado un valor máximo y posteriormente disminuido por el efecto del grado de dextrinización como resultado del daño térmico-mecánico causado durante el proceso de extrusión (Linko y col 1980). Landerito y Wang (2005) atribuyeron un comportamiento similar a que el proceso de extrusión abre las estructuras de los gránulos del almidón resultando en una alta retención de agua.

3 Índice de solubilidad de agua

Las propiedades de solubilidad en agua de materiales biodegradables elaborados a partir de almidón son importantes, sobre todo si estos se pretenden utilizar como material de empaque en productos que sean transportados o manipulados en climas de alta humedad.

Los modelos ajustados para estas respuestas se pueden observar en los **Cuadros 9 y 10**. Para el modelo de ISA de los almidones acetilados se encontró que el CR tanto en su término lineal ($P < 0.01$) como cuadrático ($P < 0.01$) fue la variable que mayor efecto presentó. La TE y VT en sus términos cuadráticos ($P < 0.01$)

presentaron efecto significativo sobre dicha respuesta. La ecuación siguiente muestra el modelo matemático para la respuesta de ISA:

$$\text{ISA} = +12.73 - 1.94 \text{ CR} - 1.06 \text{ TE}^2 - 0.95 \text{ VT}^2 - 0.72 \text{ CR}^2$$

El ISA de los almidones succinatados fue afectado de manera importante, por el CR y la TE siendo significativos los términos cuadráticos ($P < 0.01$). Las interacciones de VT*CR presentaron efecto significativo sobre dicha respuesta. El modelo para esta variable dependiente mostró un buen ajuste con los datos experimentales ($P < 0.01$) y $R^2_{\text{ajustada}} = 0.83$. Los coeficientes del modelo de predicción obtenidos para dicha respuesta son presentados en la siguiente ecuación:

$$\text{ISA} = +18.48 - 1.00 \text{ VT} * \text{CR} - 3.54 \text{ TE}^2 - 1.65 \text{ CR}^2$$

La **Figura 7** muestra el comportamiento del ISA con respecto a la TE y el CR a una VT de 150 rpm para ambos almidones modificados. Se observó que a medida que incrementaba la TE, también aumentaban los valores de ISA, no obstante se apreció que a TE mayores de 130 °C el ISA empezó a decrecer. Así mismo, se observó que a medida que se incrementaba el CR disminuían los valores de ISA. Los efectos del proceso de extrusión sobre la solubilidad en agua del almidón han sido estudiados por diversos autores (Mehyar y Han 2004; Murúa-Pagola y col 2009; Fakhouri y col 2013). Estos investigadores indicaron que a bajos contenidos de humedad y altas temperaturas de extrusión, se incrementa la solubilidad en agua de los materiales respecto a las materias primas sin procesar, debido a que las severas condiciones de extrusión pueden causar una dextrinización extensiva del almidón, dando como resultado una mayor formación de productos solubles en agua.

Con respecto al efecto del CR en cuanto a la disminución sobre el ISA. Dicho comportamiento ha sido estudiado por diversos investigadores. Miladinov y col (2000)

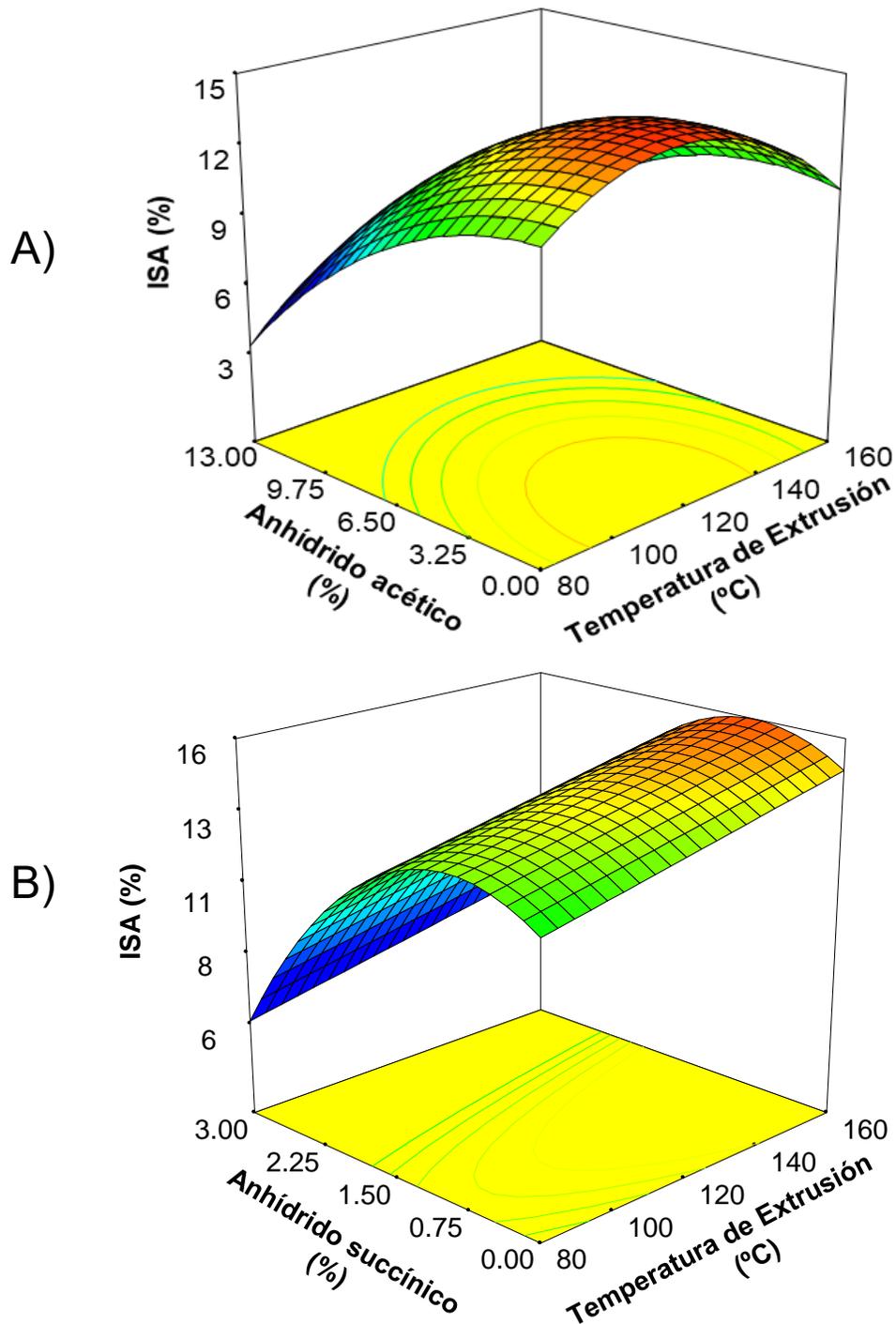


Figura 7. Efecto de la temperatura de extrusión y de la concentración de reactivo a una velocidad de tornillo de 150 rpm sobre el ISA de almidones modificados mediante el proceso de extrusión de reactivo. A) Almidón acetilado; B) Almidón succinatado.

y Xu y col (2004) mencionaron que los grupos OH (grupo hidrófilos) del almidón se sustituyeron por grupos acetilos los cuales tienen un comportamiento hidrofóbico. En consecuencia, el agua no puede penetrar en el material, sólo interactuar en la superficie. Asimismo, Viswanathan (1999) mencionó que la modificación por succinación en almidón, posiblemente impartía cierta hidrofobicidad a la cadena hidrofílica del almidón. También, Olu-Owolabi y col (2014) reportaron que las modificaciones químicas por succinación redujeron la solubilidad del almidón de Acha nativo debido a la introducción de grupos succinilo.

B RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LAS VARIABLES DE RESPUESTA EVALUADAS A LAS PELÍCULAS COMESTIBLES OBTENIDAS A PARTIR DE LOS ALMIDONES MODIFICADOS Y GLICEROL UTILIZANDO EL MÉTODO DE CASTING

Las películas comestibles elaboradas a partir de los almidones modificados y glicerol presentaron diferentes propiedades mecánicas y de barrera. En los **Cuadros 11 y 12** se indican los resultados experimentales obtenidos de la caracterización de las propiedades funcionales de las películas comestibles elaboradas. En la **Figura 8** se observa la apariencia de algunas de las películas comestibles de almidón acetilado y glicerol obtenidas en este trabajo. Según Qiu y col (2013), el conocimiento creciente sobre los efectos de modificaciones químicas específicas sobre la estructura de los gránulos de almidón es importante para comprender las propiedades funcionales de las películas.

Cuadro 11. Resultados experimentales de las variables de respuestas evaluadas a películas comestibles obtenidas a partir de GS de almidón de maíz acetilado utilizando extrusión reactiva y contenido de glicerol.

^a TRATA- MIENTO	GS	CG (%)	RR (N)	D (mm)	PVA (g m/ s m ² Pa)	PCO ₂ (mL cm /h cm ² cmHg)	S (%)
1	0.03	17.20	14.68	8.49	2.56 x10 ⁻¹¹	5.26 x10 ⁻⁰⁷	28.57
2	0.17	17.20	18.65	6.62	2.25 x10 ⁻¹¹	4.30 x10 ⁻⁰⁸	20.93
3	0.03	27.80	10.40	15.08	4.00 x10 ⁻¹¹	8.83 x10 ⁻⁰⁷	33.48
4	0.17	27.80	12.06	13.17	3.22 x10 ⁻¹¹	3.83 x10 ⁻⁰⁷	27.85
5	0.00	22.50	8.97	15.34	4.15 x10 ⁻¹¹	9.78 x10 ⁻⁰⁷	36.62
6	0.20	22.50	17.28	10.87	2.83 x10 ⁻¹¹	4.71 x10 ⁻⁰⁸	17.90
7	0.10	15.00	22.30	6.56	2.25 x10 ⁻¹¹	7.01 x10 ⁻⁰⁸	21.04
8	0.10	30.00	9.41	16.04	4.55 x10 ⁻¹¹	9.02 x10 ⁻⁰⁷	29.66
9	0.10	22.50	12.79	12.86	2.98 x10 ⁻¹¹	5.72 x10 ⁻⁰⁷	26.72
10	0.10	22.50	12.14	13.25	2.71 x10 ⁻¹¹	4.40 x10 ⁻⁰⁷	23.48
11	0.10	22.50	12.32	12.83	3.11 x10 ⁻¹¹	4.28 x10 ⁻⁰⁷	26.86
12	0.10	22.50	13.72	15.30	3.15 x10 ⁻¹¹	4.10 x10 ⁻⁰⁷	26.72
13	0.10	22.50	14.18	13.66	3.03 x10 ⁻¹¹	4.27 x10 ⁻⁰⁷	25.33

^aEl orden de la tabla no corresponde al orden de corrida experimental.

GS= Grado de sustitución; CG= Contenido de glicerol; °RR= Resistencia a la ruptura;
D= Deformación; PVA= Permeabilidad al vapor de agua; PCO₂= Permeabilidad al
dióxido de carbono; S= Solubilidad en agua.

N= Newton.

Cuadro 12. Resultados experimentales de las variables de respuestas evaluadas a películas comestibles obtenidas a partir de GS de almidón de maíz succinatado utilizando extrusión reactiva y contenido de glicerol.

^a TRATA MIENTO	GS	CG (%)	RR (N)	D (mm)	PVA (g m/ s m ² Pa)	PCO ₂ (mL cm /h cm ² cmHg)	S (%)
1	0.01	17.20	13.14	8.40	2.92 x10 ⁻¹¹	4.83 x10 ⁻⁰⁷	29.19
2	0.04	17.20	16.23	6.03	2.70 x10 ⁻¹¹	1.06 x10 ⁻⁰⁷	22.50
3	0.01	27.80	7.29	13.40	5.63x10 ⁻¹¹	9.97 x10 ⁻⁰⁷	33.37
4	0.04	27.80	14.71	13.81	3.93 x10 ⁻¹¹	5.56 x10 ⁻⁰⁷	22.46
5	0.00	22.50	8.97	15.34	4.15 x10 ⁻¹¹	8.15 x10 ⁻⁰⁷	36.62
6	0.05	22.50	18.39	8.80	3.32 x10 ⁻¹¹	8.84 x10 ⁻⁰⁸	18.15
7	0.03	15.00	15.49	4.64	2.50 x10 ⁻¹¹	6.84 x10 ⁻⁰⁸	26.10
8	0.03	30.00	8.73	14.12	4.96x10 ⁻¹¹	9.48 x10 ⁻⁰⁷	29.20
9	0.03	22.50	12.80	13.74	3.84 x10 ⁻¹¹	3.88 x10 ⁻⁰⁷	23.82
10	0.03	22.50	13.03	13.60	3.52 x10 ⁻¹¹	2.57 x10 ⁻⁰⁷	26.23
11	0.03	22.50	12.26	13.27	3.42 x10 ⁻¹¹	3.65 x10 ⁻⁰⁷	24.32
12	0.03	22.50	12.33	12.94	4.06 x10 ⁻¹¹	4.40 x10 ⁻⁰⁷	27.00
13	0.03	22.50	12.27	12.17	3.84 x10 ⁻¹¹	4.25 x10 ⁻⁰⁷	24.35

^aEl orden de la tabla no corresponde al orden de corrida experimental.

GS= Grado de sustitución; CG= Contenido de glicerol; °RR= Resistencia a la ruptura; D= Deformación; PVA= Permeabilidad al vapor de agua; PCO₂= Permeabilidad al dióxido de carbono; S= Solubilidad en agua.

N= Newton.



Figura 8. Películas comestibles de almidón de maíz acetilado y glicerol.

1 Propiedades mecánicas

a Resistencia a la ruptura

El modelo estadístico de las respuestas evaluadas para los almidones acetilados y succinatados se encuentran en los **Cuadro 13 y 14**, respectivamente. El modelo estadístico de los almidones acetilados mostró que el término lineal del GS y el término lineal de la CG, influyeron de manera significativa en la resistencia a la ruptura de las películas comestibles elaboradas. El modelo matemático presentó valores de $R^2 = 0.83$, $CV = 12.22 \%$ y una probabilidad de ajuste significativa ($P > 0.070$). La siguiente ecuación muestra el modelo matemático para la resistencia a la ruptura (RR):

$$RR = +13.77 + 2.14 \text{ GS} - 3.64 \text{ CG}$$

De igual modo, la RR de las películas comestibles elaboradas a partir de los almidones succinatados con diferente GS y glicerol fue afectada de manera importante, presentando ambos efectos significativos en su término lineal. El modelo matemático presentó valores de $R^2 = 0.97$, $R^2_{\text{ajustada}} = 0.96$ y $CV = 4.35 \%$ y una probabilidad de ajuste significativa ($P < 0.01$) (**Cuadro 14**). La ecuación siguiente muestra el modelo matemático para la resistencia a la ruptura (RR):

$$RR = +12.99 + 2.98 \text{ GS} - 2.32 \text{ CG}$$

La **Figura 9** muestra el comportamiento de la resistencia a la ruptura con respecto al grado de sustitución de los almidones modificados utilizados y al contenido de glicerol de la muestra. Se observó que a bajos contenidos de glicerol, así como a alto GS en la muestra, se obtuvo la más alta resistencia a la ruptura. Comportamientos similares fueron reportados por diversos investigadores con respecto al GS de los almidones acetilados y succinatados.

Cuadro 13. Análisis de varianza de las variables de respuesta evaluadas en películas comestibles de almidón de maíz acetilado y glicerol.

Respuesta	R²	R²	R²	CV	Valor	P de F	Falta de
		Ajustada	Predicción	(%)	F	(modelo)	ajuste
RR	0.83	0.80	0.7	12.22	22.37	<0.01	0.07
D	0.93	0.89	0.77	8.46	26.95	<0.01	0.47
PVA	0.85	0.82	0.71	9.49	28.70	<0.01	0.09
PCO₂	0.94	0.93	0.89	17.23	83.78	<0.01	0.28
S	0.94	0.89	0.85	5.75	22.40	<0.01	0.86

*CV = Coeficiente de Variación

Cuadro 14. Análisis de varianza de las variables de respuesta evaluadas en películas comestibles de almidón de maíz succinatado y glicerol.

Respuesta	R²	R²	R²	CV	Valor	P de F	Falta de
		Ajustada	Predicción	(%)	F	(modelo)	ajuste
RR	0.97	0.96	0.90	4.35	92.68	<0.01	0.1070
D	0.90	0.87	0.78	10.41	29.07	<0.01	0.0556
PVA	0.95	0.94	0.91	5.45	68.46	<0.01	0.8806
PCO₂	0.94	0.92	0.86	18.20	51.50	<0.01	0.3358
S	0.87	0.85	0.78	7.09	35.35	<0.01	0.2112

*CV = Coeficiente de Variación

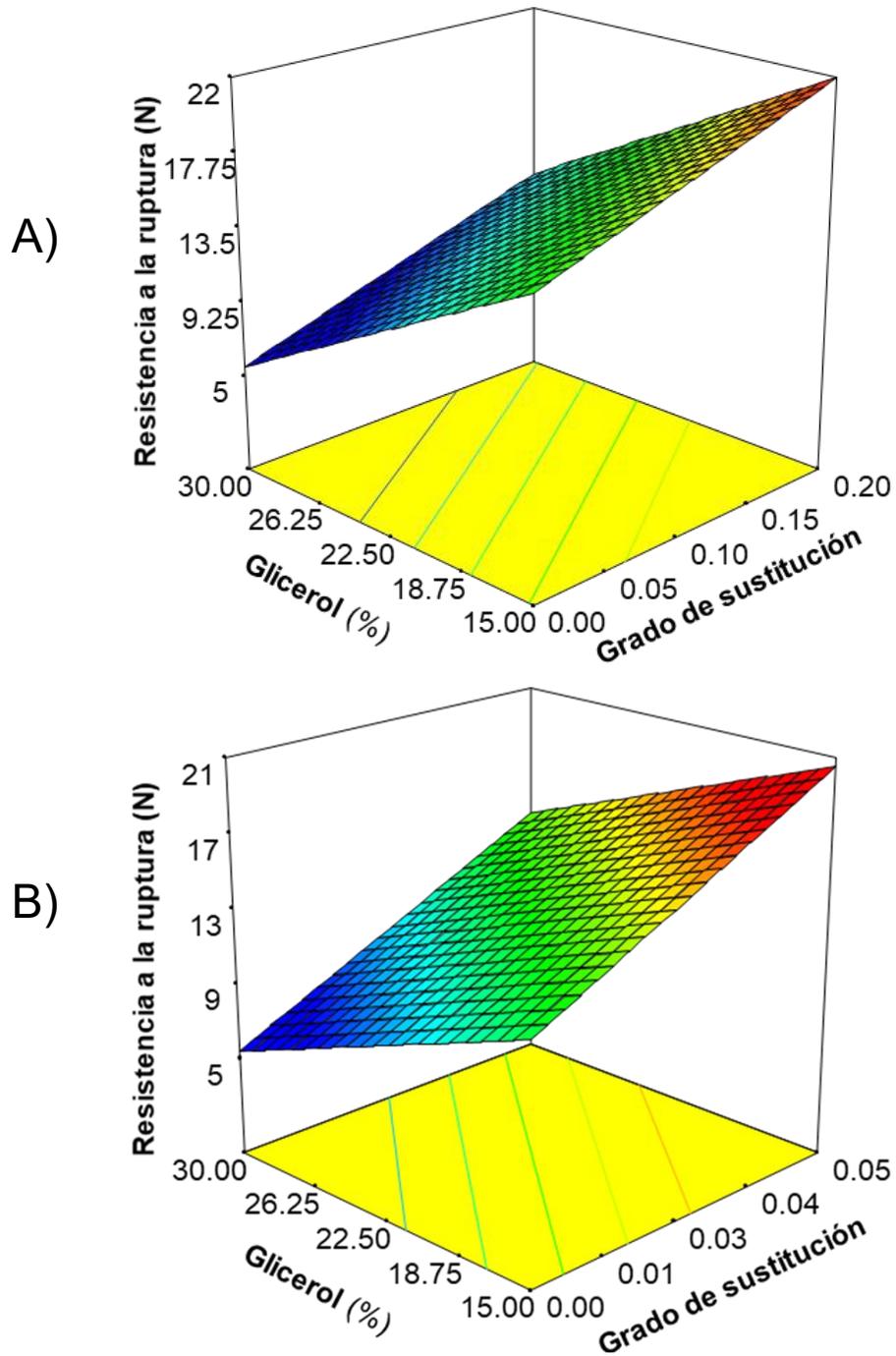


Figura 9. Efecto del GS y del contenido de glicerol sobre la resistencia a la ruptura de películas comestibles elaboradas a partir de almidones modificados con diferentes GS y glicerol.

Colussi y col (2017) estudiaron las propiedades mecánicas de películas elaboradas con almidones de arroz nativos y acetilados, reportaron que a mayor GS de los almidones acetilados, la resistencia a la tracción del material tiende a aumentar debido a las fuertes interacciones intramoleculares producidas durante el proceso de acetilación. López y col (2013) evaluaron el efecto del contenido de plastificante y almidón acetilado con un GS bajo (0.05-0.08) en películas comestibles de almidón elaboradas utilizando el proceso de extrusión, reportaron que la incorporación de almidón acetilado, a pesar de su menor grado de sustitución, reforzó la matriz de la película, aumentando la máxima resistencia a la tracción de los materiales desarrollados. Así mismo, Liu y col (2012) reportaron que la fuerza tensil incrementaba cuando el GS de películas de almidón octenilsuccinatado (OSA) era de 0.05, esto debido a la reacción del OSA que introducía grupos octenilo y grupos carboxilo libres dentro de la molécula de almidón. Del mismo modo, Li y col (2015) reportaron que la interacción entre grupos carboxilo y los hidroxilo del almidón era el factor que afectaba la fuerza tensil, además mencionaron que películas de OSA con un GS mayor tienen un contenido de grupos carboxilo más grande, los cuales pueden entrecruzarse más eficientemente y, por tanto, obtener películas de mayor fuerza.

