



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Desarrollo de películas con actividad antioxidante a base de acetato de celulosa y quercitina.

## TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA EN ALIMENTOS

PRESENTA:

JANELI SOLIS GARFIAS

ASESORES:

DRA. MARÍA DE LA LUZ ZAMBRANO ZARAGOZA  
DRA. MARÍA JOSÉ GALOTTO LÓPEZ

COASESORES:

I.A. ALFREDO ÁLVAREZ CÁRDENAS  
DR. FRANCISCO RODRÍGUEZ MERCADO



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUELLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

**Desarrollo de películas con actividad antioxidante a base de acetato de celulosa y quercitina**

Que presenta la pasante: Janeli Solis Garfias

Con número de cuenta: 410035034 para obtener el Título de: Ingeniera en Alimentos

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 21 de Octubre de 2014.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	IBQ. José Jaime Flores Minutti	
<b>VOCAL</b>	Dra. María Elena Vargas Ugalde	
<b>SECRETARIO</b>	Dra. María de la Luz Zambrano Zaragoza	
<b>1er. SUPLENTE</b>	I.A. Javier Cruz Maranto	
<b>2do. SUPLENTE</b>	M. en C. Araceli Ulloa Saavedra	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

HMI/jac

## RECONOCIMIENTOS

El presente trabajo fue desarrollado en el Laboratorio de Envases de la Universidad de Santiago de Chile (LABEN-CHILE) con el apoyo de la Dra. María José Galotto López, el Dr. Francisco Rodríguez Mercado y la Dra. Carol López de Dicastillo.

## **RECONOCIMIENTOS**

El presente trabajo fue apoyado económicamente por el Programa de Becas para Titulación promoción 2014 del Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECyT) y la Secretaría de Educación Pública (SEP).

## DEDICATORIA

A Dios por haberme dado la oportunidad de concluir esta etapa en mi vida y por darme día a día la fortaleza necesaria para continuar en el camino sin nunca desistir.

A mis padres Juan Solis Muñoz y María Otilia Garfias García por haberme dado la vida y por su amor incondicional. A ustedes dedico éste trabajo que es fruto de su esfuerzo y sacrificio que han hecho para que yo pudiera tener una carrera y que gracias a ello he podido llegar hasta donde me encuentro ahora. Gracias por su apoyo en cada decisión tomada y por sus valiosos consejos que han sido fundamentales en mi vida. LOS AMO.

A mis hermanos Cirilo de Jesús, Roman Osiel, Oscar Humberto, Irene Jazmín y Adriana Iveth por su cariño, por la alegría en cada uno de los momentos compartidos y por formar parte de mi familia. LOS AMO.

A mis tías María de los Ángeles Solis Muñoz, Angélica Solis Muñoz y Otilia Solis Muñoz por su total apoyo en la mayor parte de mis estudios, por haberme cuidado como si fuera su hija; por haberme brindado un hogar a pesar de todo, en el cual no me faltó nada y siempre tuve también sus buenos consejos. Por aguantar noches de desvelo, momentos de angustia y mis berrinches. Sé que nunca podría pagar lo que ustedes han hecho por mí. LAS QUIERO MUCHO.

Con cariño,

Janeli Solis Garfias.

## AGRADECIMIENTOS

A la Dra. María de la Luz Zambrano Zaragoza por la dedicación y apoyo brindado para concluir mi trabajo de tesis. ADMIRO SU TRABAJO Y DEDICACIÓN EN LA DOCENCIA.

Al I.A Alfredo Álvarez Cárdenas por su tiempo para revisar mi trabajo, por su amistad y consejos durante el lapso de la carrera. Su labor en la enseñanza es capaz de transmitir y motivar a despertar mentes capaces de reflexionar ante la realidad actual. ADMIRO Y APRECIO SU TRABAJO EN LA UNIVERSIDAD.

A mis sinodales (IQB. José Jaime Flores Minutti, Dra. María Elena Vargas Ugalde, I.A Javier Cruz Maranto y M. en C. Araceli Ulloa Saavedra), por su tiempo dedicado para revisar mi trabajo, por sus correcciones y sugerencias que fueron de vital importancia para complementar el escrito. La mayoría de ustedes fueron mis profesores durante la carrera, personas a quienes admiro y respeto por ser un pilar importante que nos ayudan a formar un criterio propio para que seamos mejores personas y mejores profesionistas.

A la Dra. María José Galotto López y al Dr. Francisco Rodríguez Mercado del Laboratorio de Envases de la Universidad de Santiago de Chile por su total apoyo tanto intelectual como económico durante mi estancia en el LABEN para poder desarrollar mi proyecto de tesis. Los admiro mucho, no sólo por su gran dedicación en la enseñanza, sino por su calidad humana como personas, gracias por su amistad y su cálido acogimiento en el Laboratorio de Envases. LA ESTANCIA EN EL LABEN FUE UNA DE LAS MÁS GRATAS EXPERIENCIAS DE MI VIDA UNIVERSITARIA.

A la Dra. Carol López de Dicastillo por su apoyo y paciencia para enseñarme a desarrollar las películas de acetato de celulosa así como a evaluar su actividad antioxidante. Fue muy grato haber tenido una gran maestra durante mi estancia en el LABEN.

A Rogelio D'Jesús Hernández Sandoval por su apoyo incondicional, comprensión, compañía y cariño. Tú fuiste parte también de ésta gran etapa en la que a pesar de los obstáculos presentados me acompañaste hasta el final. Eres una gran persona que ha sabido ganar mi corazón y ocupas un lugar especial en mi vida. TE QUIERO MUCHO.

A mis amigos Pricila Escamilla, Juan Luis González, Virginia Gallardo, Estefanía Sánchez, Maricela Llanos, Pablo Alcántara, Gabriela Hermosillo, Aidée Nájera, Andrea Flores, Verónica Trejo, Rosa Isela Guerrero. Con ustedes compartí más de un semestre durante la carrera en los cuales nos ayudamos a superar cada uno de los retos presentados en las asignaturas. Muchas gracias por su amistad y por todos los momentos compartidos. LOS QUIERO MUCHO.

A cada uno de mis compañeros y amigos del LABEN (Alejandro, Romy, Vicente, Mario, Liz, Paula, Gaby, Gera, Carito, Frank, Víctor, Pablo) por su apoyo y solidaridad durante mi trabajo en el laboratorio y por brindarme su amistad y cariño. Ustedes me hicieron sentir como en casa y nunca me sentí como una persona ajena al lugar, de cada uno de ustedes me llevo un aprendizaje y una muy buena impresión de las personas chilenas. Agradezco también a todas las personas que me apoyaron directa e indirectamente en mi trabajo (Dr. Julio Bruna, Profesora Xime, Profesora Ale, Carlita) muchas gracias a todos. LOS APRECIO MUCHO.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por haberme abierto las puertas para estudiar la mejor carrera que pude elegir: **Ingeniería en Alimentos**. Ahora puedo decir con orgullo que pertenezco a la gran familia de egresados de la **Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán**.

Gracias por haberme regalado a través de la DGEI una de las mejores oportunidades en el lapso de mi carrera, el poder cursar un semestre en la Universidad de Santiago de Chile. Una experiencia que jamás olvidaré. Las oportunidades que nos ofrece la universidad no tienen precio, GRACIAS UNAM!!!.

ORGULLOSAMENTE PUMA,

Janeli Solis Garfias.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

NOMENCLATURA

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	1
1.1 Envases	1
1.1.1 Envases para alimentos	1
1.1.2 Materiales para envase	3
1.1.3 Propiedades de los envases	5
1.2 Biopolímeros	7
1.2.1 Materiales naturales para envases biodegradables	8
1.2.2 El uso de bioplásticos	9
1.2.3 Acetato de celulosa	11
1.3 Interacciones envase-alimento	19
1.4 Envases activos	20
1.5 Envases activos con actividad antioxidante	22
1.5.1 Antioxidantes naturales	26
1.5.2 Compuestos fenólicos	28
1.5.3 Actividad antioxidante	32
1.5.4 Métodos para evaluar la actividad antioxidante de compuestos bioactivos	34
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN EXPERIMENTAL	36
2.1 Objetivo general y objetivos particulares	36
2.2 Hipótesis	37
2.3 Selección y justificación de variables	37
2.4 Materiales y métodos	38
2.4.1 Elaboración de las películas	38
2.4.2 Caracterización térmica	40
2.4.3 Caracterización mecánica	41
2.4.4 Caracterización física	42
2.4.5 Ensayos de migración	43
2.4.5.1 Determinación de los coeficientes de difusión	44
2.4.6 Evaluación de la actividad antioxidante	46
2.5 Análisis estadístico	48

**DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE  
CELULOSA Y QUERCITINA**

---

CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	49
3.1 Caracterización térmica	49
3.2 Caracterización mecánica	52
3.3 Caracterización física	54
3.4 Ensayos de migración	57
3.5 Determinación de los coeficientes de difusión	59
3.6 Evaluación de la actividad antioxidante	61
CONCLUSIONES	66
BIBLIOGRAFÍA	67
ANEXOS	

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Materiales utilizados en la industria del envase.	4
Figura 2.	Demanda de envases por tipo de industria en México.	5
Figura 3.	Tipos de envases.	6
Figura 4.	Estructura de la celulosa.	12
Figura 5.	Reacción de acetilación de la celulosa.	13
Figura 6.	Procesos de interacción del envase activo.	20
Figura 7.	Clasificación general de los polifenoles.	29
Figura 8.	Estructura básica de los flavonoides.	30
Figura 9.	Clasificación de los flavonoides.	30
Figura 10.	Estructura química de la quercitina.	31
Figura 11.	Diagrama de proceso para la elaboración de las películas de acetato de celulosa.	39
Figura 12.	Gráfico de tracción-deformación.	41
Figura 13.	Reacción del radical DPPH.	47
Figura 14.	Películas de acetato de celulosa.	49
Figura 15.	Termogramas de las películas de acetato de celulosa con TEC al 10%.	50
Figura 16.	Termogramas de las películas de acetato de celulosa con TEC al 5%.	50
Figura 17.	Apariencia de las películas utilizadas en la prueba de opacidad.	55
Figura 18.	Apariencia de las películas utilizadas en la prueba de color.	56
Figura 19.	Curva de calibración de la quercitina.	58
Figura 20.	Liberación de la quercitina.	58
Figura 21.	Fracción masa de quercitina liberada de las películas.	61
Figura 22.	Actividad antioxidante de la quercitina.	62
Figura 23.	Cambio de coloración del radical DPPH conforme a la inhibición dada por la quercitina.	63
Figura 24.	Cinética de la actividad antioxidante de las películas con quercitina.	64

## **ÍNDICE DE TABLAS**

Tabla 1.	Funciones del envase.	2
Tabla 2.	Ventajas y desventajas de los materiales de un envase.	3
Tabla 3.	Aplicaciones actuales de bioplásticos.	10
Tabla 4.	Solubilidad de acetatos de celulosa de diferentes grados de sustitución.	14
Tabla 5.	Aplicación de tecnologías de envasado activo.	23
Tabla 6.	Ejemplos de materiales activos comerciales.	24
Tabla 7.	Ejemplos de envases activos actualmente conocidos.	25
Tabla 8.	Uso de antioxidantes naturales en envases activos.	27
Tabla 9.	Clasificación de los métodos para evaluar la actividad antioxidante de acuerdo a su mecanismo de acción.	34
Tabla 10.	Métodos para la estimación de la actividad antioxidante en sistemas de envasado activo.	35
Tabla 11.	Especificación de variables y métodos de medición para las películas de acetato de celulosa.	38
Tabla 12.	Diferentes formulaciones para la elaboración de las películas activas de acetato de celulosa.	40
Tabla 13.	Resultados de la caracterización de las películas de AC con el contenido variable de plastificante a través de DSC.	51
Tabla 14.	Resultados del ensayo de tracción-deformación de las películas de AC con contenido variable de TEC y Q.	52
Tabla 15.	Resultados de opacidad para cada una de las películas desarrolladas.	55
Tabla 16.	Resultados de los parámetros de colorimetría $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ y $\Delta E$ de cada una de las películas desarrolladas.	57
Tabla 17.	Valores de concentración máxima de quercitina liberada de las películas.	59
Tabla 18.	Coefficientes de difusión y constante de partición (K) de la quercitina en las películas antioxidantes.	60
Tabla 19.	Máxima actividad antioxidante (expresada en mg Trolox/dm <sup>2</sup> de película) de las películas con quercitina.	63
Tabla 20.	Porcentaje de inhibición de la quercitina a los radicales DPPH.	65