Con respecto al efecto mencionado anteriormente del contenido de glicerol sobre la RR en las películas comestibles de almidón, también se han informado comportamientos similares (Calderón-Castro y col 2018; Fitch-Vargas y col 2016). Maran y col (2013) reportó un aumento de dicha respuesta conforme incrementaba el contenido de plastificante en películas de almidón, dicho comportamiento se lo atribuyeron a que las moléculas del plastificante pueden ser introducidas fácilmente y formar puentes de hidrógeno con las del almidón, siendo estas interacciones más

débiles. Así mismo, Escalante y col (2012) informaron que la plastificación externa (un reemplazo de los puentes de hidrógeno que actúan entre las cadenas por la interacción del plastificante y los grupos que forman esos puentes) conduce a una disminución considerable de la resistencia debido a la disminución de los enlaces de hidrógeno. Del mismo modo, Chen y Lai (2008) estudiaron la RR de las películas elaboradas con almidón de tapioca con glicerol, observando que a medida que el contenido de glicerol aumentaba del 25 al 40%, la RR se reducía.

b Deformación mecánica

La deformación se expresa como la relación entre la longitud de la muestra hasta el punto de rompimiento y su longitud original, esta propiedad se encuentra fuertemente afectada por la concentración de plastificante, tal como lo muestra el análisis estadístico de dicha respuesta del presente estudio, ya que se encontró que el CG de las PC acetiladas y succinatadas tanto en su término lineal ($P < 0.01$) y cuadrático ($P < 0.01$) fue el factor que tuvo mayor efecto. Mientras que el GS presentó efecto significativo solo en su término lineal ($P < 0.01$). En la siguiente ecuación se muestra el modelo matemático empleado para la deformación de películas comestibles utilizando almidón acetilado:

$$D = 13.18 - 1.26 GS + 3.32 CG - 1.40 CG^2$$

Los coeficientes del modelo de predicción obtenidos para la variable deformación (D) de las películas comestibles succinatadas son presentados en la siguiente ecuación:

$$D = 12.72 - 1.40 GS + 3.27 CG - 1.88 CG^2$$

En la **Figura 10** se observa el comportamiento de la deformación ante el efecto

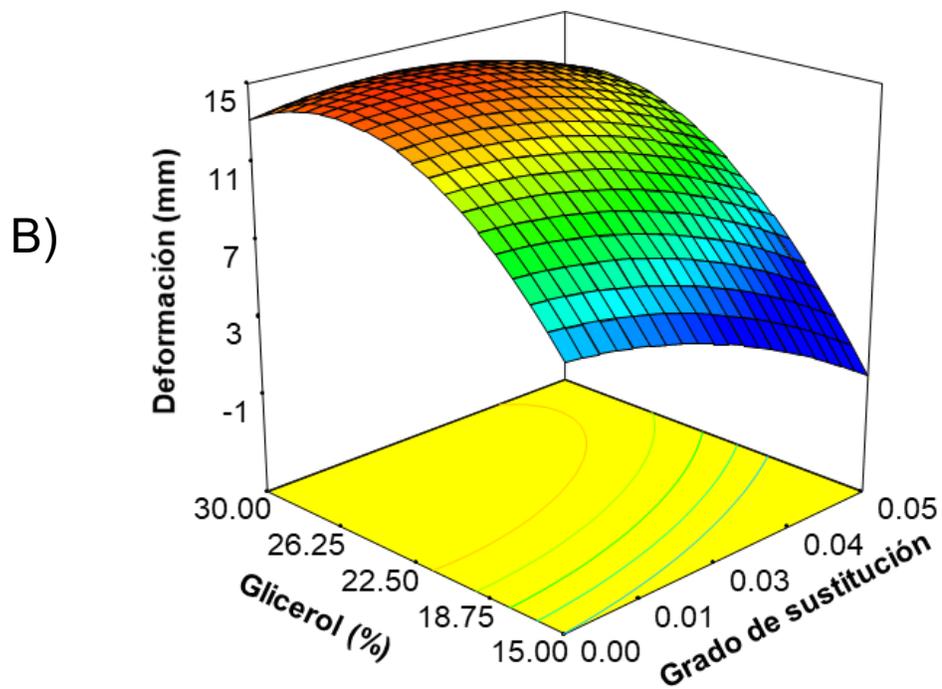
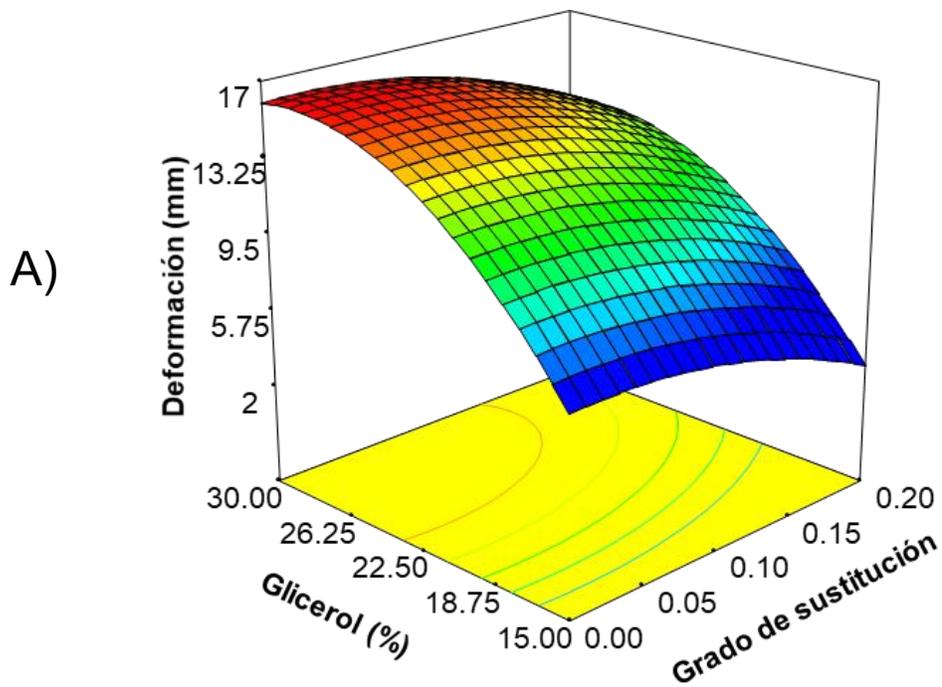


Figura 10. Efecto del GS y del contenido de glicerol sobre la deformación de películas comestibles elaboradas a partir de almidones modificados con diferentes GS y glicerol. A) PC de almidón acetilado; B) PC de almidón succinatado.

del GS de los almidones acetilados y succinatados y el contenido de glicerol. La deformación de las películas aumentó a medida que el contenido de glicerol se incrementó y se utilizaron bajos GS. Comportamientos similares fueron reportados por diversos investigadores tales como Gontard y col (1993), Yang y Paulson (2000) y Tapia-Blácido y col (2005) quienes reportaron también un aumento en los valores de deformación para películas comestibles al incrementar la concentración de glicerol. Este aumento en la capacidad de deformación de la película, antes de su ruptura, al incrementar la concentración del plastificante puede explicarse debido a la disminución en las interacciones intermoleculares, favoreciendo así, la movilidad de las macromoléculas (Calderón-Castro y col 2018). Además, el incremento en la concentración del glicerol eleva el contenido de humedad de la película, a causa de su gran higroscopicidad, lo cual también contribuye a la reducción de fuerzas entre macromoléculas adyacentes (Sobral y col 2001). Fitch-Vargas y col (2016), reportaron que un incremento en el contenido de glicerol logra un efecto plastificante, evitando la formación de interacciones almidón-almidón (que son uniones muy rígidas), favoreciendo las interacciones almidón-plastificante-almidón (que son uniones que poseen mayor movilidad), ocasionando un mayor desplazamiento molecular (resultando en materiales más flexibles). Este comportamiento coincide con lo observado en el presente trabajo.

Por otro lado, el GS de los almidones modificados disminuye ligeramente la D de las películas comestibles (**Figura 10**). Diversos investigadores han obtenido comportamientos similares con respecto al efecto de la modificación química sobre propiedades relacionadas de la deformación de las películas de almidón comestibles. López y col (2013) informaron una disminución en los valores de flexibilidad cuando se

usaron mayores contenidos de almidón acetilado en las PC obtenidos por el proceso de extrusión, lo cual puede estar asociado con los grupos acetilo presentes en las moléculas de almidón modificado por acetilación, ya que estos debilitan las fuerzas asociativas entre las moléculas, reduciendo los grupos hidroxilos disponibles. Halal y col (2016) reportaron que la reacción de acetilación en los almidones produce una hidrólisis parcial que reduce la longitud de las cadenas de glucosa y esto puede causar una disminución en la deformación de las películas. Del mismo modo, pero en almidones succinatados, Ren y col (2010) y Li y col (2015) mencionaron que la presencia de grupos succinilo retardó la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de almidón y solo se produjeron interacciones hidrófobas débiles entre ellas.

2 Propiedades de barrera

a Permeabilidad al vapor de agua

El grado de sustitución y el contenido de glicerol en su término lineal resultaron ser significativos en esta propiedad ($P < 0.01$) tanto en las películas comestibles elaboradas utilizando el almidón acetilado y succinatado. El modelo de las PC para esta respuesta presentó una $R^2_{ajustada} > 0.82$, $CV \leq 9.49 \%$ y P de $F < 0.01$, lo cual explica un buen ajuste a los datos experimentales. En la siguiente ecuación se muestra el modelo matemático empleado para la permeabilidad al vapor de agua de las películas comestibles utilizando almidón acetilado y succinatado respectivamente:

$$PVA_{(A)} = 3.15 \times 10^{-11} - 3.69 \times 10^{-12} GS - 7.08 \times 10^{-12} CG$$

$$PVA_{(S)} = 3.75 \times 10^{-11} - 3.85 \times 10^{-12} GS + 9.28 \times 10^{-12} CG$$

La **Figura 11** muestra que la PVA de las películas comestibles aumentó en proporción al contenido de glicerol, así como bajos GS. Sin embargo, en esta respuesta se busca obtener valores más bajos, ya que esta propiedad está relacionada con el deterioro de la calidad de los alimentos, debido a los cambios fisicoquímicos o a reacciones químicas provocadas por fenómenos de transferencia de masa entre el alimento y el medio que lo rodea. Los valores más bajos de PVA se obtuvieron conforme se utilizaron menores CG en la muestra, así como un alto GS de los almidones modificados. Tendencias similares con respecto al efecto del GS han sido reportadas por diversos investigadores. Colivet y col (2017) determinaron que las películas producidas a partir de almidón de yuca acetilado mostraron menor PVA que las preparadas con almidón nativo de yuca, esto debido a la presencia de grupos hidrófobos en la estructura del almidón acetilado, ya que estos grupos funcionales tienen poca afinidad por el agua. Así mismo, López y col (2013) observaron que la incorporación de almidón acetilado a formulaciones de película disminuye su PVA debido al carácter hidrofóbico del sustituyente. Pérez-Gallardo y col (2012) atribuyeron un comportamiento similar en películas de almidón succinatado hidrolizado relacionándolo con la hidrofobicidad del grupo octenil-succinilo. También, Liu y col (2012) observaron que con el incremento del GS en PC de almidón octenil succinatado, los valores de PVA disminuían, esta tendencia la atribuyeron a la posibilidad del balance entre cristalinidad e hidrofobicidad de la película, reduciendo la difusión del vapor de agua a través de la película

Por otro lado, generalmente la adición de plastificantes incrementa la permeabilidad al vapor de agua ya que reduce los enlaces intermoleculares entre las cadenas poliméricas (Maran y col 2013). El comportamiento que presentó el contenido

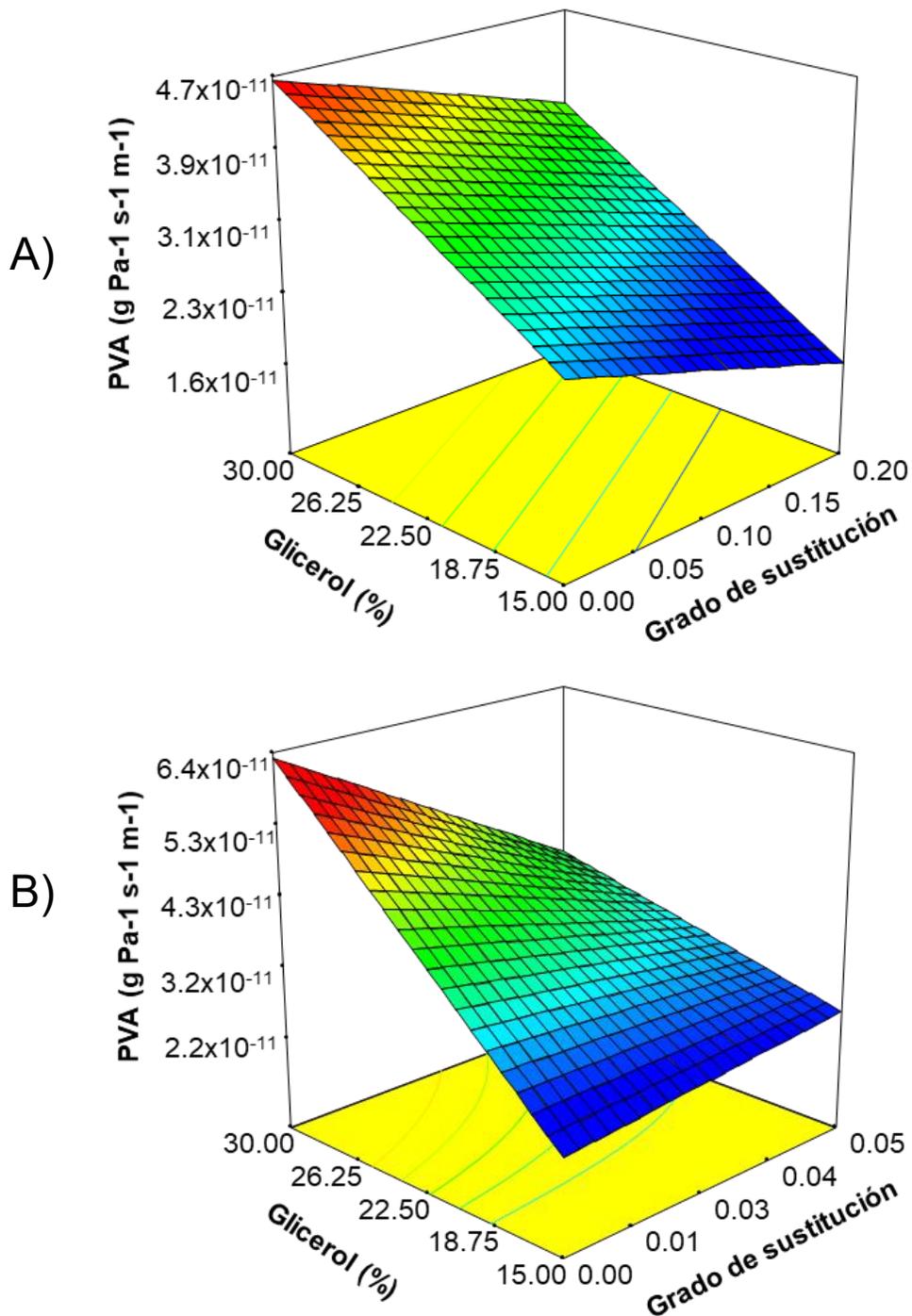


Figura 11. Efecto del GS y del contenido de glicerol sobre la PVA de películas comestibles elaboradas a partir de almidones modificados con diferentes GS y glicerol.

A) PC de almidón acetilado; B) PC de almidón succinatado.

de glicerol sobre la PVA en el presente estudio, puede ser debido a que el glicerol reduce las interacciones (puentes de hidrógenos, iónicos y posibles fuerzas de Van der Waals) entre los biopolímeros, lo que incrementa el espacio intermolecular (estructura menos densa) y por lo tanto la permeabilidad de las películas. Además, dicho plastificante, al ser una molécula hidrofílica, favorece la adsorción-desorción de las moléculas de agua (Bertuzzi y col 2007).

b Permeabilidad al dióxido de carbono

La naturaleza del polímero (estructura química, cristalinidad, tamaño de las cadenas, densidad, peso molecular y grado de polimerización) son factores importantes que afectan la difusión de los gases. El desarrollo de películas biodegradables con permeabilidades gaseosas selectivas podría ser muy prometedor para controlar el intercambio respiratorio y mejorar la conservación de vegetales frescos o mínimamente procesados o alimentos susceptibles a la oxidación. La atmósfera modificada creada por el recubrimiento genera una captura física de CO₂ dentro de la fruta u hortaliza y un sellado parcial de los poros, lo que reduce el intercambio de gases y las tasas de transferencia de gases (García y col 2009).

En el diseño estadístico de PCO₂ de las películas comestibles de almidón acetilado, el grado de sustitución y el contenido de glicerol en su término lineal resultaron ser significativos ($P < 0.01$). El modelo matemático presentó valores de $R^2_{\text{ajustada}} = 0.92$, CV= 18.20 % y una probabilidad de ajuste significativa ($P < 0.01$) (**Cuadro 13**). La ecuación siguiente muestra el modelo matemático para PCO₂:

$$\text{PCO}_2 = -1.16 \times 10^{-07} - 4.06 \times 10^{-06} \text{ GS} + 4.41 \times 10^{-08} \text{ CG}$$

Para el análisis de esta variable de respuesta en las películas comestibles de almidón succinatado se utilizó un modelo cuadrático, el cual fue significativo ($P < 0.01$), dando valores de $R^2_{ajustada} = 0.86$ y $CV = 18 \%$ (**Cuadro 14**), sin presentar falta de ajuste ($P > 0.05$). El modelo cuadrático utilizado para el análisis de PCO_2 es mostrado en la siguiente ecuación:

$$PCO_2 = -4.11 \times 10^{-07} - 2.30 \times 10^{-07} GS + 2.76 \times 10^{-07} CG + 7.36 \times 10^{-08} CG^2$$

La **Figura 12** muestra el comportamiento de la PCO_2 con respecto al CG y GS. Se observa en ambos diseños, que al incrementar el CG, los valores de PCO_2 de la película comestible disminuye. Esto quizás se debió a que la adición de plastificantes como el glicerol provoca una disminución de las fuerzas intermoleculares, aumentando así el espacio libre en la matriz polimérica. Por lo tanto, la presencia de estos compuestos favorece la difusión del CO_2 a través de la película (Aguilar-Méndez y col 2008; López y col 2013). Por otro lado, a medida que incrementó el grado de sustitución en las películas comestibles se disminuyó la PCO_2 . De acuerdo con Zhong y Xia (2008) la permeabilidad a los gases depende en gran medida de la interacción entre la matriz polimérica y el gas permeante. Por lo tanto, en este trabajo, la mayor interacción molecular dio como resultado una película con una estructura compacta y baja permeabilidad. Qiu y col (2013) informaron que la introducción de grupos carbonilo por esterificación aumentó la hidrofobicidad de las películas de almidón de maíz reticulado esterificado, debido al efecto estérico y al efecto de carga del anhídrido succínico, por lo que la asociación molecular se redujo en la matriz polimérica. Dicho comportamiento concuerda con lo observado en este trabajo. López y col (2013) encontraron que las películas elaboradas a partir de almidón modificado por el método

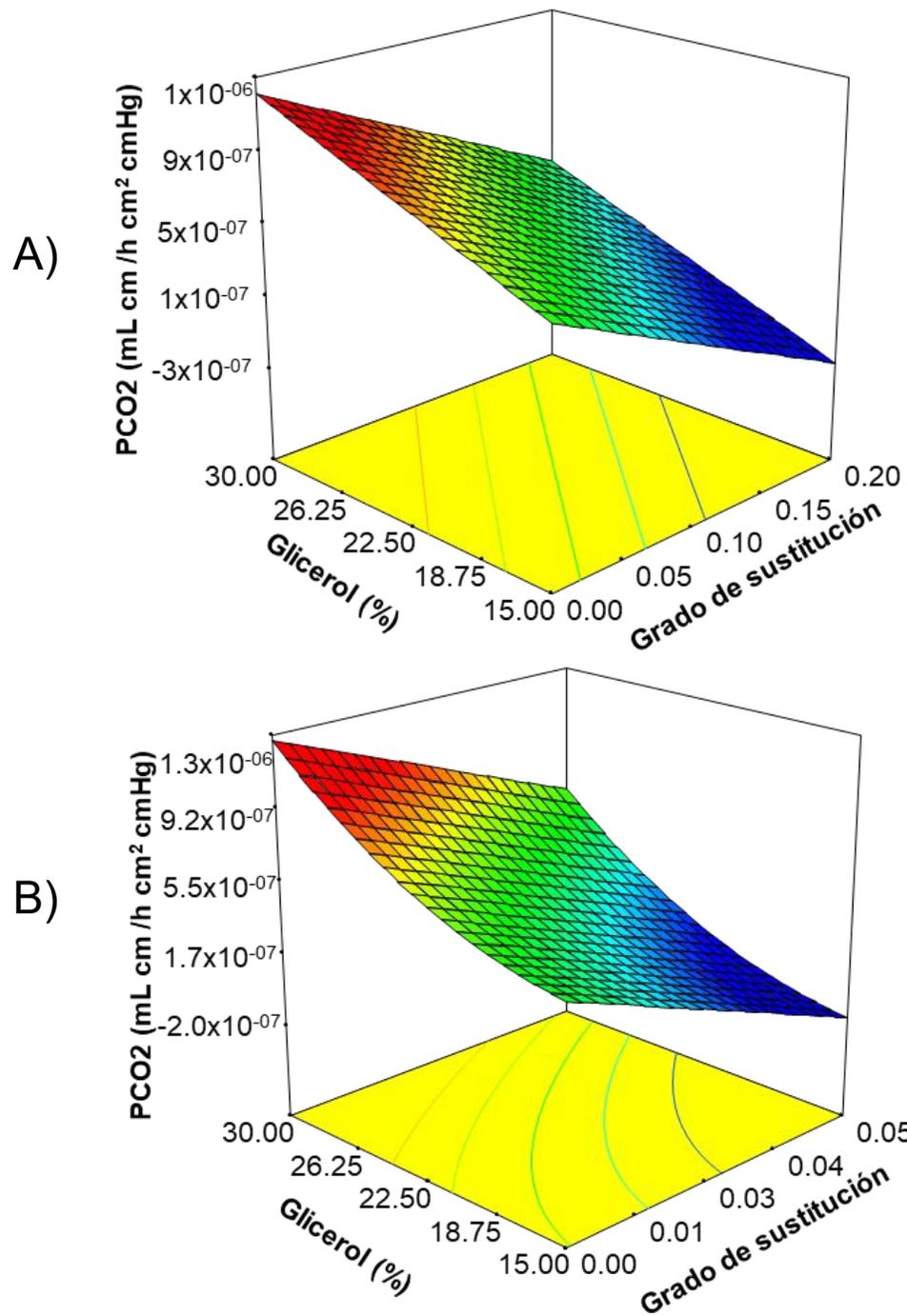


Figura 12. Efecto del GS y del contenido de glicerol sobre la PCO₂ de películas comestibles elaboradas a partir de almidones modificados con diferentes GS y glicerol. A) PC de almidón acetilado; B) PC de almidón succinatado.