## NOMENCLATURA

AC	Acetato de celulosa.
°C	Grados Celsius .
$A_f$	Área de la película ( $\text{cm}^2$ ).
$C_f$	Concentración de agente activo en la película a cualquier tiempo $t$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).
cm	Centímetro.
$\text{cm}^2$	Centímetro cuadrado.
$\text{cm}^3$	Centímetro cúbico.
$C_o$	Concentración inicial de agente activo en la película ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono.
$C_s$	Concentración de agente activo en la solución ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).
D	Coefficiente de difusión del agente activo en la película ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).
$\text{dm}^2$	Decímetro cuadrado.
DPPH	Radical 2,2-difenil-1-picrilhidracil.
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido.
g	Gramo.
h	Horas.
J	Joules.
K	Coefficiente de partición ( $\text{cm}^3$ de solución/ $\text{cm}^3$ de película).
L	Espesor de la película (cm).
$M_\infty$	Cantidad total de agente activo liberado de la película en el equilibrio (g).
mg	Miligramo.
mL	Mililitro.

## DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

---

MPa	Mega Pascales.
$M_t$	Cantidad total de agente activo liberado de la película a cualquier tiempo $t$ (g).
mW	Mili Watts.
nm	Nanómetros.
$\varnothing$	Diámetro (cm).
$O_2$	Oxígeno.
$\rho$	Peso (g).
Q	Quercitina.
$t$	Tiempo (s).
TEC	Citrato de trietilo.
$T_g$	Temperatura de transición vítrea ( $^{\circ}C$ ).
$T_m$	Temperatura de fusión ( $^{\circ}C$ ).
$v$	Volumen (mL).
$x$	Posición en la película (cm).
$X_c$	Fracción cristalina del polímero (%).
$\Delta E$	Diferencia de color.
$\Delta H_f$	Entalpía de fusión de referencia (J/g).
$\Delta H_{fac}$	Entalpía de fusión de la muestra (J/g).
$\mu L$	Microlitro.
$\lambda$	Longitud de onda (nm).

## **RESUMEN**

La elaboración de películas plásticas a partir de un polímero natural surge como una alternativa para disminuir la contaminación causada por los desechos plásticos, los cuales se acumulan en el ambiente a gran velocidad. Entre las principales ventajas que presentan dichas películas están: son amigables con el medio ambiente ya que presentan susceptibilidad a biodegradarse, así como potencialmente activas por poseer capacidad antioxidante; lo que ayuda a inhibir la oxidación lipídica de los alimentos, prolongando de ésta forma su vida útil, principalmente de aquellos con un alto contenido graso.

Las películas plásticas activas fueron elaboradas a partir de una solución al 5% en peso de acetato de celulosa ( $PM \approx 30.000$ ), 1% en peso de quercitina (dihidrato 98%) y un contenido variable del plastificante citrato de trietilo (TEC), 0, 5 y 10% (p/v), empleando como disolvente acetona (grado reactivo). Las películas obtenidas se caracterizaron en función a sus propiedades mecánicas (ensayos de tracción-deformación) de acuerdo con la norma ASTM D882 (1991); térmicas (DSC) y físicas (opacidad y color). Se realizaron los ensayos de migración de quercitina en etanol al 95 % (simulante de alimentos grasos) mediante espectroscopia ultravioleta visible. También se evaluó la actividad antioxidante a partir del método de radicales libres DPPH. Se obtuvo que a mayor concentración del plastificante, disminuye la  $T_g$  y  $T_m$ , y el polímero presenta una menor fracción cristalina debido a que el TEC impide la cristalización del polímero, mejorando las propiedades mecánicas, con la disminución de la fragilidad del material; obteniendo con un 10% de TEC un mayor porcentaje de elongación. En las pruebas físicas de opacidad y color no se obtuvo diferencia estadísticamente significativa y finalmente en la migración y actividad antioxidante se logró una cinética de liberación constante a partir de las 72 h. Por lo que si se logró obtener películas con capacidad antioxidante mediante el método empleado de disolución-evaporación.

## **INTRODUCCIÓN**

Los alimentos son matrices alimentarias complejas que fácilmente pueden deteriorarse, esto ha determinado el desarrollo de diferentes métodos de conservación para aumentar su vida útil. El envasado, se ha planteado como un método eficaz, que permite la protección de los alimentos de los diferentes agentes (físicos, químicos y biológicos) que pueden causar su deterioro, facilitando además el transporte y distribución (Balarezo y col., 2012). El envasado de los alimentos y de productos biotecnológicos es una etapa de vital importancia en la industria debido a que el envase juega una serie de funciones específicas donde se involucra, principalmente, la conservación del producto e incremento en la vida útil a través de la protección frente a daños mecánicos y otras alteraciones. Por ejemplo: físicas (deshidratación), químicas (oxidaciones), microbiológicas (hongos, bacterias, etc.) y fisiológicas (daño por frío) y las debidas a la atmósfera generada en el interior y exterior del envase (permeabilidad a gases y vapor de agua) (Galotto y col., 2010).

Estos envases se clasifican en primarios, secundarios y terciarios. Como envase primario se conoce aquel que está en contacto directo con el alimento, el envase secundario es usado para la protección física del producto, generalmente bolsas o cajas, y el envase terciario es utilizado para contener al segundo envase. Existen otro tipo de envases denominados cubiertas comestibles y películas comestibles. Éstas presentan diferentes tipos de formación y aplicación en el alimento. Las cubiertas comestibles se aplican directamente sobre el alimento, y forman parte integral del mismo además de que no perjudica sus características sensoriales. Las cubiertas y películas comestibles poseen características específicas de permeabilidad a los gases ( $O_2$  y  $CO_2$ ), aromas y lípidos, entre otros.