de extrusión con alto grado de sustitución presentaron una mayor selectividad en su permeabilidad al CO₂. Así mismo, Montero-García y col (2016) reportaron que las películas de almidón acetilado son menos permeables al dióxido de carbono y al oxígeno que las películas de almidón nativo, lo cual concuerda con el hecho de que el tratamiento con mayor grado de acetilación presentara la menor PCO₂ en el presente trabajo.

c Solubilidad en agua

De acuerdo con el modelo estadístico, los términos lineales del GS y el CG, influyeron de manera significativa ($P < 0.01$) en la solubilidad en agua de las películas comestibles tanto del almidón acetilado y succinatado. La probabilidad de ajuste para esta variable fue también significativa ($P < 0.01$) con una $R^2_{ajustada} > 0.85$. Las siguientes ecuaciones muestra los modelo matemáticos para la solubilidad en agua de las películas comestibles de los almidones acetilados y succinatados respectivamente:

$$S_{(A)} = +25.63 - 5.09 \text{ GS} + 2.87 \text{ CG}$$

$$S_{(S)} = +26.41 - 5.46 \text{ GS} + 1.60 \text{ CG}$$

Se presenta en la **Figura 13** el comportamiento de la solubilidad de las películas comestibles con respecto al GS del almidón y contenido de glicerol. En las PC de ambos almidones modificados se observa que al incrementar el GS, la S disminuye significativamente. El GS fue la variable del proceso que mayormente afectó a esta respuesta. Varios estudios han sugerido que los almidones modificados pueden afectar a la solubilidad. Colivet y col (2017) y Pérez-Gallardo y col (2012) reportaron que las películas producidas a partir de almidón de yuca acetilado mostraron mayor hidrofobicidad que las elaboradas con el almidón nativo de yuca. Liu y col (2015) informaron que la hidrofobicidad aumentó cuando el almidón fue octenilsuccinado. Del

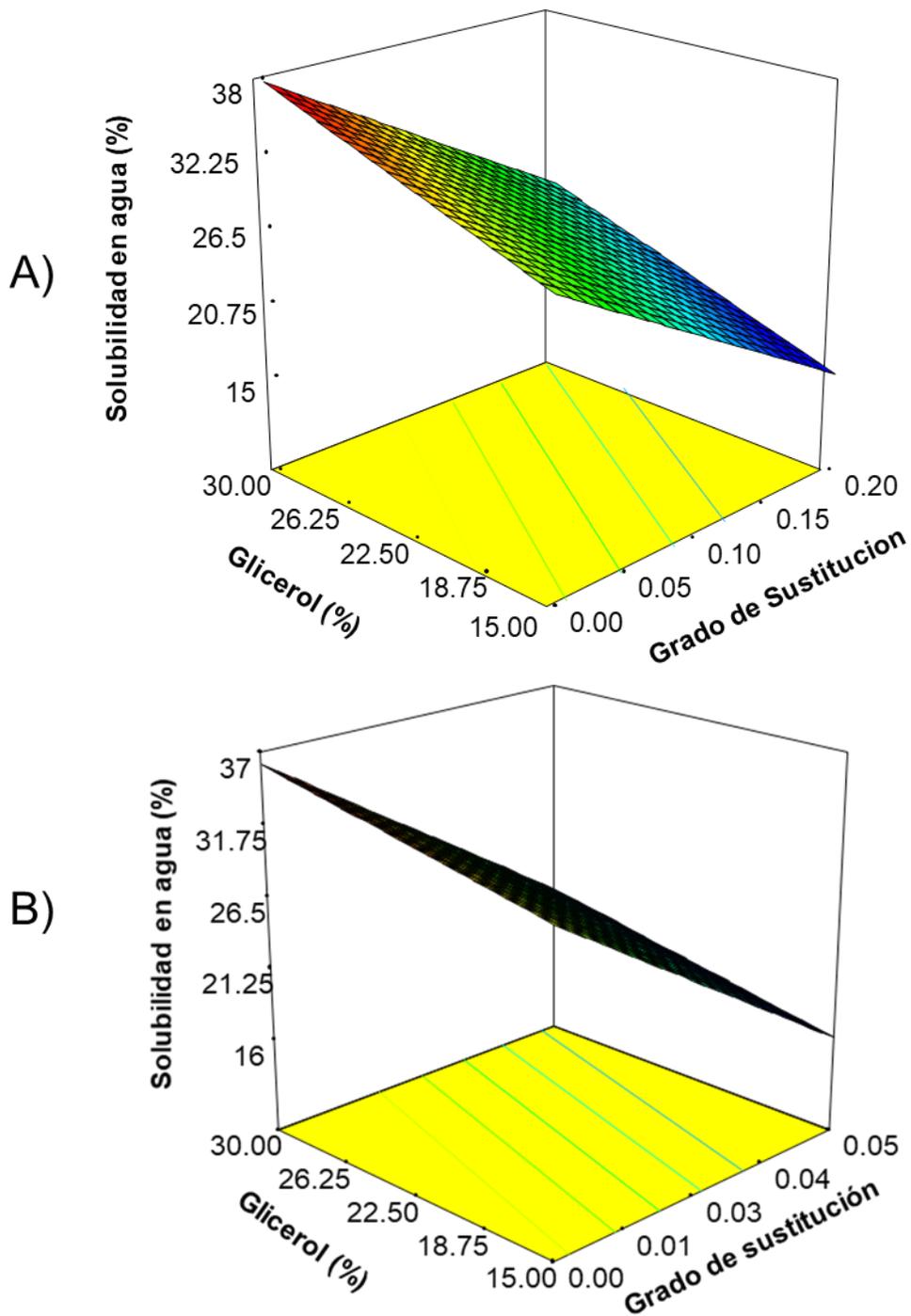


Figura 13. Efecto del GS y del contenido de glicerol sobre la solubilidad de películas comestibles elaboradas a partir de almidones modificados con diferentes GS y glicerol.

A) PC de almidón acetilado; B) PC de almidón succinatado.

mismo modo, Ghanbarzadeh y col (2011) encontraron que los grupos carboxilo de los almidones acetilados forman enlaces fuertes con los grupos hidroxilo, lo que mejora las interacciones entre estas moléculas y, por lo tanto, disminuye la solubilidad en agua. También, Lawal (2004) reportó que la introducción de grupos succinilo voluminosos en las moléculas de almidón pueden provocar una reorganización estructural como resultado del impedimento estérico.

Por otro lado, con respecto al comportamiento del CG sobre la solubilidad, se observó que a medida que incrementaron los valores de CG aumentó la solubilidad. El comportamiento presentado por el CG con respecto a la solubilidad también ha sido estudiado por algunos investigadores. Según Chiumarelli y Hubinger (2014), la adición de plastificante, en particular de glicerol, tiene una gran influencia en la S de las películas de almidón, debido a su carácter hidrófilo. El glicerol interactúa con la matriz de la película al aumentar el espacio entre las cadenas, lo que facilita la difusión del agua y, en consecuencia, el aumento de la S de la película. Mehyar y Han (2004) reportaron en películas de almidón de arroz y de chícharo un aumento de la S a medida que se incrementó la concentración de glicerol en la muestra, reportaron valores entre 32 y 42 %, respectivamente.

C OPTIMIZACIÓN

Se realizó una optimización numérica de las variables de respuesta para determinar las mejores condiciones de GS y CG para obtener películas comestibles con buenas propiedades mecánicas y de barrera. Para ello, se establecieron diferentes criterios para cada una de las variables de respuesta buscando valores altos de RR y D y valores bajos de PVA, PCO₂ y S. Estas variables fueron utilizadas debido a que las propiedades mecánicas y de barrera determinan la estabilidad de las películas

comestibles a los cambios físicos y ambientales. Las **Figuras 14 y 15** muestran los gráficos de barras de deseabilidad individual de cada una de las variables de respuesta y la deseabilidad global o combinada del proceso de las películas comestibles acetiladas y succinatadas, respectivamente. La deseabilidad máxima es de 1 y la deseabilidad mínima es de 0. Se puede observar que la deseabilidad individual tanto de GS y CG fue de 1.0, debido a que durante sus criterios se les asignó como objetivo todo el rango, lo que indica que siempre darán una deseabilidad de 1.

A continuación, se muestra la deseabilidad de cada respuesta de la optimización del diseño de las películas comestibles acetiladas. La RR mostró una deseabilidad de 0.71, lo que indica que alcanzó aproximadamente el 71% de la diferencia del límite superior menos el límite inferior de RR. La D mostró una deseabilidad de 0.22, lo cual representa que alcanzó aproximadamente el 22% de la diferencia del límite superior menos el límite inferior de D. La respuesta de PVA presentó una deseabilidad de 0.99, indicando con ello que abarcó el 99 % de la diferencia del límite superior menos el límite inferior de PVA. La PCO_2 presentó una deseabilidad de 1, indicando con ello que abarcó el 100 % de la diferencia del límite superior menos el límite inferior de PCO_2 . En el caso de la solubilidad, ésta mostró una deseabilidad de 0.95 indicando que alcanzó aproximadamente el 95 % de la diferencia del límite superior menos el límite inferior de solubilidad. La deseabilidad global (DG) o combinada está presentada por la siguiente fórmula: $DG = (d_1 d_2 \dots d_m)^{1/m}$. Dónde: d_1 representa la deseabilidad de las respuestas independientes y m es el número de respuestas. $DG = (0.71 * 0.22 * 0.99 * 1 * 0.95)^{1/4}$, $DG = 0.82$.

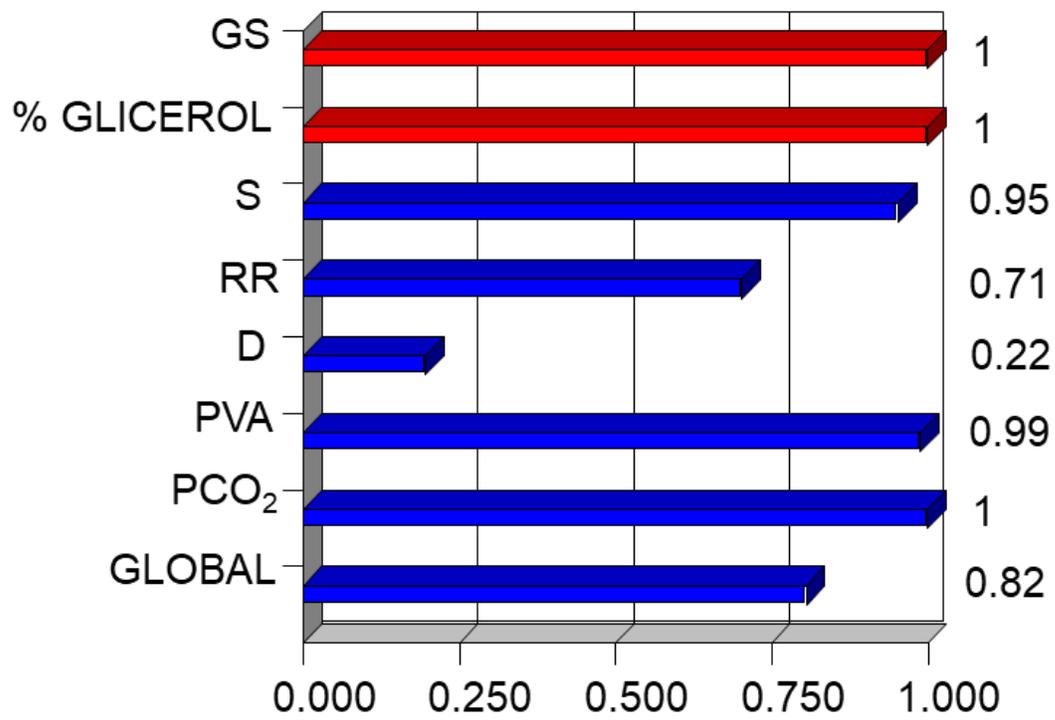


Figura 14. Deseabilidad individual y global (combinada) de las variables de proceso y respuestas analizadas durante la optimización de las películas comestibles acetiladas.

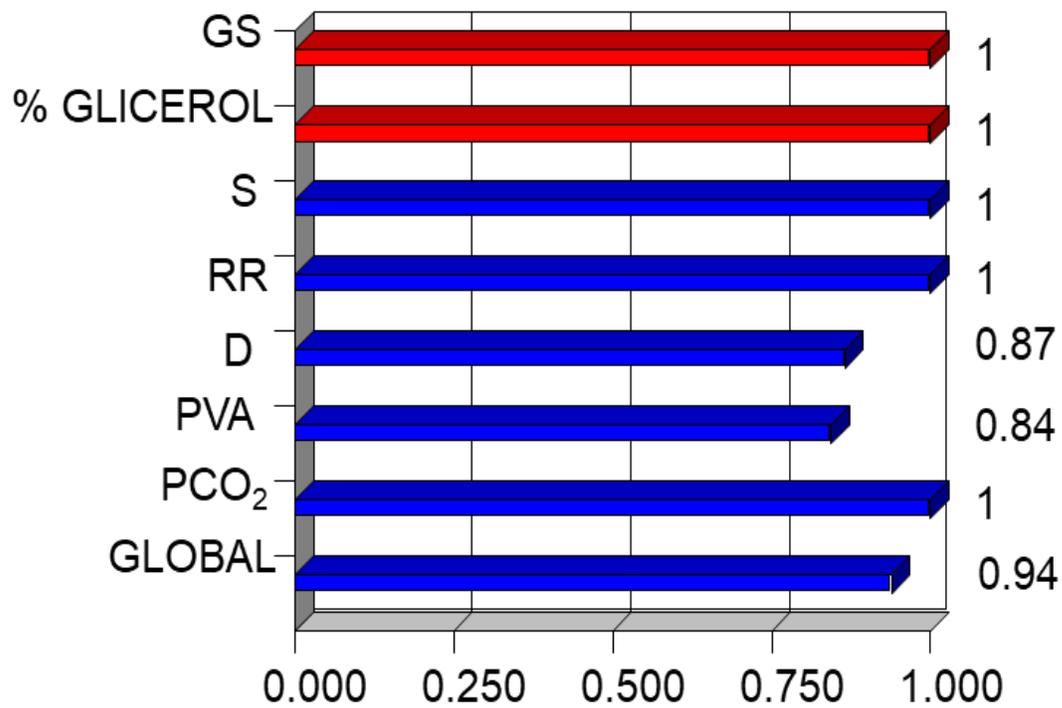


Figura 15. Deseabilidad individual y global (combinada) de las variables de proceso y respuestas analizadas durante la optimización de las películas comestibles succinatadas.

En el caso del diseño de las películas comestibles de almidón succinatado, La RR mostró una deseabilidad de 1, indicando con ello que abarcó totalmente la diferencia del límite superior menos el límite inferior de la RR. La D mostró una deseabilidad de 0.87, lo cual representa que alcanzó aproximadamente el 87 % de la diferencia del límite superior menos el límite inferior de D. La PVA presentó una deseabilidad de 0.84, indicando con ello que abarcó el 84 % de la diferencia del límite superior menos el límite inferior de PVA. La PCO_2 mostró una deseabilidad de 1, lo cual representa que alcanzó aproximadamente el 100 % de la diferencia del límite superior menos el límite inferior de PCO_2 . Finalmente, la solubilidad mostró una deseabilidad de 1 indicando que alcanzó aproximadamente el 100 % de la diferencia del límite superior menos el límite inferior de solubilidad. Estas deseabilidades individuales generaron la siguiente deseabilidad global de 0.94.

De acuerdo con la optimización para películas comestibles de almidón acetilado, las mejores condiciones de proceso fueron: $GS = 0.2$ y $CG = 19.94 \%$. Con estas condiciones óptimas se obtuvieron los siguientes valores predichos por cada uno de los modelos matemáticos correspondientes: $RR = 18.49 N \pm 1.9$, $D = 8.54 \pm 1.04$ mm, $PVA = 2.26 \times 10^{-11} \pm 2.08 \times 10^{-12}$ g m Pa⁻¹ s⁻¹ m⁻², $PCO_2 = 4.02 \times 10^{-08} \pm 8.10 \times 10^{-08}$ mL cm /h cm² cmHg y $S = 17.90 \pm 1.94 \%$. En el caso de la optimización numérica del diseño de películas comestibles de almidón succinatado, las mejores condiciones de procesamiento fueron: $GS = 0.05$ y $CG = 19.85 \%$. Con estas condiciones óptimas, se obtuvieron los siguientes valores predichos por cada uno de los modelos matemáticos correspondientes: $RR = 18.39 \pm 1.06$ N, $D = 7.13 \pm 1.1$ mm, $PVA = 2.98 \times 10^{-11} \pm 3.19 \times 10^{-12}$ g m Pa⁻¹ s⁻¹ m⁻², $PCO_2 = 3.42 \times 10^{-08} \pm 8.10 \times 10^{-08}$ mL cm /h cm² cmHg y $S = 17.65 \pm 1.84 \%$.

Para verificar experimentalmente el modelo utilizado, los almidones modificados (por acetilación o por succinatación) se prepararon en las condiciones óptimas predichas. Se obtuvieron los siguientes valores promedio para el tratamiento óptimo de acetilación: $RR = 19.09 \pm 3.88$ N, $D = 8.87 \pm 2.04$ mm, $PVA = 2.01 \times 10^{-11} \pm 2.98 \times 10^{-12}$ g m Pa⁻¹ s⁻¹ m⁻², $PCO_2 = 3.92 \times 10^{-08} \pm 8.81 \times 10^{-08}$ mL cm /h cm² cmHg y $S = 19.4 \pm 2.14$ %. Los siguientes valores se obtuvieron del tratamiento óptimo de almidones succinatados: $RR = 18.67 \pm 3.08$ N, $D = 7.27 \pm 1.50$ mm, $PVA = 3.34 \times 10^{-11} \pm 3.19 \times 10^{-12}$ g m Pa⁻¹ s⁻¹ m⁻², $PCO_2 = 3.24 \times 10^{-08} \pm 8.33 \times 10^{-08}$ mL cm /h cm² cmHg y $S = 18.3 \pm 1.84$ %. Al comparar los valores experimentales con los valores predichos por los modelos matemáticos, no se observaron diferencias significativas entre ellos ($P > 0.05$). Por tanto, el modelo empleado demostró experimentalmente tener un buen ajuste para encontrar las mejores condiciones de GS y CG para la elaboración de películas comestibles a partir de almidones modificados con buenas propiedades mecánicas y de barrera.

Una vez que se obtuvo el tratamiento óptimo de cada película comestible de almidón acetilado y succinatado, se caracterizaron de acuerdo con sus propiedades microestructurales para determinar el cambio del almidón causado durante el proceso de extrusión y verificar la modificación química. Cabe mencionar que se compararon con el almidón nativo y con el mismo GS de los almidones acetilado y succinatado.

1 Caracterización microestructural

a Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de los compuestos de almidón se caracterizan por picos de absorción y una zona amorfa; cuanto mayor es la zona amorfa, menor es la cristalinidad de la muestra (García y col 2000). La difracción de

rayos X y la cristalinidad relativa de las películas comestibles de almidones acetilados y succinatados se muestran en la **Figura 16**. Los patrones de difracción de rayos X del almidón de maíz nativo mostraron un patrón de cristalinidad de tipo A, característico del almidón de los cereales, con fuertes reflejos alrededor de 2θ de $\approx 18.5^\circ$ y $\approx 24^\circ$. Estos resultados son similares a los obtenidos por Aguilar-Palazuelos y col (2007), quien reportó valores de 2θ de ≈ 15.1 y $\approx 19.2^\circ$ para almidón de maíz.

Para los almidones modificados, los patrones de difracción de rayos X se cambiaron totalmente, ambos mostraron una intensidad menor que el almidón nativo en sus picos de cristalinidad, con valores de 2θ de $\approx 13.5^\circ$ y de $\approx 19^\circ$. Los almidones modificados mostraron evidencia de un patrón de cristalinidad de tipo V, sin embargo, también se observaron algunas trazas de picos de difracción que son características de un patrón de tipo A, lo que indica que el material aún no está completamente degradado. La formación de estas estructuras puede ser el resultado de la modificación química a la cual fueron sometidos, ocasionando una asociación de éster en la acetilación y grupos succinilos para la succinatación, lo que quizás ocasionó que el almidón sea más hidrofóbico. Cabe mencionar que la modificación química se realizó utilizando el proceso de extrusión. El proceso de extrusión pudo haber provocado la fragmentación parcial de los gránulos de almidón por efecto de la temperatura y velocidad de tornillo, contribuyendo así, a la formación de regiones amorfas (Diop y col 2011).