Dentro de los materiales para la elaboración de envases destacan los plásticos debido a sus buenas propiedades y versatilidad. Sin embargo, el uso de estos materiales es cada vez más cuestionado por el impacto medioambiental que generan al desecharse, por una parte por derivar de fuentes naturales no renovables, y por

otra debido a su escasa biodegradabilidad, al tener largos períodos de descomposición o degradación, lo que presenta y favorece la acumulación de estos residuos (Bruna y col., 2014). Entre las soluciones propuestas para reducir el impacto ambiental de los desperdicios plásticos se incluyen: el reciclaje, la incineración, el composteo y la degradación ambiental. Debido a esta necesidad es como surgen los plásticos biodegradables, dando lugar a una nueva opción para la solución de éste problema ambiental, principalmente por las ventajas que presentan ya que son amigables con el medio ambiente y pueden contribuir a la disminución de la contaminación ambiental debido a que son susceptibles a degradarse y son producidos a partir de materiales renovables. Así es como los polímeros naturales han sido identificados como potenciales componentes en el desarrollo de materiales con dicha propiedad (Valero-Valdivieso y col., 2013).

En la última década, ha existido un aumento del interés por parte de la industria de la distribución de alimentos, en el envasado y hacia el desarrollo y aplicación de los bioplásticos para envases de alimentos. No obstante, la utilización de los biopolímeros para la producción de materiales de envase, se ve condicionada a las modificaciones químicas que puedan sufrir para el mejoramiento de sus propiedades físicas (Siracusa y col., 2008).

Sin embargo, la actual aplicación de estos biopolímeros busca no solo competir con las propiedades convencionales que presentan los plásticos sintéticos, sino aprovechar la inherente biodegradabilidad y otras propiedades únicas de estos biopolímeros. El aprovechar los recursos naturales como fuente de conservación y reciclaje se convierte en una excelente opción e innovación en el desarrollo de nuevos productos biodegradables. Su total biodegradación en productos como CO<sub>2</sub>, agua y posteriormente en abono orgánico es una gran ventaja frente a los sintéticos. Los primeros plásticos biodegradables que se elaboraron fueron a partir de polímeros sintéticos mezclados con polímeros naturales como el almidón. Estas mezclas constituían un porcentaje de polímero sintético y una porción del 10 al 40% de polímero natural. Estos polímeros presentaron una falsa imagen de biodegradabilidad debido a que estaban constituidos principalmente de polímeros

sintéticos, y con un bajo contenido de material biodegradable, lo cual hacía difícil una biodegradabilidad total, las principales propiedades que presentaban era sensibilidad a la humedad y baja resistencia al impacto. Posteriormente, se introdujeron plásticos a partir de harina de papa, trigo y arroz, los cuales eran más baratos, pero con inferiores propiedades a los anteriores. Los polímeros producidos a partir de microorganismos como el PHB (polihidroxibutirato), PHB-PHV (polihidroxibutirato-polihidroxivalerato), presentaban una alta temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), por lo que podían ser elaboradas mediante extrusión o inyección. La principal aplicación de estos biopolímeros fue en el área médica. Los polímeros producidos por fermentación de azúcares y reacción química posterior como el PLA (ácido poliláctico), presentaban propiedades adecuadas como ser resistentes a la humedad y a grasas en alimentos, así como ser una excelente barrera al aroma y ser transparentes. Le siguieron los plásticos obtenidos de derivados polipéptidos como el ácido aspártico, lisina y el gluten, siendo flexibles y transparentes, con un ligero color amarillo o café, barrera al  $O_2$  y al  $CO_2$  y sensibles a la humedad. Han tenido un gran auge los polímeros naturales como la celulosa, la quitina, el quitosán y la pectina en la elaboración de barreras comestibles, películas aplicadas al área de envase de alimentos (Carreño y Murcia, 2005). El desarrollo de investigaciones sobre plásticos biodegradables en el mundo se ha producido durante los últimos 30 años, enfocados al desarrollo de envases para alimentos con nuevas tecnologías en diferentes países, principalmente en aquellos que son considerados de primer mundo, como Estados Unidos, Alemania y Japón. La innovación de los envases alimenticios se ha ido incrementando conforme crece la demanda del consumidor por obtener mayor calidad y seguridad en los alimentos (Peelman y col., 2013).

Se han desarrollado numerosas innovaciones con el fin de conseguir formas más naturales de conservación de los alimentos y de controlar el propio envasado y almacenamiento para asegurar una buena calidad del producto y la seguridad para el consumidor. Entre los desarrollos más importantes se encuentran las técnicas de envasado activo e inteligente. El envase activo está diseñado para interactuar de una forma activa con su contenido, ésta interacción implica una transferencia de

masa, pudiendo incorporar sustancias al contenido del envase o absorbiendo componentes desde el contenido. De esta forma, el envasado activo podría definirse como toda técnica que pretende algún tipo de interacciones favorables entre el envase y el producto (López y col., 2010), con el objeto de mejorar su calidad y aceptabilidad. Los materiales activos modifican determinadas condiciones o procesos del alimento que juegan un papel determinante en la vida comercial del producto, ya que incluyen sistemas que absorben/eliminan o regulan compuestos como oxígeno, etileno, humedad o compuestos que pueden causar malos olores o sabores en los alimentos. Otros sistemas liberan agentes antimicrobianos, antioxidantes, saborizantes, aromatizantes o colorantes. En cambio el envase inteligente logra controlar el estado de los alimentos envasados o de su entorno. Son sistemas que monitorean las condiciones del alimento envasado para dar información acerca de la calidad del mismo durante su transporte y almacenamiento; éste envase está fabricado para poder brindar al consumidor cierta información sobre alguna condición del alimento, mediante el empleo de indicadores, por ejemplo, tiempo-temperatura, indicadores de frescura y de integridad del envase (Caride y Meniño, 2010).