Por otro lado, las películas comestibles de almidones acetilados y succinatados mostraron picos en alrededor de 2θ de $\approx 20.5^\circ$ (**Figura 16**). Con respecto a esto, Fitch-Vargas y col (2016) han reportado que en condiciones severas de procesamiento para

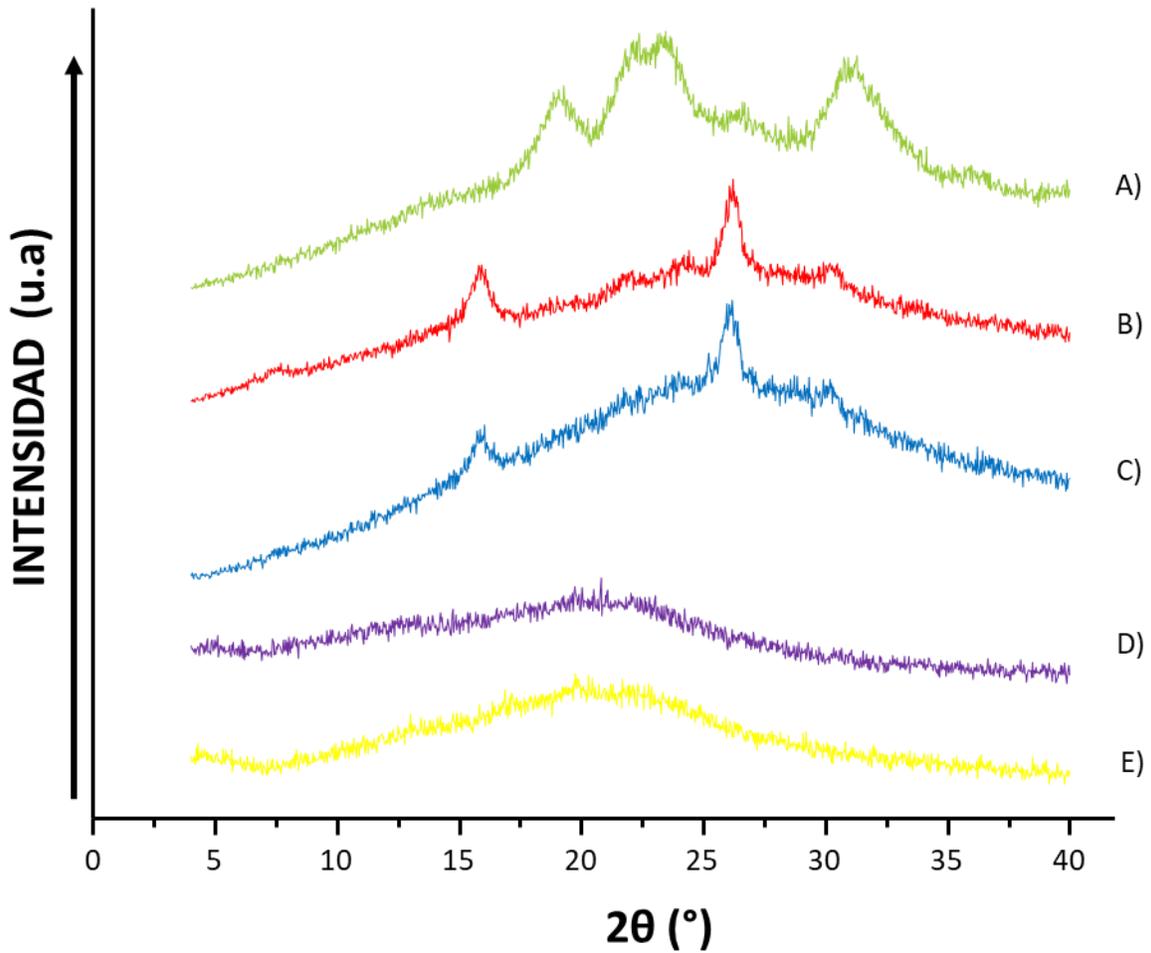


Figura 16. Cambio en los patrones de difracción de rayos X del almidón nativo (A), almidones modificados por acetilación (B) y succinación (C), películas comestibles de almidón acetilado (D) y películas comestibles de almidón succinatado (E).

la elaboración de películas comestibles, la estructura original del almidón es completamente modificada, conduciendo a la formación de un difractograma de rayos X típico de un estado amorfo o bien puede ser inducida la formación de nuevas estructuras.

El grado de cristalinidad relativa fue 16.14 % para el almidón nativo y disminuyó a valores de aproximadamente 6.20 y 3.95 % para almidones acetilados y succinatados, respectivamente. Esto indicó que, con la modificación reactiva, se destruyó la estructura cristalina del almidón nativo. En este sentido, Zhang y col (2009) informaron que el ácido acético tiene una influencia sobre la estructura cristalina del almidón modificado. Con respecto a la cristalinidad de los almidones succinatados, Lawal (2012) reportó que la cristalinidad del almidón succinatado se reducía a medida que aumentaba el GS.

Por otro lado, la cristalinidad relativa fue de 4.27 % para las películas comestibles de almidón acetilado y del 2.3 % para las películas comestibles de almidón succinatado. Con respecto a este comportamiento, Gutiérrez y col (2016), informaron que el orden molecular dentro de los gránulos de almidón se destruye cuando éste se calienta durante el proceso de elaboración de las películas, es decir, se obtiene una estructura amorfa. De acuerdo con esto, puede decirse que las dos películas estudiadas en este trabajo mostraron una importante contribución de la fase amorfa, que tiene una pequeña fracción cristalina. Liu y col (2012) y Li y col (2015) encontraron que la introducción de grupos de octenil succinilos disminuye la capacidad de formación de cristales de las moléculas de almidón. Esto se puede explicar por el impedimento estérico de los grupos de octenil succinilos en la compactación de cadenas de moléculas de almidón a través de enlaces de hidrógeno durante el proceso

de formación de la película (Zhong y col 2013). Así mismo, Halal y col (2016) informaron que las películas acetiladas de almidón también mostraron una cristalinidad relativa menor en comparación con la película de almidón nativo. Esto debido a que en el proceso de esterificación existe el enlace de hidrógeno intra e intermolecular y, cuando se reduce, normalmente conduce a la formación de materiales menos cristalinos.

b Espectroscopía infrarrojo

La espectroscopía FT-IR se usó para identificar las posibles interacciones moleculares que se producen durante la modificación química y la formación de las películas comestibles de almidón. Los espectros FT-IR de almidones de maíz nativos, acetilados y succinatados, así como de las películas comestibles de almidón acetilado y succinatado se muestran en la **Figura 17**. En el espectro FT-IR del almidón nativo, hay varios picos discernibles a 1002 y 1356 cm^{-1} , que se atribuyeron al estiramiento del enlace C-O (Diop y col 2011). Se observaron otros enlaces de absorción característicos a alrededor de 1664 cm^{-1} (que corresponden al agua fuertemente unida $\text{-H}_2\text{O-}$ en el almidón), una banda extremadamente ancha a alrededor de 3196 cm^{-1} (resultante de la vibración del grupo O-H) y a alrededor de 2072 cm^{-1} (atribuido al estiramiento de vibración C-H).

Después de las modificaciones químicas (acetilación o succinación), la intensidad de los picos se redujo, posiblemente debido a la ruptura de la unión por efecto de las variables en el proceso de extrusión (Aguilar-Palazuelos y col 2007). Sin embargo, aparecieron nuevas bandas de absorción y presentaron picos de 1732 y 1134 cm^{-1} , que se asignaron a la vibración de estiramiento de los grupos carbonilos C=O y C-O, respectivamente. Estas nuevas bandas de absorción en la estructura del

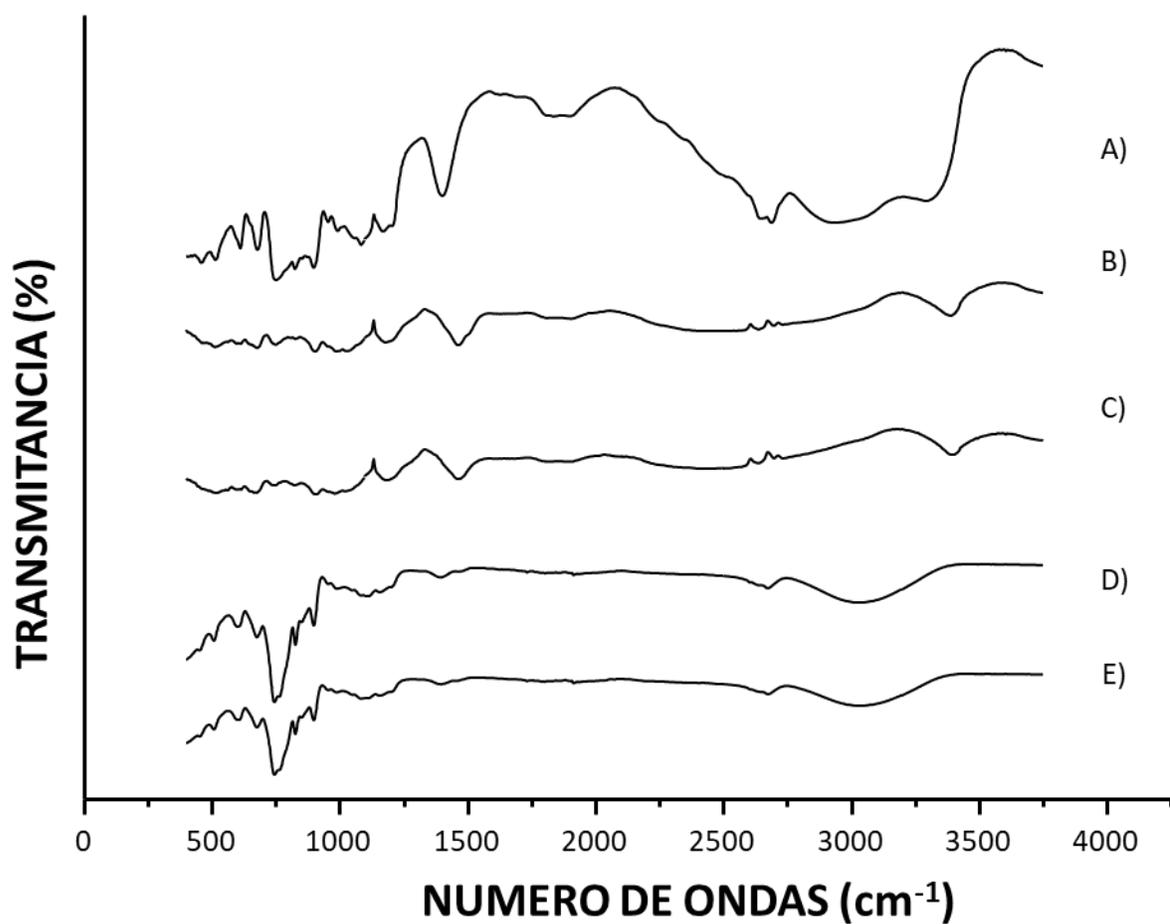


Figura 17. Espectros FT-IR de almidón de maíz nativo (A), almidón acetilado (B) y almidón succinatado (C), películas comestibles de almidón acetilado (D) y películas comestibles de almidón succinatado (E).

almidón sugieren que los grupos éster carbonilo se formaron durante el proceso de esterificación (Diop y col 2011). Así mismo, Colivet y col (2017) relacionan valores de picos similares con la presencia de grupos carboxilo y ésteres carboxílicos. Por otro lado, tanto en los almidones acetilados como en los succinatados se encontraron picos con valores de alrededor de 3242-3641 cm^{-1} , correspondientes al modo de estiramiento de los grupos hidroxilo debido al agua y los carbohidratos (Kim y col 2017).

Las películas comestibles mostraron espectros similares. Las películas comestibles de almidón acetiladas y succinatadas obtuvieron picos característicos a 1512 y 1566 cm^{-1} respectivamente, que son característicos de los grupos funcionales con los que se realizó la modificación química, lo que quizás ocasionó que el almidón sea más hidrofóbico (Diop y col 2011). La banda de absorbancia alrededor de 1600 cm^{-1} es sensible tanto a los puentes de H como a la cantidad de interacciones de grupos hidroxilos (Gutiérrez y col 2016). Halal y col (2016) reportó un espectro FTIR en películas donde pudo observar pequeñas diferencias en la intensidad y el desplazamiento de la banda, y lo atribuyó a nuevas interacciones entre los constituyentes presentes en las películas.

c Calorimetría diferencial de barrido

CDB es la técnica más común utilizada para detectar transiciones térmicas de primer orden (fusión) y de segundo orden (vidrio). Los datos obtenidos de las transiciones, se registran en una endoterma (pico) que relaciona el flujo de calor como una función de la temperatura cuando se lleva a cabo la gelatinización del almidón, en ese momento el equipo suministra más calor a la referencia para equilibrar el sistema. El pico endotérmico se relaciona con la temperatura promedio a la cual se lleva a cabo

la gelatinización, esta temperatura se conoce como temperatura de pico (T_p) o de gelatinización (T_g). El área dentro de la curva es la medida de la entalpía de transición (ΔH), es decir, el calor necesario para llevar a cabo la gelatinización del almidón. Estos resultados proporcionan información acerca del orden-desorden de las moléculas dentro del sistema (Alanís-López y col 2011).

El calorímetro diferencial de barrido (CDB) fue utilizado para caracterizar y examinar algún cambio en la estructura interna del almidón nativo, almidones modificados (acetilado y succinatado) y las películas comestibles elaboradas con los almidones modificados (acetilado y succinatado), con el cual se obtuvieron los termogramas de las **Figura 18**.

En la **Figura 18** se puede observar que el almidón nativo presenta un pico endotérmico. Este pico podría atribuirse a la reacción del agua con la molécula de almidón durante el proceso de calentamiento (Diop y col 2011). Los almidones modificados por acetilación y succinación no presentaron ningún cambio de transición, esto quizás debido al severo tratamiento por el cual fueron elaborados (extrusión reactiva) que se empleó para generar la modificación química de los almidones, con esto se logró un cambio evidente en la estructura transformando el material inicial, indicando que hubo un re-arreglo entre las cadenas poliméricas presentes (García-Tejeda y col 2015, Alanís-López y col 2011). Por otro lado, las películas comestibles hechas con los almidones modificados no mostraron cambios de transición en el rango de temperatura evaluado. El hecho de que no se detectaron señales antes del rango de temperatura mencionado anteriormente sugiere que la gelatinización del almidón durante la obtención de la película fue completa (García-

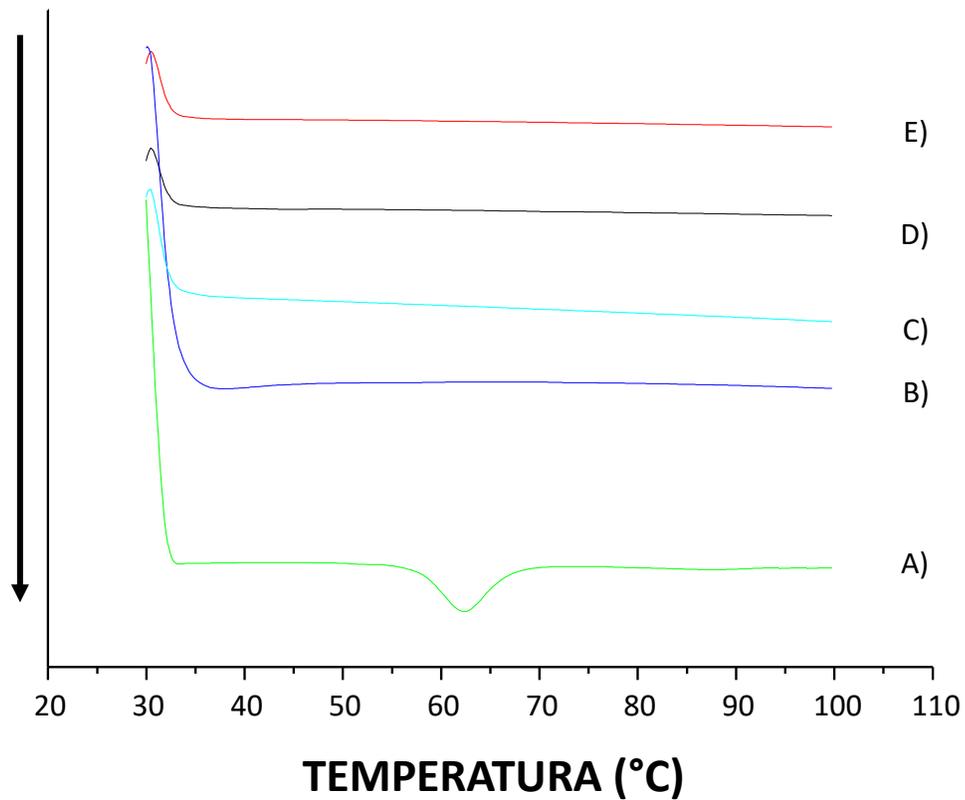


Figura 18. Termograma de almidón de maíz nativo (A), almidón acetilado (B) y almidón succinatado (C), películas comestibles de almidón acetilado (D) y películas comestibles de almidón succinatado (E).

Tejeda y col 2015). Es muy probable que la disminución de los enlaces de hidrógeno sea responsable de la disminución de la estabilidad térmica de las películas, ya que la ruptura de los enlaces de hidrógeno durante la degradación térmica requiere más energía (Zhong y col 2013). Gutiérrez y col (2016), informaron que el orden molecular dentro de los gránulos de almidón se destruye cuando se calienta durante el procesamiento de las películas, es decir, se obtiene una estructura amorfa.

Este comportamiento lo han investigado diversos autores. Han y col (2013) informaron que los grupos acetilos unidos a la molécula de almidón produce una alteración esencial en la estructura original del almidón, en consecuencia, la gelatinización y ΔH_g del almidón acetilado es mucho menor que la del almidón nativo. Esto indica que la acetilación afecta considerablemente la cristalinidad del almidón y eventualmente se producen regiones más amorfas. Singh y col (2007) informaron que los grupos reactivos introducidos en las cadenas de almidón son capaces de alterar los enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares, lo que conlleva a un aumento en el acceso por agua ocasionando una reducción en la temperatura de gelatinización.

d Viscosidad

La viscosidad de la pasta es otra forma de evaluar el grado de degradación ocurrido durante el tratamiento térmico de materiales harinosos. Tratamientos severos destruyen la estructura granular del almidón, haciendo que la viscosidad de la pasta disminuya. Cuando la suspensión de almidón se calienta a una velocidad constante, la viscosidad aumenta gradualmente hasta alcanzar un máximo valor. Los perfiles de viscosidad del almidón nativo, así como los almidones modificados obtenidos por el proceso de extrusión y los tratamientos optimizados de las películas comestibles

acetiladas y succinatadas se muestran en la **Figura 19**. Se observó que la viscosidad de los almidones modificados, así como la viscosidad de las películas comestibles optimizadas acetiladas y succinatadas, disminuyeron en comparación con la viscosidad del almidón de maíz nativo. El almidón nativo presentó un valor máximo de viscosidad de 1443 cP, los almidones modificados por acetilación y succinatación presentaron valores de 1056 y 1017 cP, respectivamente. Este comportamiento quizás se debió a la desintegración de la estructura del almidón por las condiciones de altas temperaturas, cizallamiento y presión durante el proceso de modificación en seco utilizando la tecnología de extrusión reactiva (Castro-Islas 2014). Murúa-Pagola y col (2009) reportó que, por lo general, los almidones modificados por extrusión muestran perfiles de viscosidad más baja en comparación con los almidones que han sido modificados por los procesos convencionales.

Por otro lado, el tratamiento optimizado de película comestible acetilada presentó valor máximo de 948 cP y el tratamiento óptimo succinatado obtuvo un valor de 467 cP, siendo éstos, valores más bajos que para los almidones modificados. Con respecto a este comportamiento, Gutiérrez y col (2016) y Zullo y Lannace (2009), informaron que el orden molecular dentro de los gránulos de almidón se destruye durante el proceso de casting (calentamiento) para la formación de las películas, ocasionando en el almidón una estructura amorfa y, por lo tanto, disminuye la viscosidad.