La oxidación lipídica es después del crecimiento microbiano, una de las principales causas del deterioro de una gran variedad de alimentos, en particular, los alimentos con un alto contenido de lípidos, sobre todo aquellos con un alto grado de insaturación (Schaich y col., 2013), como los frutos secos, el pescado, carnes, quesos, leche entera en polvo, salsas y aceites. La oxidación de los lípidos en los productos alimenticios da como resultados el desarrollo de malos sabores, típico de la rancidez, que convierten al producto inaceptable para el consumo humano (Zhu y col., 2012). Otros efectos negativos son la formación de aldehídos tóxicos y la pérdida de calidad nutricional debido a la degradación de los ácidos grasos poliinsaturados (Schaich y col., 2013).

Para reducir la oxidación de lípidos, se han aplicado varias estrategias, tales como la adición directa de antioxidantes para alimentos o el diseño de una tecnología de envasado adecuado (Gómez-Estaca y col., 2014). El envasado en atmósfera modificada se combina con materiales de embalaje de alta barrera, esto puede limitar

la presencia de oxígeno, aunque no siempre es completa y efectiva para eliminarla, debido a una presencia residual en el momento de envasado, o porque se impregna desde el exterior a través de la pared del envase (López-de-Dicastillo y col., 2010). Por otra parte, unos pocos productos como la carne roja fresca o algunos productos de la pesca no pueden ser envasados en ausencia de oxígeno. La adición directa de compuestos antioxidantes a la superficie del alimento pueden encontrarse con la limitación que una vez que los compuestos activos se consumen en reacción, la protección cesa y la calidad de los alimentos se degrada a una tasa mayor (Mastromatteo y col., 2010).

Una nueva alternativa a estos métodos es el envasado activo con antioxidantes para evitar el envejecimiento, cuya principal ventaja es que puede proporcionar una sostenida liberación de antioxidantes durante el almacenamiento. Se han desarrollado varios trabajos y estudios sobre envases activos con la incorporación de antioxidantes naturales, como compuestos fenólicos de extracto de té verde,  $\alpha$ -tocoferol, extracto de semilla de uva, extracto de hoja de olivo, extractos cítricos y  $\beta$ -caroteno (Barbosa-Pereira y col., 2012; Barbosa-Pereira y col., 2013; Calatayud y col., 2013; Colín-Chávez y col., 2014; Contini y col., 2014; Jian-Hua, y col., 2014; López-de-Dicastillo y col., 2012; López-de-Dicastillo y col., 2013; Marcos y col., 2014; Tátraaljai y col., 2014), en los cuales fue estudiada la liberación del agente activo hacia el alimento, obteniendo un efecto positivo en la interacción envase-alimento y se logró evitar la oxidación de los productos que éstos contenían. Sin embargo la mayoría de los estudios realizados en sistemas activos para el control de la oxidación de lípidos en alimentos, están basados en polímeros convencionales. Es por ello, que en el presente trabajo se ha planteado como objetivo general el desarrollo de materiales activos antioxidantes, mediante la incorporación de un antioxidante natural en una matriz polimérica de acetato de celulosa, como biopolímero, además, ofrece la ventaja de que el agente antioxidante incorporado no es volátil, por lo cual no tendría un impacto negativo en las características sensoriales del alimento.

El desarrollo de plásticos biodegradables a partir de polímeros naturales abundantes en la naturaleza representa un reto debido al impacto ecológico que tendría la sustitución de plásticos derivados de petróleo por los obtenidos de éstos materiales. La principal ventaja que estos materiales presentan es la biodegradabilidad de sus componentes, lo cual, disminuye la acumulación de desechos en los rellenos sanitarios. Así como la explotación del potencial de materias primas de origen natural como es el caso del acetato de celulosa. El acetato de celulosa es el polímero renovable más importante, altamente funcionalizado que se caracteriza por su alta hidrofiliidad y biocompatibilidad, tiene una alta energía de cohesión, es cristalino, posee alta transparencia, y es resistente a la luz y a las grasas, es un material con buenas propiedades para ser empleado en envases y compatible para su uso en alimentos; sin embargo, debido a su naturaleza posee alta rigidez y por lo tanto es muy frágil, por lo que es necesario emplear un plastificante para mejorar sus propiedades mecánicas y se vuelva más flexible y manejable.

Con base en la amplia aplicación del acetato de celulosa, así como a sus potencialidades como material biodegradable, se planteó en este trabajo, el desarrollo de películas plásticas con actividad antioxidante a partir de éste material, las cuales pueden ser utilizadas como envase primario en los alimentos. De esta forma, se podría disminuir la acumulación de desechos plásticos y la contaminación ambiental, al utilizar un biopolímero existente en abundancia en la naturaleza y que no ha sido aprovechado en su totalidad.

## CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

### 1.1 Envases

Un envase es aquel elemento destinado a contener un producto con una misión específica de protegerlo de su deterioro, adulteración y contaminación (Mathon, 2012). Además también funciona para contener, dosificar, manipular, distribuir, identificar, informar y presentar el producto en cualquier fase de su proceso productivo, de distribución o venta (Balarezo, 2012). La industria del envase genera aproximadamente 20 billones de euros y más de 85.000 empleos tan solo en el Reino Unido, cumpliendo un papel importante en la economía de los países y generando valor agregado para los productos que se comercializan (Barlow y Morgan, 2013).

#### 1.1.1 Envases para alimentos

El envase es una parte integral del sector alimenticio; éste ayuda a globalizar la industria de los alimentos por medio de la preservación y protección para transportarlos a largas distancias y que sea accesible al consumidor (Nand y col., 2013). El envasado de alimentos es cada vez más importante en la industria alimentaria, ya que se requiere de éstos debido a su funcionalidad, conveniencia y porcionado (Peelman y col., 2013).

La principal función de los envases es la protección del alimento frente agentes externos que puedan favorecer reacciones de descomposición del mismo, de forma tal que el alimento mantenga sus características físico-químicas, nutricionales y sensoriales desde el momento de su elaboración hasta su consumo, para que el producto pueda tener un prolongado periodo de vida útil manteniendo la calidad y seguridad para el consumidor (Jong-Whan y col., 2013); además, el envase cumple también otras funciones, las cuales se mencionan en la Tabla 1.

## DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

Tabla 1. Funciones del envase (Balarezo, 2012).

<b>Función</b>	<b>Características</b>
Protección.	Previene roturas (protección mecánica); deterioro (barrera contra humedad, gases, luz, olores, sabores) contaminación, manipulación y adulteración. Aumenta la vida de anaquel del producto.
Promoción.	Brinda una descripción del producto, mensajes promocionales y de imagen/posicionamiento. Proporciona la lista de ingredientes. Informa acerca de los beneficios y las características del producto.
Información.	Permite identificación del producto. Brinda información acerca de la preparación y uso del producto, información nutricional y de almacenamiento. Brinda advertencias de seguridad, información de contactos. Instrucciones de apertura e información de vencimiento del producto.
Conveniencia.	Brinda información acerca de la preparación y cantidad del producto. Permite almacenar el producto y dosificarlo.
Unidad.	Permite brindar unidades de productos y fácil transportación y comercialización.
Manipulación.	Transporte del productor al comercio. Visibilidad en el punto de venta.

El envase de un producto le brinda un factor de diferenciación a la marca, siendo una ventaja competitiva en el mercado de productos de consumo, principalmente, en la industria de alimentos, de bebidas, farmacéuticas, de cosméticos y de cuidado personal, entre otros. El envasado representa además un componente importante en la estructura de costos de los productos, ya que puede representar el 60% del valor de producción. Para comprender mejor la industria del envase, es necesario conocer el envase en sus diferentes aspectos, sus propiedades, condiciones y los materiales más usados en la industria (Balarezo, 2012).

### 1.1.2 Materiales de envases

Los principales materiales usados en la industria del envase y embalaje son: metal, madera, cartón, papel, plástico y vidrio. Cada material tiene usos diferentes y presenta ventajas y desventajas como se muestra en la Tabla 2, lo que determina la escala de uso (Balarezo, 2012).

Tabla 2. Ventajas y desventajas de los materiales de un envase (Balarezo, 2012).

<b>Material</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Metal.	Solidez y resistencia. Hermeticidad. Opacidad a la luz y radiaciones. Conductividad térmica. Reutilización. Estiba fácil.	Costo elevado. Corrosión. Eliminación difícil. Incremento del peso del producto.
Madera.	Resistencia. Versatilidad de formas (fácil de trabajar y gran diversidad). Reciclable. Degradable. Estiba fácil.	Altos costos. Sensible al sol y a la humedad. Pesada y voluminosa. Difícil eliminación.
Cartón y papel.	Bajo costo. Manejo fácil. Transporte y almacenaje horizontal. Liviano. Fácil eliminación y reciclable. Facilidad de impresión. Versatilidad de formas y dimensiones.	Estiba con cuidado. Poco sólido. Muy vulnerable a la humedad y a la perforación. Reutilizable por poco tiempo.
Plástico.	Impermeabilidad. Gran diversidad. Reutilizable. Ligereza y flexibilidad. Facilidad de impresión y decoración. Compatibilidad con microondas.	Inflamable. Eliminación muy difícil.
Vidrio.	Transparencia. Estiba fácil. Reciclable. Compatibilidad con microondas.	Frágil. Pesado y voluminoso.

## DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

---

Los plásticos son materiales, que desde su producción masiva en la década de 1950, han tenido una tendencia de crecimiento en su empleo y se han vuelto cada vez más indispensables en la vida cotidiana; debido a que son materiales resistentes y versátiles, capaces de sustituir muchos de los materiales tradicionalmente utilizados en aplicaciones de alto interés industrial (metales, vidrio, madera, entre otros), en sectores como el envasado, automatización, construcción, aeronáutica y en menor medida en sectores más específicos como la agricultura, deporte, electrodomésticos y muebles, mejorando la calidad de vida en la sociedad. Las propiedades aislantes y de ligereza de los plásticos son muy valoradas en muchas aplicaciones, además de contribuir a un ahorro energético gracias a la posibilidad de ser recuperados al final de su vida útil, como nuevos materiales o en forma de energía; y su gran versatilidad viene dada por la posibilidad de añadir al polímero base una serie de aditivos para modificar sus propiedades (Burgos, 2013).

Dentro de los materiales utilizados en la industria del envase global, el papel y el cartón representan el 35%, los plásticos 37%, el metal y aluminio el 14%, el vidrio 12%, y otros 2%, como se representa en la Figura 1.

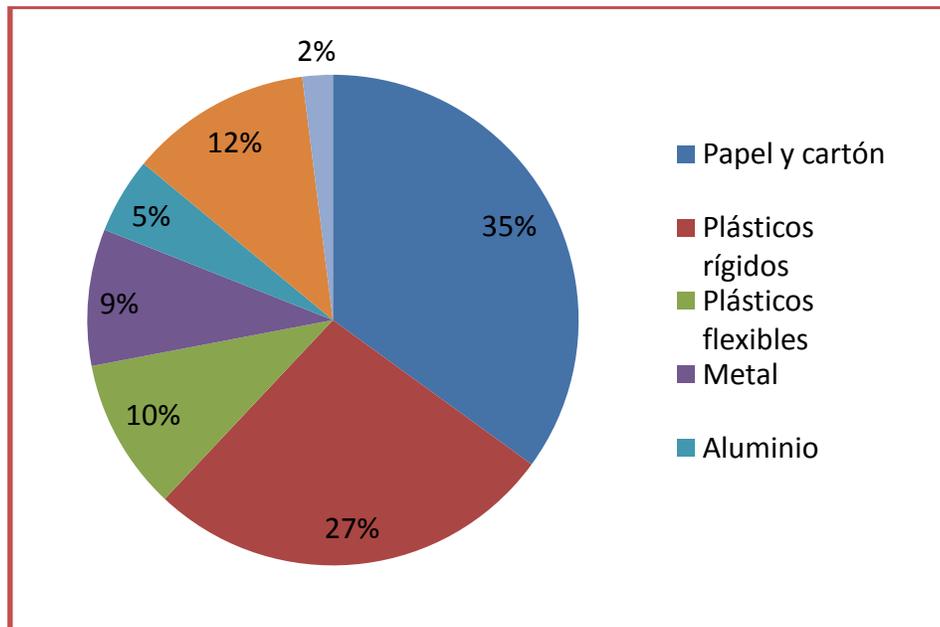


Figura 1. Materiales utilizados en la industria del envase (González, 2013).