Diversos investigadores han reportado comportamientos similares en cuanto a la disminución de la viscosidad en almidones modificados. Pérez-Gallardo y col (2012) reportaron una disminución en los valores de viscosidad en almidones modificados por

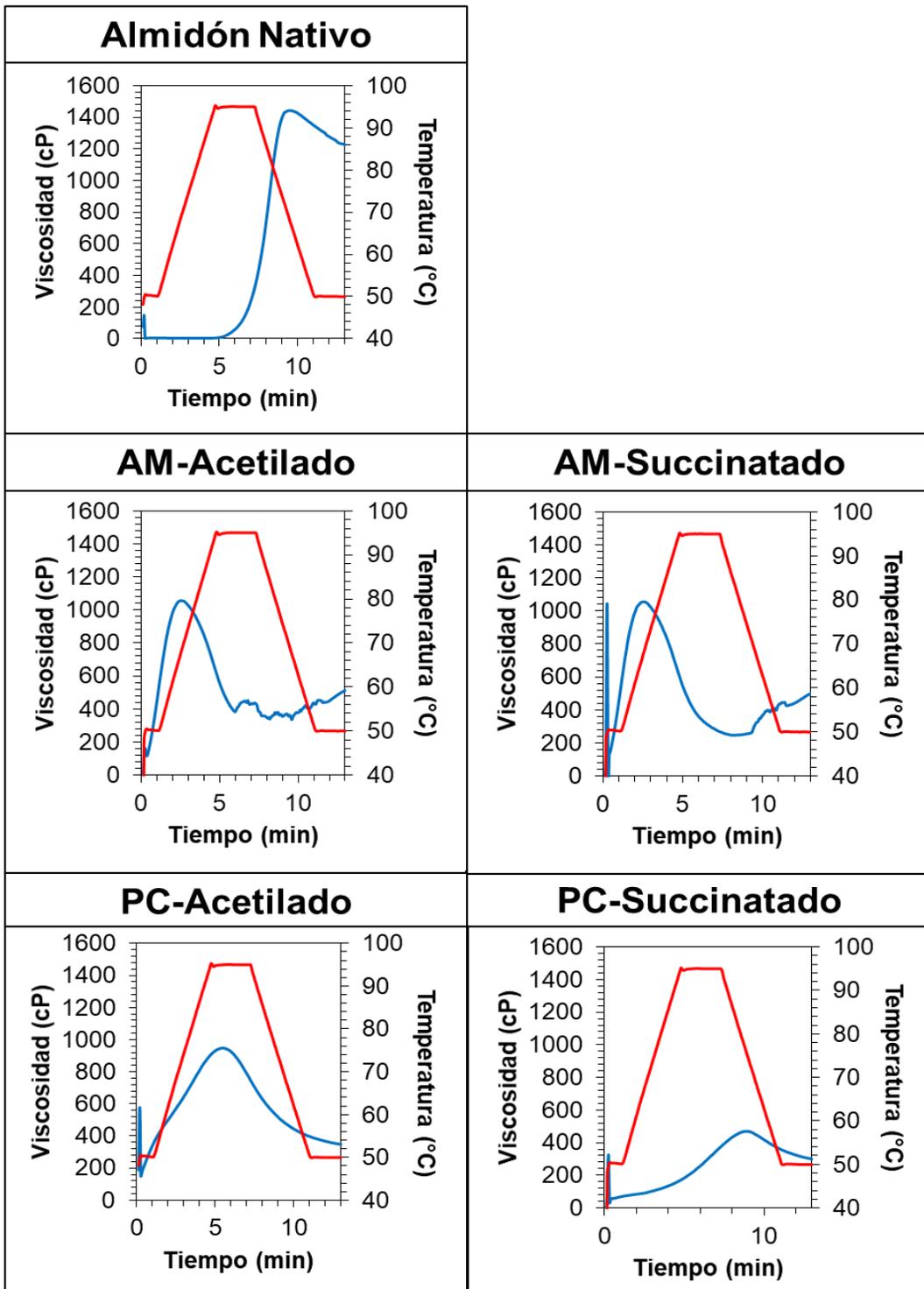


Figura 19. Perfiles de viscosidad del almidón nativo, almidones modificados por acetilación y succinación y películas comestibles de almidón acetilado y succinatado.

succinatación en comparación con el almidón nativo, atribuyen dicho comportamiento a una desorganización molecular durante la modificación química. Así mismo, mencionaron que la disminución de viscosidad fue debido al proceso de hidrólisis que se le realizó antes de la modificación. También, Arueya y col (2015) reportaron en almidones de Acha succinatados una menor viscosidad que el almidón nativo, sugiriendo que los gránulos succinatados fueron menos rígidos o más elásticos. Los gránulos se volvieron progresivamente frágiles y algunos de ellos se desintegraron debido al efecto de cizallamiento. Esto probablemente causó una pérdida sustancial en la viscosidad del almidón de Acha succinatado. En almidones acetilados, Sánchez-Rivera y col (2013) observaron que la disminución en la viscosidad refleja un hinchamiento menor del gránulo de almidón debido a una desorganización parcial de los componentes del almidón en la estructura granular, porque cuando el almidón se calienta en presencia de agua, los gránulos se hinchan, mientras que algunos componentes, incluidos la amilosa y las cadenas cortas de amilopectina, difunden hacia fuera, lo que resulta en partículas hinchadas y dispersas presentes en una fase continua.

e Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) ha jugado un papel importante en la comprensión de la estructura granular de los almidones modificados. Se ha usado para detectar cambios morfológicos causados por la modificación y las regiones sustituidas en los gránulos de almidón. La morfología granular del almidón nativo, acetilado y succinatado, así como las películas comestibles optimizadas acetiladas y succinatadas se analizaron mediante MEB y las micrografías se muestran en las **Figuras 20 y 21**. Se observó que los principales cambios que se producían en los

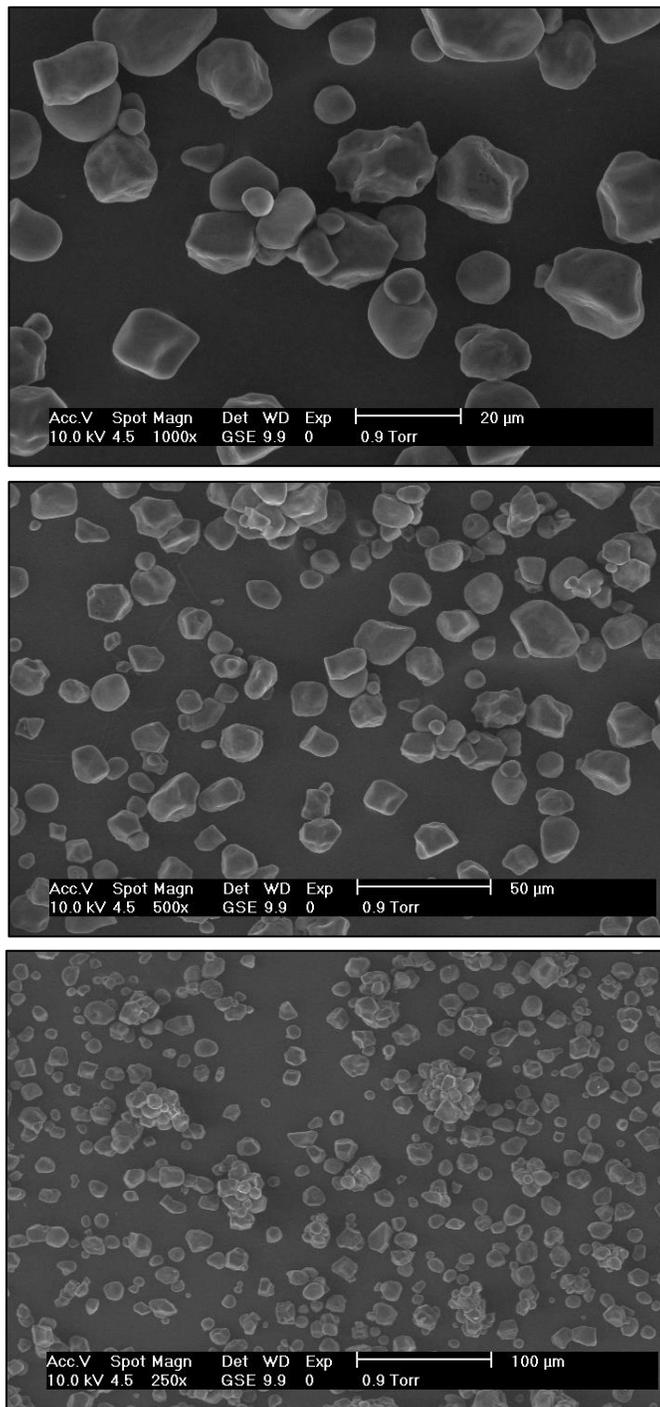


Figura 20. Microfotografía electrónica de barrido del almidón nativo a diferentes ópticas.

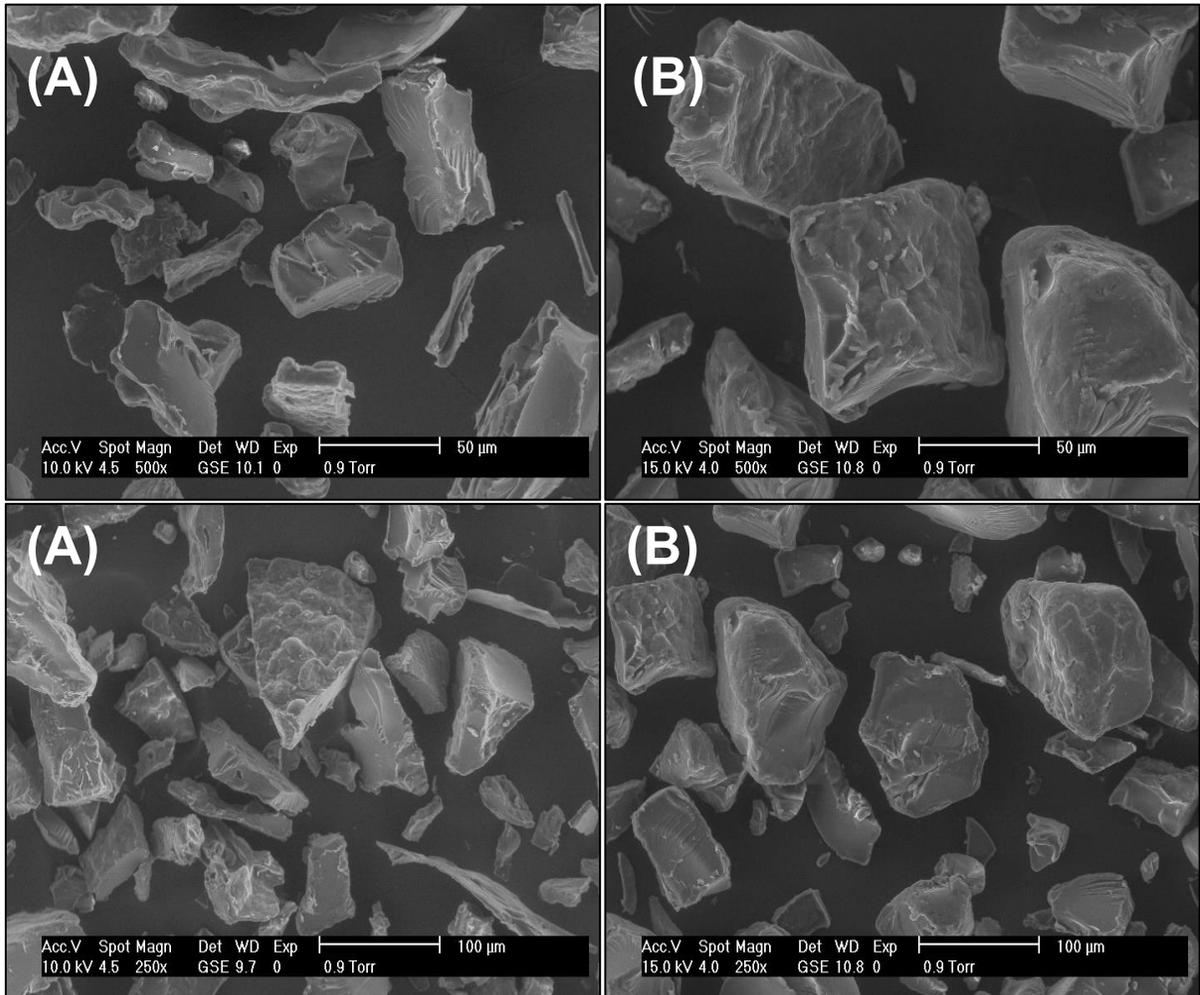


Figura 21. Microfotografía electrónica de barrido de la superficie de los almidones modificados por acetilación (A) y succinatación (B).

almidones modificados eran ruptura, gelatinización y plastificación de los gránulos de almidón. Los gránulos de almidón de maíz nativo tenían formas y diámetros esféricos y poligonales que variaban entre 5 y 25 μm (**Figura 20**), lo que está de acuerdo con los resultados informados por Fitch-Vargas y col (2016). La **Figura 21** muestra las microfotografías amplificadas de los almidones modificados por acetilación y succinatación (tratamientos óptimos), respectivamente. Se puede observar que los gránulos de almidón estaban parcialmente fragmentados y plastificados, también se observaron ciertos canales y perforaciones en la superficie del gránulo. Estos resultados son similares a los obtenidos por Aguilar-Palazuelos y col (2007) en pellets compuestos de almidón de maíz, fibra y glicerol, empleando el proceso de extrusión; estos autores reportaron que se produjo la fragmentación de la estructura granular y la plastificación parcial del material. Comportamientos similares fueron reportados por Diop y col (2011) en almidón acetilado con anhídrido acético. Dichos autores informaron que, después de la esterificación, la morfología de la superficie del gránulo se modificó por completo debido al aumento de las agregaciones moleculares y la porosidad, en comparación con el almidón no modificado. Además, estas transformaciones morfológicas podrían atribuirse a la fusión de gránulos causada por la interrupción del almidón durante el proceso de calentamiento. Yan y Zhengbiao (2010) informaron que el proceso de acetilación provocó que los gránulos de almidón perdieran su integridad, se derritieran y se re-asociaran para formar nuevas estructuras debido a la introducción de los grupos acetilo, que alteraron la estructura interna y debilitaron el gránulo. Del mismo modo, Song y col (2006) informaron que la succinatación causó algunos cambios en la estructura de los gránulos de almidón en comparación con los del almidón nativo. El MEB mostró que los lados de estos

gránulos eran porosos y con muchas cavidades, además, el daño aumentaba con el aumento del anhídrido octenil succínico. Esto fue probablemente porque el reactivo actuó atacando primero la superficie y formando poros en la superficie.

Por otro lado, en la **Figura 22** se muestra la superficie de la película comestible optimizada. Se observa una superficie lisa, compacta y homogénea con algunas marcas que son producto de las placas que se utilizaron para la elaboración. Chiumarelli y Hubinger (2014) establecen que una estructura compacta y cohesiva genera una red polimérica con buenas propiedades mecánicas y de barrera. Liu y col (2012) concluyeron mediante un estudio de MEB que las películas de octenil succinato de sodio fueron completamente compactas, lo que puede proporcionar una mayor resistencia a la transferencia de masa que las películas sin modificar. Por su parte, Phan y col (2005) elaboraron películas comestibles de diferentes fuentes de almidón obteniendo superficies rugosas e irregulares, lo cual se atribuyó al fenómeno de cristalización.

D VALIDACIÓN DEL EFECTO DE LAS PELÍCULAS COMESTIBLES OPTIMIZADAS SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE CALIDAD DEL MANGO CV “KENT”

En el **Cuadro 15** se presenta el promedio para los parámetros de calidad (firmeza de la pulpa, pérdida de peso, color, pH, sólidos solubles y acidez titulable) registrados al momento de la cosecha de mangos cv “Kent”, usados como fruto modelo debido a su rápida velocidad de maduración. Estos son el resultado de promediar 9 repeticiones hechas a los frutos tomados al azar dentro de un lote general. Las abreviaturas empleadas para los tratamientos aplicados al fruto se presentan a continuación:

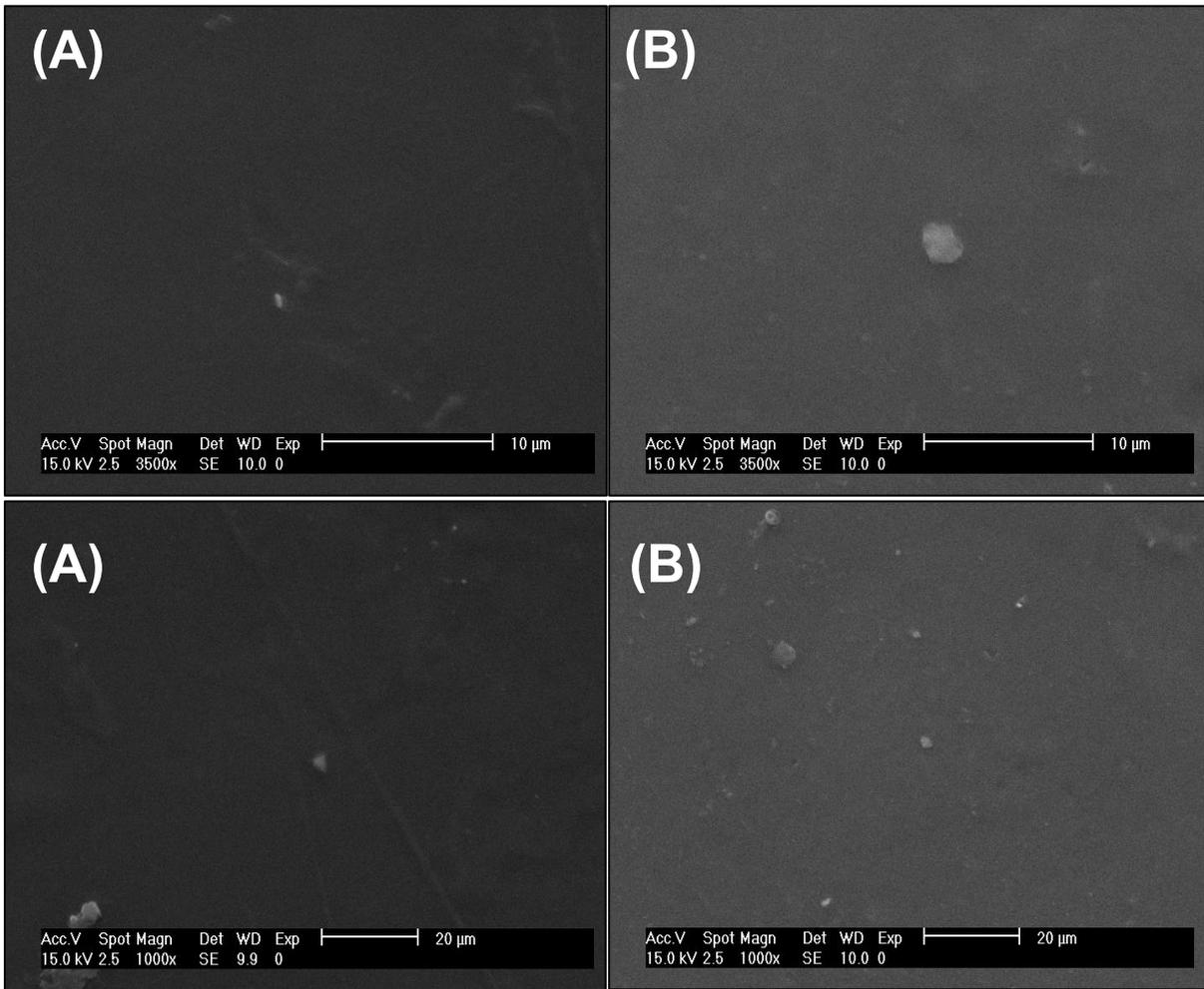


Figura 22. Microfotografía electrónica de barrido de la superficie de las películas comestibles optimizadas acetiladas (A) y succinatadas (B).

Cuadro 15. Valores promedio de los parámetros de calidad registrados al momento de la cosecha en los frutos modelo de mango cv Kent.

Parámetro	Valor
Color Externo	L* = 89.45
	a* = -5.37
	b* = 16.87
Color Interno	L* = 98.32
	a* = 1.27
	b* = 14.74
Firmeza (N)	208.55
Peso (g)	645.5
Acidez titulable (% de ácido cítrico)	0.4 %
pH	3.74
Sólidos solubles totales (° Brix)	6.7

Control: Mango sin recubrimiento.

Ac: Mango recubierto con la formulación optimizada de almidón acetilado.

Succ: Mango recubierto con la formulación optimizada de almidón succinatado.

CC: Mango recubierto con cera de carnauba.

Una vez tratados los frutos modelos con la solución formadora de películas correspondiente por el método de inmersión, se dejaron secar a temperatura del medio (25 °C) y se almacenaron por un periodo de 20 días a una temperatura de 12 ± 1 °C junto con el fruto control. Se evaluó el efecto de las películas comestibles sobre los atributos de calidad por triplicado cada 4 días.

1 Análisis físicos

a Color externo

La diferencia total de color (ΔE), que es una combinación de los parámetros L, a^* y b^* , es un parámetro colorimétrico ampliamente utilizado para caracterizar la variación en la percepción del color. La **Figura 23** muestra los resultados del color externo (en cáscara) de mangos variedad Kent con diferentes tipos de recubrimientos (Ac, Succ y CC) y sin recubrimiento (Control), almacenados durante 20 días a una temperatura de 12 ± 1 °C. Se puede observar que durante el periodo de almacenamiento la diferencia total de color incrementó constantemente, presentando cambios en la tonalidad verde hacia el amarillo en la mayoría de los tratamientos (**Figura 24**). La diferencia total de color siempre fue mayor en los frutos Control que en los frutos con película, lo que confirma que el uso de recubrimientos con películas comestibles puede contribuir en la reducción de los cambios asociados al color.

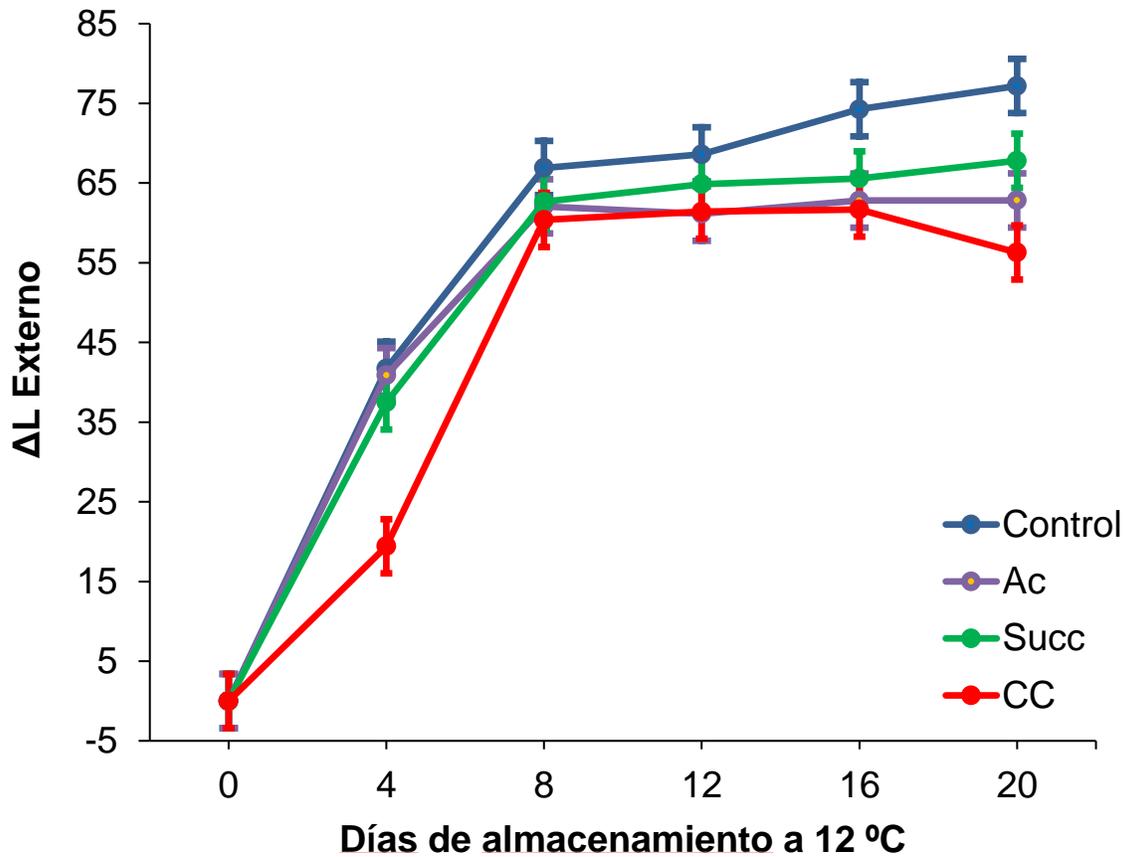


Figura 23. Cambios en el color externo de frutos de mango cv Kent recubiertos y sin recubrir, almacenados por 20 días a 12 ± 1 °C. Las barras verticales representan la diferencia mínima significativa (LSD = 6.79, $\alpha = 0.05$).