De acuerdo al tipo de productos empacados en México, la industria de alimentos y bebidas absorbe el 55% de los envases producidos en el país. El 45% restante se distribuye entre la industria farmacéutica (15%), en artículos de cuidado e higiene personal (15%) y el resto en la industria automotriz, electrónica y de químicos (González, 2013), lo cual se aprecia en la Figura 2.

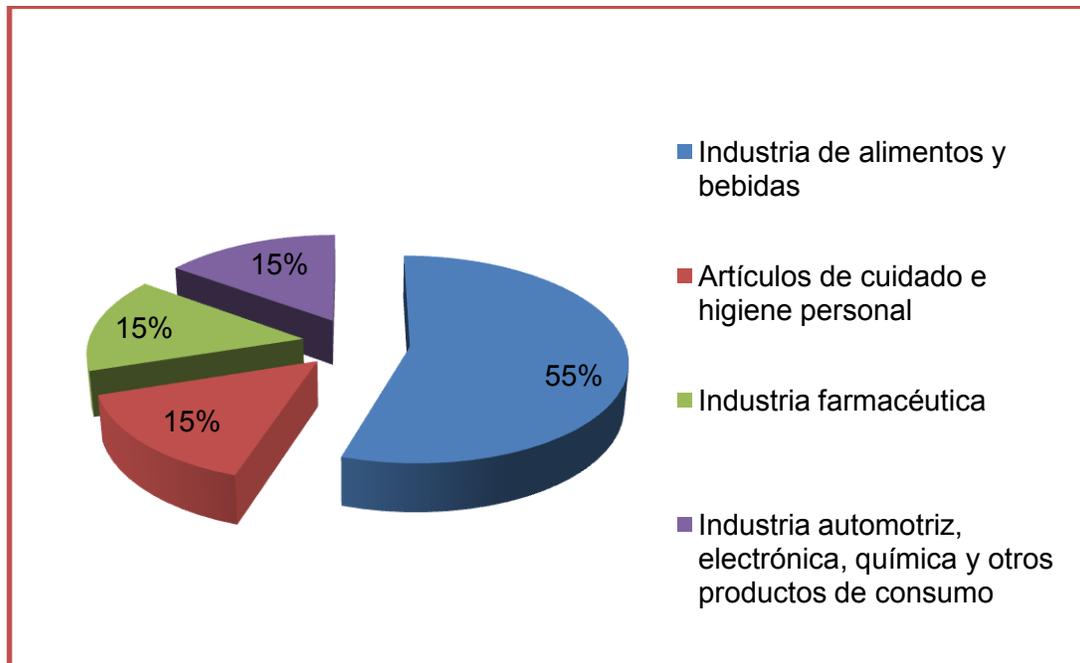


Figura 2. Demanda de envases por tipo de industria en México (González, 2013).

### **1.1.3 Propiedades de los envases**

Los envases se pueden clasificar según su estructura y propiedad, de ahí las diferentes formas y variantes de envases plásticos, de cartón, metal, aluminio y vidrio (Balarezo, 2012).

Las propiedades de un material de envase, junto con el proceso utilizado para transformarlo, son fundamentales para que el envase sea un elemento de protección al producto (Verghese y col., 2012); ya que actualmente, los envases para alimentos no solo funcionan como un contenedor, sino también deben actuar como una barrera

protectora a la permeabilidad al vapor de agua, oxígeno, dióxido de carbono y componentes volátiles como aromas, así como tener buenas propiedades mecánicas, térmicas y ópticas (Jong-Whan y col., 2013).

Para éste trabajo las propiedades que poseen mayor interés son las mecánicas, al ser una película flexible que está en contacto directo con los alimentos, es necesario que posea la resistencia adecuada para evitar el daño mecánico debido al manejo durante el transporte y manipulación; y las propiedades ópticas para que el consumidor pueda apreciar el producto, esto debido a que son destinadas a productos de carácter graso, en los cuales se busca puedan verse las características de los mismos antes de adquirirlos.

Los envases también se clasifican según su función y su relación con el producto. Según la clasificación Europea, los envases pueden cumplir una función primaria, secundaria y terciaria (Figura 3).

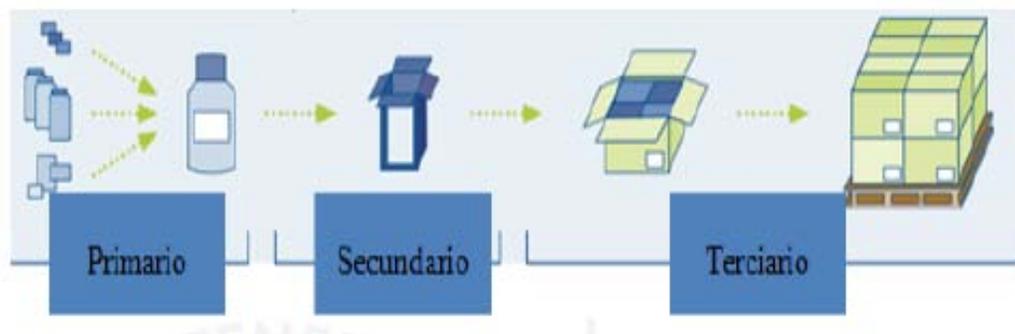


Figura 3. Tipos de envases (Balarezo, 2012).