Figura 24. Color externo de frutos recubiertos y no recubiertos almacenados durante 20 días a 12 ± 1 °C.

En la **Figura 23** se puede observar que los frutos de mangos recubiertos que presentaron valores más bajos en color externo durante los 20 días de almacenamiento a 12 °C fueron los frutos recubiertos con CC y con las películas comestibles AC, no obstante, éstos últimos no presentaron diferencia significativa ($P > 0.05$) con los mangos recubiertos con las películas comestibles Succ. Por otro lado, los frutos Control presentaron diferencia significativa ($P < 0.05$) con los frutos recubiertos solamente en los días 16 y 20. Esto quizás se debió a que la presencia de los recubrimientos creó una atmósfera modificada para el fruto con un contenido de CO₂ elevado, retrasando ligeramente la degradación de clorofila y el incremento de carotenoides en comparación con el tratamiento Control, además, bajo estas condiciones se puede retardar la síntesis del etileno, el cual juega un papel fundamental en la activación de genes que provocan cambios en la pigmentación (Calderón-Castro y col 2018).

Los resultados anteriores concuerdan con lo reportado por López y col (2013) quienes encontraron que las películas elaboradas a partir de almidón modificado por el método de extrusión presentaban una mayor selectividad en su permeabilidad a gases (CO₂ y O₂), lo cual puede explicar el efecto retardante en el cambio de color del mango. Así mismo, Calderón-Castro y col (2018) reportaron que la diferencia total de color siempre fue mayor en los frutos Control que en los frutos con película de almidón alto en amilosa, lo que confirma que el uso de recubrimientos con películas puede contribuir en la reducción de los cambios asociados al color.

Con respecto al comportamiento presentado por el tratamiento de CC, Velasco-Ulloa y col (2012) obtuvo una tendencia similar, utilizando un recubrimiento de cera comestible en frutos de mango, con el cual obtuvieron una reducción en los cambios

en la diferencia total de color con respecto a los frutos sin recubrimiento, lo cual atribuyen principalmente a la reducción del metabolismo por acción de la formación de una atmósfera modificada.

b Firmeza

Se presenta en la **Figura 25** el cambio de la firmeza de mango “Kent” con respecto al tiempo de almacenamiento (20 días a 12 ± 1 °C) con distintos recubrimientos: formulación optimizada de almidón acetilado, succinatado, cera de carnauba y el tratamiento Control (sin recubrimiento). En dicha figura se puede observar que durante el periodo de almacenamiento todos los tratamientos presentaron una pérdida constante de firmeza.

Esta disminución se observa de manera más notoria en el tratamiento Control. El tratamiento Control perdió rápidamente la firmeza durante el almacenamiento desde los 204.55 N iniciales hasta 73.56 N al final. A partir del día 8 se pudo observar que dicho tratamiento mostró diferencia significativa ($P < 0.05$) con los otros tres tratamientos de frutos recubiertos. Diversos autores han reportado que la disminución de la firmeza en todos los frutos se presenta como consecuencia de la maduración normal del producto, atribuyéndoselo a diferentes factores como la degradación de los componentes de la pared celular, principalmente pectinas por acción de las enzimas poligalacturonasa y pectinmetilesterasa que reducen la adhesividad intracelular y la rigidez de los tejidos, la conversión de carbohidratos a unidades más simples y la pérdida de agua por transpiración (Parra-Coronado 2014, Fitch-Vargas y col 2016; Calderón-Castro y col 2018).

Por otro lado, los frutos tratados con las formulaciones de Ac, Succ y CC presentaron un comportamiento similar, no mostrando diferencia significativa ($P > 0.05$)

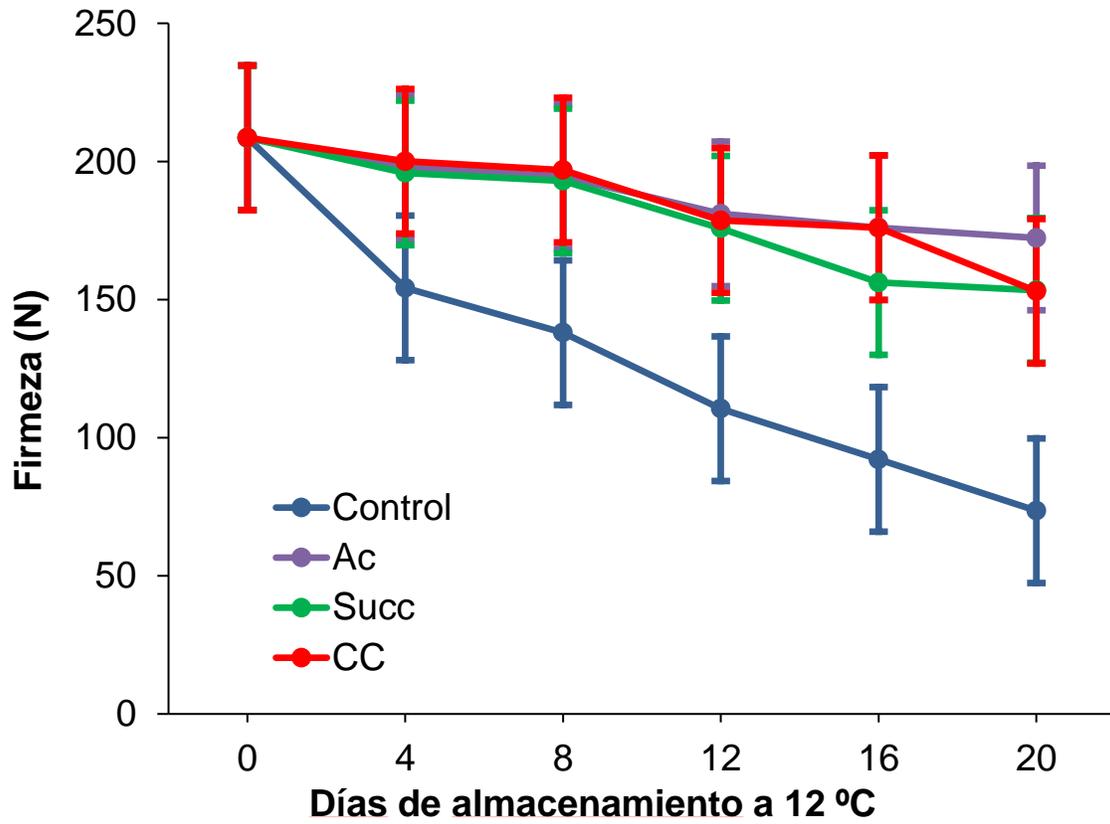


Figura 25. Cambios en firmeza de frutos de mango cv Kent recubiertos y sin recubrir, almacenados por 20 días a 12 ± 1 °C. Las barras verticales representan la diferencia mínima significativa (LSD = 52.33, $\alpha = 0.05$).

entre ellos en los 20 días de almacenamiento. Este comportamiento que presentaron los recubrimientos de los almidones modificados quizás se debió a lo reportado por Ribeiro y col (2007) y Arredondo-Ochoa (2012) quienes mencionaron que los recubrimientos comestibles elaborados a partir de almidón presentan una excelente barrera a los gases. Por tanto, los resultados obtenidos en el presente trabajo para los tratamientos de almidón modificado quizás resultaron del producto de una inhibición en la producción de etileno provocada por el aumento en los niveles de CO₂ y disminución de los de O₂ en la atmósfera interna de los frutos, lo cual ayudó a la disminución de la actividad enzimática de la pectinesterasa y poligalactarunasa (Fitch-Vargas y col 2016).

Existen reportes que informan que el uso de almidón acetilado y succinatado en la elaboración de películas comestibles disminuye la permeabilidad al vapor de agua (PVA) debido al carácter hidrofóbico del sustituyente (López y col 2013), esto puede explicar el por qué los tratamientos de almidón Ac y Succ presentamos mejores valores en la firmeza que el tratamiento Control.

Con respecto al comportamiento presentado por CC sobre la firmeza de los mangos recubiertos, Amaya y col (2010) obtuvo un comportamiento similar en tomates recubiertos con una cera comercial, presentando como resultados una menor pérdida de firmeza en los tomates recubiertos con cera comercial que en los frutos recubiertos con una solución de almidón y los frutos sin recubrir, esto debido a una maduración lenta producida por la cera.

c Pérdida de peso

El porcentaje de la pérdida de peso (PP) de los frutos de mango evaluados cada cuatro días durante 20 días de almacenamiento se muestra en la **Figura 26**. Se

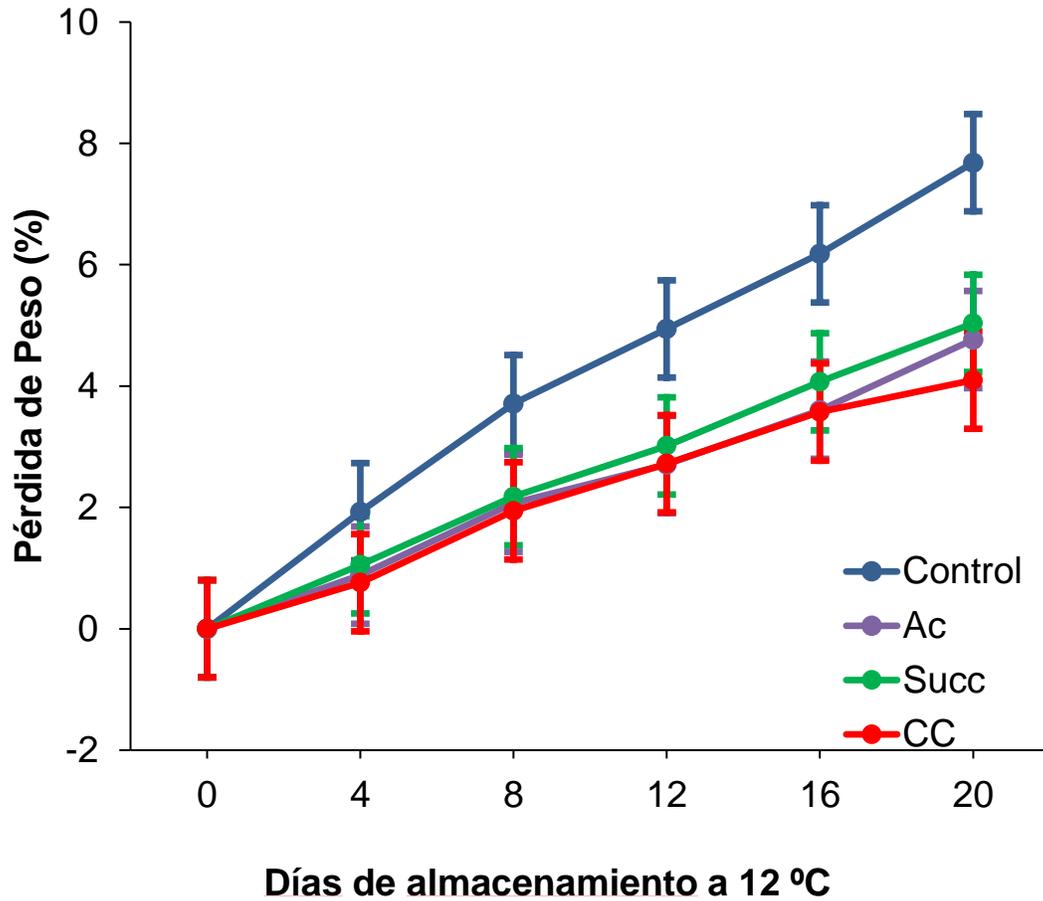


Figura 26. Cambios en el porcentaje de pérdida de peso de frutos de mango cv Kent recubiertos y sin recubrir, almacenados por 20 días a 12 ± 1 °C. Las barras verticales representan la diferencia mínima significativa (LSD = 1.60, $\alpha = 0.05$).

observó un incremento en %PP respecto al tiempo para los 4 tratamientos como consecuencia del propio proceso de maduración y transpiración de los frutos que propicia la pérdida de agua. Una de las funciones principales de los recubrimientos comestibles es, al menos, disminuir la transferencia de humedad entre el alimento y la atmósfera circundante (Zhong y Xia, 2008).

El tratamiento Control obtuvo la mayor PP, alcanzando en el día 20, valores del 7.68 %. Así mismo, presentó diferencia significativa ($P < 0.05$) con los tratamientos Ac, Succ y CC a partir de los días 12, 16 y 20 respectivamente. Por otro lado, los tratamientos recubiertos (Ac, Succ y CC) no presentaron diferencia significativa ($P > 0.05$) entre sí durante el periodo de almacenamiento. La disminución del PP en frutos recubiertos puede ser asociada con la adición de la capa de un material que disminuye la difusión del agua y, por tanto, la pérdida de ésta, indicando que estos recubrimientos funcionan eficientemente como barreras al vapor de agua (Aguilar-Méndez y col 2008).

El comportamiento presentado por los frutos que recibieron el tratamiento CC se puede atribuir al hecho de que este material es hidrófobo y por ello proporciona una barrera buena contra la pérdida de agua (Calderón-Castro y col 2018; Baldwin y col 1999). Así mismo, el comportamiento de los frutos tratados Ac y Succ, se puede atribuir a la modificación química del almidón con compuestos hidrofóbicos que mejoran sus características como barrera al vapor de agua (Domínguez-Courtney y Jiménez-Munguía, 2012; López y col 2013), lo cual explicaría el comportamiento que los tratamientos de almidón modificado presentaron, similar a la CC con respecto a la PP.

2 Análisis químicos

a Acidez titulable

La acidez titulable de los frutos está muy relacionada con su pH ya que la acidez va disminuyendo como consecuencia del proceso respiratorio. En la **Figura 27** se muestra la tendencia de la acidez de los mango recubiertos (Ac, Succ y CC) y del tratamiento Control durante su almacenamiento a 12 ± 1 °C por 20 días. La acidez titulable se reportó como porcentaje de ácido cítrico debido a que es el ácido en mayor proporción en el mango. Se observó que, para todos los tratamientos, el valor de acidez disminuyó. La disminución de la acidez titulable es un proceso normal que se da durante la maduración de los productos vegetales como resultado de la disminución de ácidos orgánicos debido a su uso como sustratos del proceso respiratorio o su conversión a azúcares (Campos y col 2011; Pérez-Rivero y col 2003).

El tratamiento Control presentó descensos rápidos en el % de ácido cítrico desde los primeros días de análisis, presentando diferencia significativa ($P < 0.05$) solo en el día 12 de almacenamiento con el tratamiento Succ, los demás días de mediciones no presentó diferencia significativa ($P > 0.05$) con los frutos recubiertos.

Por otro lado, el tratamiento Ac presentó una menor disminución en el % de ácido cítrico que los tratamientos Succ y CC, no obstante, no presentaron diferencia significativa ($P > 0.05$) entre ellos. La permeabilidad al oxígeno y al dióxido de carbono de películas elaboradas a partir de almidón acetilado es menor en comparación a películas elaboradas con almidón nativo (Montero-García y col 2016) esto puede explicar por qué los recubrimiento AC y Succ, mantuvieron valores altos de acidez titulable a lo largo del experimento. Por otro lado, Se sabe que la selectividad en la permeabilidad a CO_2 y O_2 en películas comestibles elaboradas a partir de almidón extrudido es alta (López y col 2013), esto puede explicar los valores más altos de

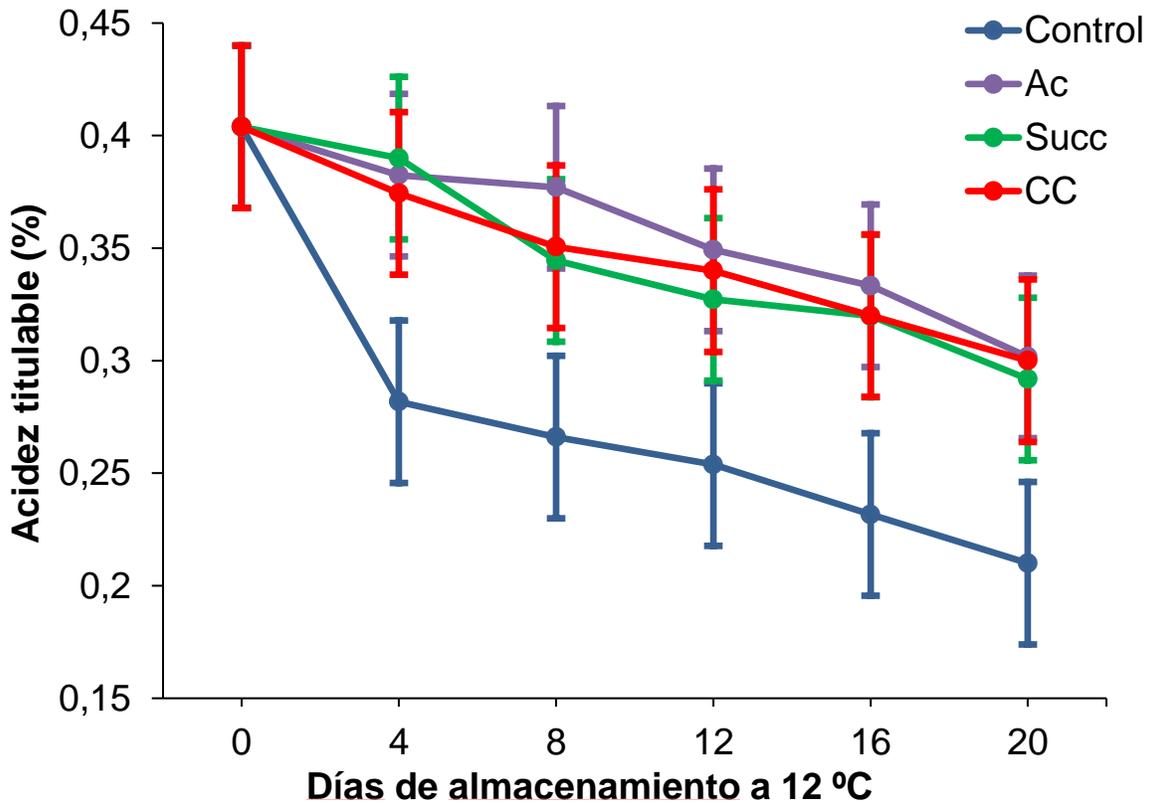


Figura 27. Cambios en acidez titulable de frutos de mango cv Kent recubiertos y sin recubrir, almacenados por 20 días a 12 ± 1 °C. Las barras verticales representan la diferencia mínima significativa (LSD = 0,07, $\alpha = 0,05$).

acidez titulable en comparación al tratamiento Control, debido a la ralentización de la velocidad de respiración del fruto de mango y, por tanto, del consumo de ácidos orgánicos como sustrato de ésta. Resultados similares fueron reportados por diversos investigadores. Achipiz y col (2013) reportó que al emplear recubrimientos con base en almidón de papa en guayaba resultó en una menor disminución en el % de AT debido a una menor rapidez de respiración y, por tanto, menor consumo de sustratos de reserva.

b pH

En la **Figura 28** se observa el pH medido durante el almacenamiento a 12 ± 1 °C del fruto de mango cv “Kent” tratado con los diferentes recubrimientos y el Control. Se observó una tendencia general de aumento de pH en todos los tratamientos, con un pH inicial de 3.74. Islam y col (2013) encontraron que el pH aumenta durante el almacenamiento de diferentes variedades de mango, argumentando que el aumento del pH durante la maduración es una tendencia que va de la mano de la disminución de la acidez titulable en los frutos, esto debido a la oxidación de los ácidos durante el almacenamiento.

El tratamiento Control mostró el aumento más rápido de pH, teniendo el valor final más alto de entre todos los tratamientos (4.29). Durante 12 días del almacenamiento no mostró diferencia significativa ($P > 0.05$) con los tratamientos de los frutos recubiertos, no obstante, en el día 16 solamente no presentó diferencia significativa ($P > 0.05$) con el tratamiento Succ. En el día 20 de análisis mostró diferencia significativa ($P < 0.05$) con todos los frutos recubiertos con los diversos tratamientos ($P < 0.05$).

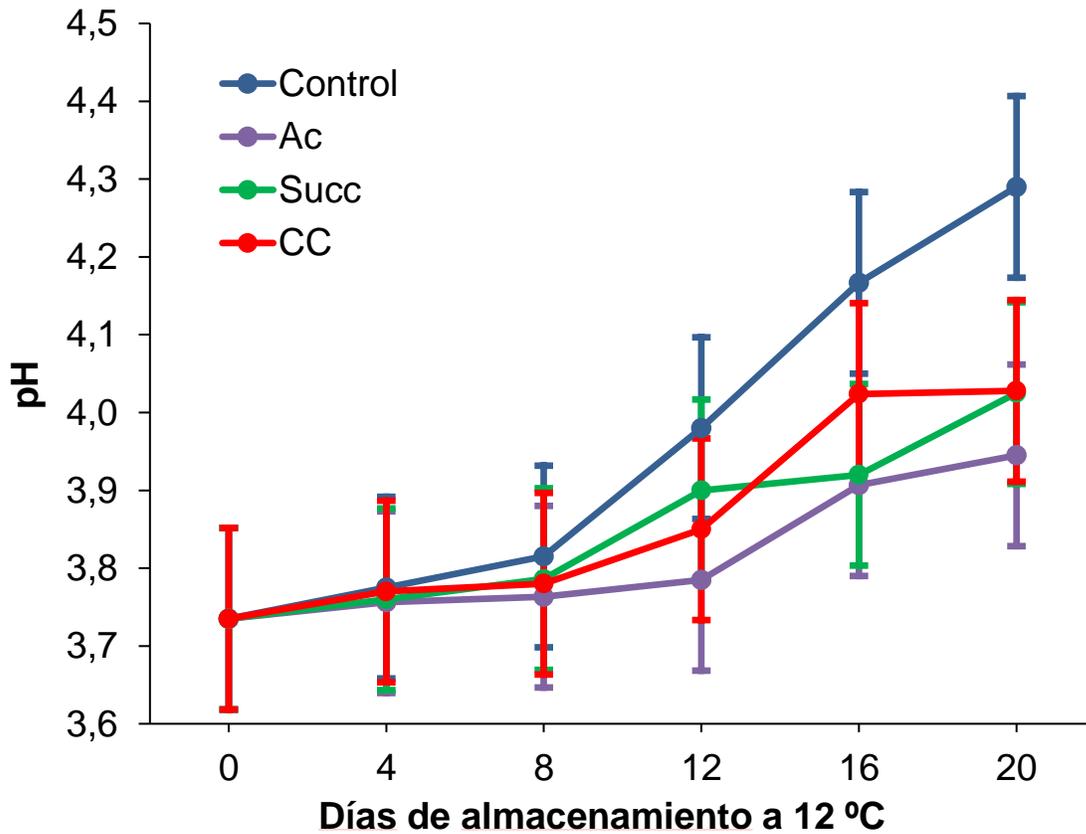


Figura 28. Cambios en pH de frutos de mango cv Kent recubiertos y sin recubrir, almacenados por 20 días a 12 ± 1 °C. Las barras verticales representan la diferencia mínima significativa ($LSD = 0.23$, $\alpha = 0.05$).

Por otro lado, el tratamiento que presentó los valores más bajos fuer Ac, no presentando diferencia significativa ($P < 0.05$) con los otros dos tratamientos recubiertos durante los 20 días de almacenamiento. Figueroa y col (2013) reportaron que un recubrimiento formulado con almidón modificado y un compuesto lipídico mostró ser más efectivo en cuanto a la retención en el cambio del pH en los frutos de mango recubiertos. Este comportamiento puede ser causado en la inhibición de la actividad metabólica del fruto relacionada por el efecto positivo del recubrimiento en la extensión del proceso de maduración. Damasceno y col (2003) estudiaron el efecto de recubrimientos de almidón de yuca sobre la calidad poscosecha de tomate, observando valores menores de pH en los frutos recubiertos comparado con los frutos Control. Así mismo, Restrepo y Aristizábal (2010) reportan valores menores de pH en frutos de fresa recubiertos con cera de carnauba y gel mucilaginoso de sábila, en comparación con los frutos no recubiertos.

c Sólidos solubles totales

Los sólidos solubles totales (SST) expresados como °Brix durante los 20 días de análisis para un almacenamiento a 12 ± 1 °C de mango “Kent” se muestran en la **Figura 29**. Se observó una tendencia de aumento de los SST en los cuatro tratamientos (Control, Ac, Succ y CC). SST es un parámetro de calidad poscosecha importante asociado con el grado de maduración de un fruto y se correlaciona con la textura y composición (Hossain y col 2014). El incremento en SST se le atribuye a la hidrólisis del almidón a azúcares más simples durante la maduración del mango (Sothornvit y col 2008).

El tratamiento Control mostró el aumento más rápido de SST, aumentando de 6.7 a 17.2 °Brix durante el periodo de almacenamiento, presentando diferencia

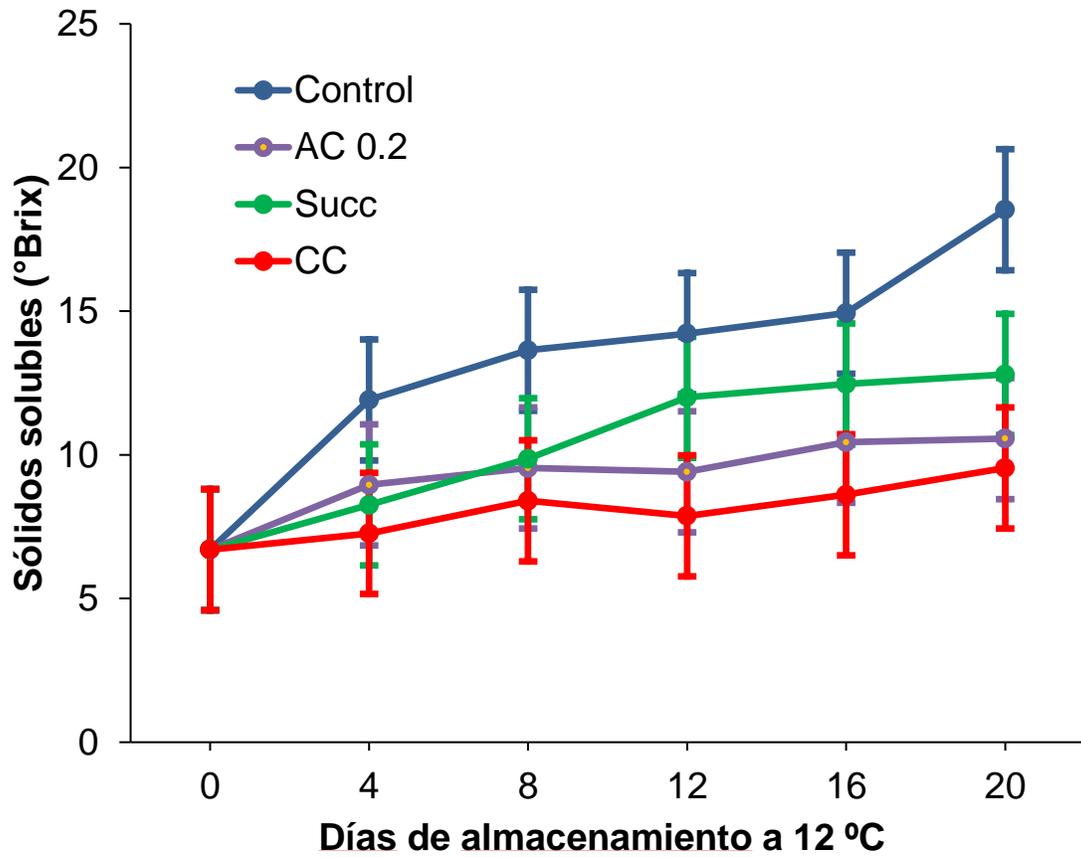


Figura 29. Cambios en SST de frutos de mango cv Kent recubiertos y sin recubrir, almacenados por 20 días a 12 ± 1 °C. Las barras verticales representan la diferencia mínima significativa (LSD = 4.21, $\alpha = 0.05$).

significativa ($P < 0.05$) con el tratamiento de CC a partir del día 8 de almacenamiento hasta el día 20. Así mismo, con el tratamiento Ac se presentó diferencia significativa ($P < 0.05$) a partir del día 12 de almacenamiento y con el tratamiento Succ ($P < 0.05$) solo en el día 20 se presentó diferencia significativa ($P < 0.05$). Los frutos recubiertos no presentaron diferencia ($P > 0.05$) entre si durante los 20 días de almacenamiento.

Con respecto al efecto de las películas de almidón modificado, quizás se debió a la disminución de la difusión de gases a través de las películas de almidón (Da Silva y Taylor 2005). Se puede explicar que los recubrimientos de almidón modificado mantuvieran valores de SST menores en comparación al tratamiento Control debido a la disminución de la actividad respiratoria y enzimática que degradan los almidones y la pared celular en el mango. Investigaciones similares fueron reportadas por Achipiz y col (2013) quienes elaboraron recubrimientos de almidón de papa, aloe vera y cera de carnauba en guayaba, obteniendo menores valores de SST para los frutos recubiertos, lo cual se atribuyó a una menor rapidez de respiración. De igual forma Amaya y col (2010) al emplear recubrimientos de almidón de yuca y cera en tomate, observaron un menor incremento en el contenido de SST en comparación a los frutos no recubiertos. También, Mejía-Torres y col (2009) en su estudio de aplicación de cera de carnauba en tomate, reportaron que la aplicación de cera presentó un efecto significativo en el contenido de sólidos solubles totales después de 15 días de almacenamiento, en comparación con frutos no recubiertos.

VIII CONCLUSIONES

- El contenido de reactivo y la temperatura de extrusión fueron los factores que presentaron mayor efecto significativo ($P < 0.05$) sobre GS, IAA e ISA de los almidones modificados.
- Los modelos matemáticos utilizados para la elaboración de los almidones modificados, arrojaron valores de $R^2_{ajustada} > 0.87$, sin presentar falta de ajuste las variables de respuesta evaluadas (GS, IAA e ISA).
- Es posible modificar químicamente almidón de maíz por los métodos de acetilación y succinación usando el proceso de extrusión con diferentes grados de sustitución alimentaria (menores de 0.2 y 0.05, respectivamente) y con baja afinidad al agua.
- Los modelos matemáticos de predicción obtenidos para cada una de las variables de respuesta de los diseños analizados de las PC fueron adecuados ya que presentaron valores de $R^2_{ajustada} > 0.80$, P de $F < 0.01$, $CV < 18.20\%$ y no presentaron falta de ajuste.
- El GS presentó efecto significativo ($P < 0.01$) sobre todas las variables evaluadas a las películas elaboradas a partir de los almidones modificados, disminuyendo la S, PVA y PCO_2 así como incrementando la RR. El CG presentó efecto significativo ($P < 0.01$) en las respuestas evaluadas de las películas elaboradas con ambos almidones modificados.
- Las condiciones óptimas obtenidas para la elaboración de PC de almidón acetilado con buenas propiedades mecánicas y de barrera fueron un GS = 0.2 y CG = 19.94%. Para PC de almidón succinatado fueron GS = 0.05 y CG = 19.85%.

- Las PC acetiladas y succinatadas, así como los almidones acetilados y succinatados mostraron cambios en sus propiedades microestructurales con respecto al almidón nativo, comprobando con ello la modificación química.
- Los parámetros de calidad (pérdida de peso, ΔE , firmeza, pH, AT y °Brix,) de los frutos recubiertos por los tratamientos optimizados (acetilado y succinatado) fueron iguales o mejores que los presentados por los frutos de mango cv Kent tratados con cera de carnauba.
- El uso de almidones modificados químicamente con GS alimentario, así como contenidos bajos de glicerol permitieron obtener películas comestibles con valores de propiedades mecánicas y de barrera mejores a los reportados en bibliografía para películas comestibles de almidón de maíz. Así mismo, las películas comestibles de almidón modificado por acetilación y succinatación mantuvieron la calidad poscosecha y alargaron la vida de anaquel del fruto de mango cv Kent.

IX BIBLIOGRAFIA

AACC. 2010. Approved Methods of Analysis of the American Association of Cereal Chemists. St. Paul, Minnesota.

Achipiz S, Castillo AE, Mosquera SA, Hoyos JL, Navia DP. 2013. Efecto de recubrimiento a base de almidón sobre la maduración de la guayaba (*Psidium guajava*). Biotecnología en el Sector Agropecuario y agroindustrial 11:92-100.

Aguilar-Méndez MA, Martín-Martínez ES, Tomás SA, Cruz-Orea A and Jaime-Fonseca MR. 2008. Gelatine–starch films: Physicochemical properties and their application in extending the post-harvest shelf life of avocado (*Persea americana*). Journal of the Science of Food and Agriculture 88(2):185-193.

Aguilar-Palazuelos E, Martínez-Bustos F, Jiménez - Arévalo O, Galicia-García T, Delgado-Rangel J. 2007. Potentiality of some natural fibers and native starch for making biodegradable materials. In: Klening TP, editor. Food engineering research developments. New York, N.Y.: Nova Science Publishers Inc. p 279–94.

Alanís-López P, Pérez-González J, Rendón-Villalobos R, Jiménez-Pérez A, Solorza-Feria J. 2011. Extrusion and characterization of thermoplastic starch sheets from “Macho” banana. Journal of food science, 76(6).

Amaya P, Peña L, Mosquera A, Villada H, Villada D. 2010. Efecto del uso de recubrimientos sobre la calidad de tomate. Dyna 77(162):67-73.

Anchundia K, Santacruz S, Coloma J. 2016. Caracterización física de películas comestibles a base de cáscara de plátano (*Musa Paradisiaca*). Revista chilena de nutrición 43(4):394-399.

Andrade-Pizarro RD, Skurtys O, Osorio-Lira F. 2015. Effect of cellulose nanofibers concentration on mechanical, optical, and barrier properties of gelatin-based edible films. *Dyna* 82(191):219-226.

AOAC. 1990. Official methods of analysis. 15a ed. Washington, D.C. Association of Official Analytical Chemists.

AOAC. 2012. Official Methods of analysis. 19 ed. Washington, D.C. Association of Official Analytical Chemists.

Arredondo-Ochoa T. 2012. Diseño de empaques comestibles a base de almidón modificado para su posible aplicación en alimentos en fresco [Tesis de Maestría]. Santiago de Querétaro, Querétaro: Universidad Autónoma de Querétaro. 82 p.

Arueya GL, Oyewale TM. 2015. Effect of varying degrees of succinylation on the functional and morphological properties of starch from acha (*Digitaria exilis Kippis Stapf*). *Food chemistry* 177:258-266.

Ayranci E, Tunc S, y Etcí A. 1999. The measurement of carbon dioxide transmission of edible films by a static method. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79: 1033-1037.

Ayranci E, Tunc S. 2001. The effect of fatty acid content on water vapour and carbon dioxide transmissions of cellulose-based edible films. *Food Chemistry* 72:231-236.

Baldwin EA. 1999. Surface treatments and edible coatings in food preservation. En: Rahman MS, editor. *Handbook of food preservation*. New York, NY: Marcel Dekker. p 615-648.

Bao JS, Xing J, Phillips DL, Corke H. 2003. Physical properties of octenyl succinic anhydride modified rice, wheat, and potato starches. *J Agric Food Chem* 51 (8):2283–2287.

Bertuzzi MA, Castro-Vidaurre EF, Armada M, Gottifredi JC. 2007. Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering* 80:972-978.

Bohórquez NV, Enciso NA, Hernández WA. 2016. Efecto del almacenamiento sobre las propiedades físicas de las películas de quitosano con inclusión de aceites esenciales de tomillo y romero. *Matéria* 21(1):141-156.

Bósquez-Molina E. 2003. Elaboración de recubrimientos comestibles formulados con goma de mezquite y cera de candelilla para reducir la cinética de deterioro en fresco del limón persa (*Citrus latifolia Tanaka*) [Tesis de Doctorado]. México D.F: Universidad Autónoma Metropolitana. 147 p. Disponible de: Universidad Autónoma Metropolitana.

Bourtoom T, Chinnan MS. 2008. Preparation and properties of rice starch–chitosan blend biodegradable film. *LWT-Food Science and Technology* 41(9):1633-1641.

Calderón-Castro A, Vega-García MO, de Jesús Zazueta-Morales J, Fitch-Vargas PR, Carrillo-López A, Gutiérrez-Dorado R, Aguilar-Palazuelos E. 2018. Effect of extrusion process on the functional properties of high amylose corn starch edible films and its application in mango (*Mangifera indica L.*) cv. Tommy Atkins. *Journal of food science and technology* 55(3):905-914.

Camire ME, Camire A, Krumhar K. 1990. Chemical and nutritional changes in foods during extrusion. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition* 29(1):35-57.

Campos CA, Gerschenson LN, Flores SK. 2011. Development of edible films and coatings with antimicrobial activity. *Food Bioprocess and Technology* 4:849-875.

Castro-Islas Y. 2014. Evaluación de la Protección de Diferentes Matrices de Almidón Modificado como Materiales Encapsulantes Durante la Extrusión Termoplástica de Compuestos de Sabor Encapsulados [Tesis de maestría]. CICATA-QRO. 33 p.

Chaudhary AL, Miler M, Torley PJ, Sopade PA, Halley PJ. 2008. Amylose content and chemical modification effects on the extrusion of thermoplastic starch from maize. *Carbohydrate Polymers* 4:907–913.

Chen CH, Lai LS. 2008. Mechanical and water vapor barrier properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsoa leaf gum films in the presence of plasticizer. *Food Hydrocolloid* 22(8):1584–1595.

Chiumarelli M, Hubinger MD. 2012. Stability, solubility, mechanical and barrier properties of cassava starch e Carnauba wax edible coatings to preserve fresh-cut apples. *Food Hydrocolloids* 28:59-67.

Chiumarelli M, y Hubinger MD. 2014. Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. *Food hydrocolloids* 38:20-27.

Choi SG, Kerr WL. 2003. Effects of chemical modification of wheat starch on molecular mobility as studied by pulsed ^1H NMR. *Lebensmittel-Wissenschaft und – Technologie*. 51:1–8.

Colivet, J, Carvalho RA. 2017. Hydrophilicity and physicochemical properties of chemically modified cassava starch films. *Industrial Crops and Products* 95:599-607.

Colussi R, El Halal SLM, Pinto VZ, Bartz J, Gutkoski LC, da Rosa Zavareze E, Dias ARG. 2015. Acetylation of rice starch in an aqueous medium for use in food. *LWT-Food Science and Technology* 62(2):1076-1082.

Colussi R, Pinto VZ, El Halal SLM, Biduski B, Prietto L, Castilhos DD, Dias ARG. 2017. Acetylated rice starches films with different levels of amylose: Mechanical, water vapor barrier, thermal, and biodegradability properties. *Food Chemistry* 221:1614-1620.

Conde PB. 2003. The structure and texture of starch-based foods. *Texture in Food*. Ed. Mc Kenna, 1, 86-108.

Da Silva LS, Taylor JR. 2005. Physical, mechanical and barrier properties of kafirin films from red and white sorghum milling fractions. *Cereal Chemistry* 82:9-14.

Damasceno S, Oliveira P, Moro E, Macedo-Jr EK, Lopes MC, Vicentini NM. 2003. Efeito da aplicacao de película de fécula de mandioca na conservacao pos-colheita de tomate. *Ciencia y Tecnología de Alimentos* 23(3):377-380.

Dang MK, Yoksan R. 2015. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. *Carbohydr Polym* 115:575–81.

Debeaufort F, Martin-Polo M, Voilley A. 1993. Polarity homogeneity and structure affect water vapor permeability of model edible films. *Journal of Food Science* 58(2):426-429.

Diop CIK, Li HL, Xie BJ, Shi J. 2011. Effects of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates. *Food chemistry* 126(4):1662-1669.

Domínguez-Courtney MF y Jiménez Munguía, MT. 2012. Películas comestibles formadas con polisacáridos: propiedades y aplicaciones. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos* 6:110-121.

Domínguez-Martínez BM. 2017. Desarrollo y caracterización de películas biodegradables a base de quitosano, alcohol polivinílico y mucílago de nopal para conservación de fresa [Tesis de doctorado]. Querétaro, Querétaro. Instituto Politécnico Nacional. 97p.

Escalante A, Gonçalves A, Bodin A, Stepan A, Sandström C, Toriz G y Gatenholm P. 2012. Flexible oxygen barrier films from spruce xylan. *Carbohydrate Polymers* 87(4):2381-2387.

Fakhouri FM, Costa D, Yamashita F, Martelli SM, Rodolfo C, Alganer K, Collares-Queiroz FP, Innocentini-Mei LH. 2013. Comparative study of processing methods for starch/gelatin films. *Carbohydrate Polymer* 95:681–689.

Farahnaky A, Saberi B, Majzoobi M. 2013. Effect of glycerol on physical and mechanical properties of wheat starch edible films. *Journal of Texture Studies* 44:176-186.

Figueroa JA, Salcedo JG, Narvárez GJ. 2013. Efecto de recubrimientos comestibles a base de almidón nativo y oxidado de yuca sobre la calidad de mango (Tommy Atkins). *Interciencia* 28(10):593-596.

Fitch-Vargas PR, Aguilar-Palazuelos E, Jesús Zazueta-Morales J, Vega-García MO, Valdez-Morales JE, Martínez-Bustos F, Jacobo-Valenzuela N. 2016. Physicochemical and Microstructural Characterization of Corn Starch Edible Films

Obtained by a Combination of Extrusion Technology and Casting Technique. *Journal of Food Science* 81(9).

García MA, Martino MN and and Zaritzky NE. 2000. Microstructural characterization of plasticized starch-based films. *Starch-Stärke* 52(4):118-124.

García MA, Pinotti A, Martino MN, Zaritzky NE. 2009. Characterization of starch and composite edible films and coatings. En: Embuscado ME, Huber KC, editores. *Edible films and coatings for food applications*. Nueva York: Springer. p 169-210.

García-Tejeda YV, Salinas-Moreno Y, Martínez-Bustos F. 2015. Acetylation of normal and waxy maize starches as encapsulating agents for maize anthocyanins microencapsulation. *Food and Bioproducts Processing* 94:717-726.

Garg S, Jana AM. 2011. Characterization and evaluation of acylated starch with different acyl groups and degrees of substitution. *Carbohydrate Polymers* 83:1623–1630.

Ghanbarzadeh B, Almasi H, Entezami AA. 2011. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. *Industrial Crops and products* 33(1):229-235.

Gómez M, McDonough C, Rooney L, Waniska R. 1989. Changes in corn and sorghum during nixtamalization and tortilla baking. *Journal of Food Science* 54(2):330–36.

Gontard N, Guilbert S, Cuq JL. 1993. Water and Glycerol as Plasticizer Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film. *Journal of Food Science*. 58: 206-211.

Guerra-Della valle, D. 2007. Efecto del nivel de acetilación en las características morfológicas y moleculares del almidón de plátano (*Musa paradisiaca* L.) [Tesis de doctorado]. Morelos, México: Instituto Politécnico Nacional. 78 p.

Guilbert S, Gontard N, Cuq B. 1995. Technology and applications of edible protective films. *Packaging technology and science* 8:339-346.

Gutiérrez TJ, Morales NJ, Tapia MS, Pérez E, Famá L. 2015. Corn starch 80: 20 “waxy”: regular, “native” and phosphated, as bio-matrixes for edible films. *Procedia Materials Science* 8:304-310.

Gutiérrez TJ, Suniaga J, Monsalve A, García NL. 2016. Influence of beet flour on the relationship surface-properties of edible and intelligent films made from native and modified plantain flour. *Food Hydrocolloids* 54:234-244.

Halal E, Mello SL, Colussi R, Biduski B, Evangelho JAD, Bruni GP, Zavareze EDR. 2016. Morphological, mechanical, barrier and properties of films based on acetylated starch and cellulose from barley. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 97(2):411-419.

Han F, Gao C, Liu M, Huang F, Zhang B. 2013. Synthesis, optimization and characterization of acetylated corn starch with the high degree of substitution. *International journal of biological macromolecules* 59:372-376.

Hossain AM, Rana MM, Kimura Y, Roslan HA. 2014. Changes in biochemical characteristics and activities of ripening associated enzymes in mango fruit during the storage at different temperatures. *BioMed Research International* 2014: 11 p.

Huber KC, BeMiller JN. 2001. Location of sites of reaction within starch granules. *Cereal Chemistry* 78:173–180.

Islam M, Khan MZH, Sarkar MAR, Absar N, Sarkar SK. 2013. Changes in acidity, TSS, and sugar content at different storage periods of the postharvest mango (*Mangifera indica* L.) influenced by bavistin DF. *International Journal of Food Science*.

Janjarasskul T, Krochta JM. 2010. Edible packaging materials. *Annual Review of Food Science and Technology* 1:415–448.

Jaekel LZ, Schmiele M, da Silva Rodrigues R, Chang YK. 2015. Influence of the extrusion process on the technological properties of hydroxypropylated cross-linked cassava starch. *Journal of Food Science and Technology* 52(11):7305-7312.

Jiménez A, Fabra MJ, Talens P, Chiralt A. 2012. Edible and biodegradable starch films: a review. *Food Bioprocess and Technology* 5:2058-2076.

Juszczak L. 2003. Surface of triticale starch granules—NC-AFM observations. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities. Food Science and Technology*. 6.

Kester JJ, Fennema OR. 1986. Edible films and coating: A review. *Food Technology* 40:47-59.

Kim CT, Shih FF, Champagne ET, Daigle K. 1999. Effects of phosphorylating salts and temperature on the preparation of rice starch phosphates by extrusion. *Starch Stärke* 51(9):280-286.

Kim HY, Jane JL, Lamsal B. 2017. Hydroxypropylation improves film properties of high amylose corn starch. *Industrial Crops and Products* 95:175-183.

Krochta JM, De Mulder-Johnston C. 1997. Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. *Food Technology* 51(2):61-74.

Krochta JM. 2009. Film, Edible. En: The wiley encyclopedia of packaging technology. s.l.:Wiley. p. 458.

Lacroix M, Ouattara B. 2000. Combined industrial processes with irradiation to assure innocuity and preservation of food products: A review. Food Research International 33(2):719-724.

Landerito NA, Wang YJ. 2005. Preparation and properties of starch phosphates using waxy, common, and high-amylose corn starches. II. Reactive extrusion method. Cereal chemistry 82(3):271-276.

Lawal OS. 2004. Succinyl and acetyl starch derivatives of a hybrid maize: physicochemical characteristics and retrogradation properties monitored by differential scanning calorimetry. Carbohydrate Research 339(16):2673–2682.

Lawal OS. 2012. Succinylated Dioscorea cayenensis starch: Effect of reaction parameters and characterisation. Starch-Stärke, 64(2):145-156.

Li M, Liu P, Zou W, Yu L, Xie F, Pu H. 2011. Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents. Journal of Food Engineering 106:95e101.

Li M, Witt T, Xie F, Warren FJ, Halley PJ, Gilbert RG. 2015. Biodegradation of starch films: The roles of molecular and crystalline structure. Carbohydrate polymers 122:115-122.

Light JM. 1990. Modified food starches: why, what, where and how. Cereal Foods World 35:1081-1092.

Lin D, Zhao Y. 2007. Innovations in the development and application of edible coatings for fresh and minimally processed fruits and vegetables. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety 6(3):60-75.

Linko YY, Vuorien H, Oikku Linnko P. 1980. The effect of HTST on retention of cereal alfa-amylase activity and enzymatic hydrolysis of barley starch. *Food Processing Engineering* 2:210-23.

Liu L, Kerry JF, Kerry JP. 2005. Selection of optimum extrusion technology parameters in the manufacture of edible/biodegradable packaging films derived from food-based polymers. *Journal of Food, Agriculture & Environment* 3:51-58.

Liu Z, Li Y, Cui F, Ping L, Song J, Ravee Y, Wang Y. 2008. Production of octenyl succinic anhydride-modified waxy corn starch and its characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56(23):11499-11506.

Liu Z, Liu X, Cao Y, Xie W, Ma X, Yu X. 2012. Edible starch sodium octenyl succinate film formation and its physical properties. *Journal of Applied Polymer Science* 127:2922e2927.

López OV, García MA, Zaritzky NE. 2008. Film forming capacity of chemically modified corn starches. *Carbohydrate Polymers* 73:573-581.

López OV, Zaritzky NE, Grossmann MV, García MA. 2013. Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusion. *Journal of Food Engineering* 116(2):286-297.

Mali S, Grossmann M, García MA, Martino M, Zaritzky NE. 2002. Microstructural characterization of yam starch films. *Carbohydrate Polymers* 50:379-386. Manual. Ed. Academic Press. San Diego, California, USA. Pp 98-107.

Mali S, Grossmann ME, García MA, Martino MN, Zaritzky NE. 2005. Mechanical and thermal properties of yam starch films. *Food Hydrocolloids* 19(1):157–164.

Maran JP, Sivakumar V, Sridhar R, Immanuel VP. 2013. Development of model for mechanical properties of tapioca starch based edible films. *Industrial Crops and Products* 42:159-168.

Márquez-Hernández YM. 2010. Formulación y caracterización de recubrimientos comestibles a base de proteína de suero de leche y almidones modificados [Tesis de Licenciatura]. Querétaro: Universidad Autónoma de Querétaro. 80 p.

Martínez L. 2007. Obtención y caracterización de almidones de malanga, arroz y maíz ceroso modificados por extrusión termoplástica para su uso como encapsulantes de aceite esencial de naranja [Tesis de Licenciatura]. Xalapa, Veracruz. Universidad Veracruzana Instituto de Ciencias Básicas. p 19-54

Martínez-Flores HE. 1997. Estudios bioquímicos y nutricionales en tortilla de maíz elaboradas por un proceso de extrusión. Tesis Doctoral. Centro de investigación y de estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN). Departamento de biotecnología y Bioingeniería. México, DF. México.

Marzo-Rojas I. 2010. Efecto del tipo y contenido de aceites esenciales sobre las propiedades mecánicas y barrera de películas comestibles basadas en zeína [Titulo de licenciatura]. Pamplona.

Mehyar GF, Han JH. 2004. Physical and mechanical properties of high-amylose rice and pea starch films as affected by relative humidity and plasticizer. *Journal of Food Science*. 69(9): E449–E454.

Mejía-Torres S, Vega-García M, Valverde-Juárez J, López-Valenzuela JA, Caro-Corrales JJ. 2009. Effect of Wax application on the quality, Lycopene content and chilling injury of tomato fruit. *Journal of Food Quality* 32:735-746.

Miladinov VD, Hanna MA. 2000. Starch esterification by reactive extrusion. *Industrial Crops and products* 11:51–7.

Montalvo C, López-Malo A, Palou E. 2012. Películas comestibles de proteína: características, propiedades y aplicaciones. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos* 6(2):32-46.

Montero-García M, Gómez-Guillén M, López Caballero M, Barbosa-Cánovas G. 2016. *Edible films and coatings*. Boca Raton, Florida: CRC Press. 616 p.

Mormoghtadaie L, Kadivar M, Shahedi M. 2009. Effects of cross-linking and acetylation on oat starch properties. *Food Chemistry* 116:709–713.

Murúa-Pagola B, Beristain-Guevara C, Martínez-Bustos F. 2009. Preparation of starch derivatives using reactive extrusion and evaluation of modified starches as shell materials for encapsulation of flavoring agents by spray drying. *Journal of Food Engineering* 91 (2009) 380–386.

Myllärinen P, Buleon A, Lahtinen R, Forssell P. 2002. The crystallinity of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*. 48: 41-48.

Ochoa TA, Almendárez BEG, Reyes AA, Pastrana DMR, López GFG, Belloso OM, Regalado-González C. 2017. Design and Characterization of Corn Starch Edible Films Including Beeswax and Natural Antimicrobials. *Food and Bioprocess Technology* 10(1):103-114.

Olu-Owolabi BI, Olayinka OO, Adegbemile AA, Adebowale KO. 2014. Comparison of functional properties between native and chemically modified starches from Acha (*Digitaria stapf*) grains. *Food and Nutrition Sciences* 5(02):222.

Phan TD, Debeaufort F, Luu D, Voilley A. 2005. Functional properties of edible agar-based and starch-based films for food quality preservation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53:973-981.

Park SK, Rhee CO, Bae DH, Hettiarachchy NS. 2001. Mechanical properties and water-vapor permeability of soy-protein films affected by calcium salts and glucono- δ -lactone. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49(5):2308-2312.

Parra-Coronado A. 2014. Maduración y comportamiento poscosecha de la guayaba (*Psidium guajava* L.). Una revisión. *Revista Colombiana de Ciencias Hortícolas* 8(2):314-327.

Peñaranda-Contreras OI, Perilla-Perilla JE, Algecira-Enciso N. 2008. Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos. *Revista Ingeniería e Investigación* 28(3):47-52.

Pérez-Gago MB, Nadaud P, Krochta JM. 1999. Water vapor permeability, solubility, and tensile properties of heat-denatured versus native whey protein films. *Journal of Food Science* 64(6):1034-1037.

Pérez-Gallardo A, Bello-Pérez LA, García-Almendárez B, Montejano-Gaitán G, Barbosa-Cánovas G, Regalado C. 2012. Effect of structural characteristics of modified waxy corn starches on rheological properties, film-forming solutions, and on water vapor permeability, solubility, and opacity of films. *Starch-Stärke* 64(1):27-36.

Pérez-Rivero B, Bringas E, Cruz L, Báez S. 2003. Aplicación de cera comestible en mango. Parte i: efecto en las características físico-químicas durante el almacenamiento comercial. *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha* 5:100-112.

Qiu L, Hu F, Peng Y. 2013. Structural and mechanical characteristics of film using modified corn starch by the same two chemical processes used in different sequences. *Carbohydrate polymers* 91(2):590-596.

Regalado C, Pérez-Pérez C, Lara-Cortes E, García-Almendárez B. 2006. Whey protein based edible food packaging films and coatings. *Agricultural and Food Biotechnology* 237-261.

Ren L, Jiang M, Tong J, Bai X, Dong X and Zhou J. 2010. Influence of surface esterification with alkenyl succinic anhydrides on mechanical properties of corn starch films. *Carbohydrate polymers* 82(3):1010-1013.

Restrepo JI, Aristizábal ID. 2010. Conservación de fresa (fragaria x ananassa duch cv. Camarosa) mediante la aplicación de recubrimientos comestibles de gel mucilaginoso de penca sábila (aloe barbadensis miller) y cera de carnauba. *Vitae* 17(3):252-263.

Ribeiro C, Vicente AA, Teixeira JA, Miranda C. 2007. Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. *Postharvest Biology and Technology* 44:63-70.

Robertson GL. 2013. Food packaging; principles and practice. 3^a ed. Boca Raton, Florida: CRC Press. 687 p.

Romero-Bastida CA, Bello-Pérez LA, García MA., Martino MN, Solorza-Feria J, Zaritzky NE. 2005. Physicochemical and microstructural characterization of films prepared by thermal and cold gelatinization from non-conventional sources of starches. *Carbohydrate Polymers* 60:235-244.

Saavedra N, Algecira NA. 2010. Evaluación de películas comestibles de almidón de yuca y proteína aislada de soya en la conservación de fresas. *Ciencias biomédicas* 14:171-182.

Saberi B, Thakur R, Vuong QV, Chockchaisawasdee S, Golding JB, Scarlett CJ, Stathopoulos CE. 2016. Optimization of physical and optical properties of biodegradable edible films based on pea starch and guar gum. *Industrial Crops and Products* 86:342-352.

Sabetzadeh M, Bagheri R, Masoomi M. 2015. Study on ternary low density polyethylene/linear low density polyethylene/thermoplastic starch blend films. *Carbohydr Polym* 119:126–33. Shah, U.

Sandler SR, Karo W, Bonesteel JA, Pearce EM. 1998. Experiment 14, Infrared spectroscopy. In: *Polymer synthesis and characterization, a laboratory manual*. Ed. Academic Press. San Diego, California, USA. Pp 98-107.

Sánchez-Rivera MM, Almanza-Benitez S, Bello-Perez LA, Mendez-Montevalvo, G, Núñez-Santiago MC, Rodríguez-Ambríz SL, Gutiérrez-Meráz F. 2013. Acetylation of banana (*Musa paradisiaca* L.) and corn (*Zea mays* L.) starches using a microwave heating procedure and iodine as catalyst: II. Rheological and structural studies. *Carbohydrate polymers* 92(2):1256-1261.

Sandoval-Aldana A, Rodríguez-Sandoval E, Fernández-Quintero A. 2005. Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones del almidón. *Dyna* 72 (146):45-53.

Shah U, Naqash F, Gani A, Masoodi FA. 2016. Art and science behind modified starch edible films and coatings: a review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*.

Shogren RL, Vishwanathan A, Felker F, Gross RA. 2000. Distribution of octenyl succinate groups in octenyl succinic anhydride modified waxy maize starch. *Starch Stärke* 52:196-204.

Singh Sandhu K, Singh N, Lim S. 2007. A comparison of native and acid thinned normal and waxy corn starches, physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. *Food Science and Technologic-Leb.* 40:1527–1536.

Sobral PJA, Menegalli FC, Hubinger MD, Roques MA. 2001. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids* 15:423-432.

Sodhi NS, Singh N. 2005. Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. *Journal of Food Engineering* 70(1):117-127.

Soetaredjo FE, Ismadji S, Huynh LH, Kasim NS, Tran-Thi NY, Ayucitra A, Ju YH. 2012. Facile preparation of sago starch esters using full factorial design of experiment. *Starch-Stärke* 64(8):590-597.

Soliva R, Martín O. 2001. Envasado de alimentos mediante recubrimientos comestibles. *Revista de Tecnología e Higiene de los Alimentos* 29-38.

Song X, He G, Ruan H, Chen Q. 2006. Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified early indica rice starch. *Starch/Stärke* 58:109–117.

Sothornvit R y Krochta JM. 2000. Plasticizer effect on oxygen permeability of β -actoglobulin films. *Journal of Food Engineering* 48:6298-6302.

Stat-Ease. 2005. Desing-expert versión 7.0.0. Stat-Ease, Inc, MN 55413, USA.

Tapia-Blácido D, Sobral PJ, Menegalli FC. 2005. Development and characterization of biofilms based on amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). *Journal of Food Engineering* 67:215-223.

Tester RF, Debon SJ. 2000. Annealing of starch: a review. *International Journal of Biological Macromolecules* 27(1):1-12.

Thomas DJ, Atwell WA. 1999. Starch structure. In: *Starches.actical guide for the food industry.* Eagan Press Handbook Series. St. Paul, MN. pp. 1-12.

Tian Y, Zhang X, Sun B, Jin Z, Wu S. 2015. Starch sodium dodecanyl succinate prepared by one-step extrusion and its properties. *Carbohydrate polymers* 133:90-93.

Tupa MV, Ramírez, JAÁ, Vázquez A, Foresti ML. 2015. Organocatalytic acetylation of starch: Effect of reaction conditions on DS and characterisation of esterified granules. *Food chemistry* 170:295-302.

Velasco-Ulloa B, Mercado-Ruíz JN, García-Robles JM, Báez-Sañudo R. 2012. Respuesta física y fisiológica a la aplicación de cera comestible en mangos (*Mangifera indica*) cvs. Tommy atkins y Keitt. *Revista Iberoamericana de Tecnología Poscosecha* 13(2):130-139

Viswanathan A. 1999. Effect of degree of substitution of octenyl succinate starch on the emulsification activity on different oil phases. *Journal of Polymers and the Environment* 7(4):191-196.

Waliszewski KN, Aparicio MA, Bello-Pérez LA, Monroy J. 2003. Changes of banana starch by chemical and physical modification. *Carbohydrate Polymers* 52:237-242.

Wójtowicz A, Moscicki L. 2011. Raw materials in the production of extrudates. En: L. Moscicki. *Extrusion-cooking techniques.* Weinheim: Wiley-VCH, pp. 51-52.

Wu X, Liu P, Ren L, Tong J, Zhou J. 2014. Optimization of corn starch succinylation using response surface methodology. *Starch-Stärke*, 66(5-6):508-514.

Xanthos M. 1992. Reactive extrusion: principles and practice. Hanser Publishers (Germany), 1992304.

Xie F, Yu L, Liu H, Chen L. 2006. Starch modification using reactive extrusion. *Starch-Stärke* 58(3-4):131-139.

Xu Y, Miladinov V, Hanna, MA. 2004. Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution 1. *Cereal Chemistry* 81(6):735-740.

Yan H, Zhengbiao GU. 2010. Morphology of modified starches prepared by different methods. *Food Research International* 43(20):767–772.

Yang L, Paulson AT. 2000. Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan films. *Food Research International*. 33:563-570.

Zamudio-Flores PB. 2008. Caracterización estructural de películas elaboradas con almidón modificado de plátano y con quitosano. [Tesis de Maestría]. Yautepec, Morelos, México: Instituto Politécnico Nacional. 141 p.

Zazueta-Morales JJ, Martínez-Bustos F, Jacobo-Valenzuela N, Ordorica-Falomir C y Paredes-López O. 2001. Effect of the addition of calcium hydroxide on characteristics of extruded products from blue maize (*Zea mays* L.) using response surface methodology. *J Sci Food Agric*.81:1379-1386.

Zazueta-Morales JJ. 2003. Extrusión de maíz (*Zea mays* L.) azul: efecto del hidróxido de calcio sobre las propiedades fisicoquímicas y funcionales. Tesis de doctorado. Programa de postgrado en alimentos del centro de la república. Facultad de Química. Universidad Autónoma de Querétaro. UAQ. Santiago de Qro. Querétaro. México.

Zhang L M, Xie WG, Zhao X, Liu Y, Gao W. 2009. Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yellow ginger starch acetates with different degrees of substitution. *Thermochimica Acta* 495:57–62.

Zhong LX, Peng XW, Yang D, Cao XF, Sun RC. 2013. Long-chain anhydride modification: a new strategy for preparing xylan films. *Journal of agricultural and food chemistry* 61(3):655-661.

Zhong QP, Xia WS. 2008. Physicochemical properties of edible and preservative films from chitosan/cassava starch/gelatin blend plasticized with glycerol. *Food Technol Biotechnol* 46(3):262-269.

Zullo R, Lannace S. 2009. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. *Carbohydrate Polymers* 77(2):376-383.

ABREVIATURAS

%	Por ciento.
μ	Micra.
°C	Grados Celsius.
°Brix	Grados brix.
ΔE	Diferencial total de color.
a*	Parámetro Hunter-Lab.
Ac	Mango recubierto con la formulación optimizada de almidón acetilado.
A	Área.
ANOVA	Análisis de varianza.
AOAC	Association of Official Analytical Chemists.
b*	Parámetro Hunter-Lab.
CDB	Calorimetría diferencial de barrido.
CC	Cera de carnauba.
CG	Contenido de glicerol.
cm	Centímetro.
cm ²	Centímetro cuadrado.
Col	Colaboradores.
CV	Coeficiente de variación.
CO ₂	Dióxido de carbono.
D	Deformación.
DG	Deseabilidad global.

E	Espesor.
FAO	Organización de Alimentos y Agricultura de las Naciones Unidas.
FDA	Food and Drug Administration.
g	Gramo.
GS	Grado de sustitución.
H ₂ O	Agua.
IAA	Índice de absorción en agua.
ISA	Índice de solubilidad en agua.
HR	Humedad relativa.
L	Litro.
L*	Parámetro Hunter-Lab.
LSD	Least Significant Difference.
m	Metro.
MEqA	Peso Miliequivalente.
Mg	Magnesio.
Mf	Masa final.
Mi	Masa inicial.
Min	Minuto.
mL	Mililitro.
mm	Milímetro.
Mp	Masa de humedad absorbida.
MEB	Microscopía electrónica de barrido.

N	Newton.
<i>N</i>	Normalidad.
NaOH	Hidróxido de sodio.
NO ₃	Nitrato.
O ₂	Oxígeno.
p	Nivel de significancia.
Pa	Pascal.
PC	Película comestible.
PCO ₂	Permeabilidad al dióxido de carbono.
PM	Peso fresco de la muestra.
PP	Pérdida de peso.
Ppm	Partes por millón.
PVA	Permeabilidad al vapor de agua.
rpm	Revoluciones por minuto.
RR	Resistencia a la ruptura.
RVA	Rapid Visco Analyzer.
S	Solubilidad.
s	Segundo.
SST	Sólidos solubles totales.
Succ	Mango recubierto con la formulación optimizada de almidón succinatado.
t	Tiempo.
T	Temperatura.

TE	Temperatura de extrusión.
V	Volumen.
VG	Volumen gastado.
VT	Velocidad del tornillo.