- Envase primario (o envase de venta): es el que contiene el producto en su presentación básica o individual. Está diseñado para constituir en el punto de venta una unidad destinada al consumidor o usuario final, por ejemplo, las latas, botellas o bolsas de plástico.
- Envase secundario (o envase colectivo): es un complemento, que agrupa varios envases primarios y su función principal es proteger el producto para mantener un buen manejo, distribución y almacenamiento del mismo. Por

ejemplo, las cajas de cartón. Constituye en el punto de venta una agrupación de un número determinado de unidades que pueden separarse del envase secundario sin afectar sus características.

- Envase terciario (o envase de transporte): son los utilizados para transportar o almacenar grandes cantidades de productos secundarios, como los contenedores, cajas alambradas, y estibas de madera; así como para evitar el daño físico y manejo físico directo (operar mediante maquinaria). La forma más común es el paletizado (Pérez, 2012).

La conveniencia, seguridad, bajo costo y buena calidad estética, han sido los factores preponderantes que han determinado el rápido crecimiento del uso de plásticos para la fabricación de envases (Saez, 2012). Actualmente, la mayoría de los materiales que se utilizan no son degradables, son de base petroquímica como polipropileno (PP), polietilenteraftalato (PET), polietileno (PE), poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC) y poliamida (PA), lo que representa un grave problema medioambiental a nivel mundial. Debido a esto, es que actualmente el desarrollo de nuevos materiales de envase se considera uno de los factores más importantes para el crecimiento de la industria del envase (Bruna y col., 2014).

## **1.2 Biopolímeros**

Dentro de los biopolímeros con potencial aplicación en la generación de materiales para el desarrollo de envases destacan los derivados de celulosa (acetato de celulosa, acetato butirato de celulosa), el poliácido láctico (PLA), polihidroxicanoatos (PHA, PHB), y el almidón termoplástico (TPS) (Saez, 2012). En comparación con los polímeros sintéticos, los biopolímeros naturales como materiales de envasado de alimentos tienen la ventaja de ser biodegradables, además de ser obtenidos de recursos renovables y biológicos. Sin embargo, estos polímeros no pueden cumplir con los requisitos de una película rentable con propiedades mecánicas, térmicas y de barrera adecuadas, lo cual ha limitado sus aplicaciones en el sistema de envasado para alimentos (Quintero y col., 2012).

### 1.2.1 Materiales naturales para envases biodegradables

El reemplazo total de los polímeros sintéticos por materiales biodegradables para la elaboración de envases no se ha logrado hasta el presente, no obstante si se han sustituido algunos polímeros sintéticos por otros naturales, en aplicaciones específicas relacionadas con las propiedades barrera, mecánicas y térmicas en determinados envases como películas, protectores, espumas, envolturas, platos, tazas, cucharas y bolsas (Siracusa y col., 2008). Los envases biodegradables se obtienen de recursos naturales renovables, estos pueden ser mezclados con plastificantes para mejorar las propiedades mecánicas, de barrera y transmisión de luz. Además son amigables con el medio ambiente, ventaja comparativa con respecto a los polímeros sintéticos usados en el empaque de alimentos dada su biodegradabilidad. Por estas razones la producción, el beneficio, la transformación y mercadeo agroindustrial de los biopolímeros pueden utilizarse en el desarrollo de bioenvases (Villada y col., 2007).

Los biopolímeros naturales provienen de cuatro grandes fuentes: origen animal (colágeno/gelatina), origen marino (quitina/quitosán), origen agrícola (lípidos y grasas e hidrocoloides: proteínas y polisacáridos) y origen microbiano (ácido poliláctico (PLA) y polihidroxialcanoatos (PHA)). Los polímeros naturales, principalmente los polisacáridos, consisten en grandes y rígidas moléculas (son conocidos por su estructura compleja y diversidad funcional), las cuales no pueden ser procesadas fácilmente con el proceso usual de tecnologías de polímeros termoplásticos (Abdel-Naby, A. y Al-Ghambi, A., 2014). La estructura lineal de algunos de estos polisacáridos es, por ejemplo la celulosa (1,4-β-D-glucano), la amilosa (un componente del almidón 1,4-α-D-glucano) y el quitosán (1,4-β-D-polímero de glúcidos), le proporcionan a algunas películas dureza, flexibilidad y transparencia; por lo que las películas obtenidas de polisacáridos son resistentes a las grasas y aceites (Villada y col., 2007).

### **1.2.2 El uso de bioplásticos**

Según la Organización Europea de Bioplásticos, los bioplásticos se pueden definir como los plásticos basados en recursos renovables (de base biológica) o como plásticos que son biodegradables y/o compostables (European Bioplastics).

La producción de envases biodegradables tiende a reducir el problema de los residuos sólidos, ya que los polímeros biodegradables son capaces de experimentar descomposición en CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O, compuestos inorgánicos o biomasa a través de la acción enzimática de los microorganismos (European Bioplastics). Algunos de estos polímeros también pueden ser compostables, lo que significa que la descomposición se lleva a cabo en un sitio de composta con una tasa consistente de materiales compostables conocida. En la última década, ha existido un aumento del interés por parte de la industria de la distribución de alimentos y el envasado hacia el desarrollo y aplicación de los bioplásticos para envases de alimentos; debido a que sus propiedades no difieren de los que son a base de petróleo como PE y PET (Peelman, 2013).

La utilización de los biopolímeros para la producción de materiales de envase, se ve condicionada a las modificaciones químicas que puedan sufrir para el mejoramiento de sus propiedades físicas. Sin embargo, la actual aplicación de estos biopolímeros busca no solo competir con las propiedades convencionales que presentan los plásticos sintéticos, sino aprovechar la inherente biodegradabilidad y otras propiedades únicas de estos biopolímeros (Valero-Valdivieso y col., 2013). En la Tabla 3 se muestran las aplicaciones actuales de los bioplásticos.

**DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA**

Tabla 3. Aplicaciones actuales de bioplásticos (Peelman y col., 2013).

<b>Aplicación del envase</b>	<b>Biopolímero</b>	<b>Compañía que lo utiliza</b>
<b><i>PLA (ácido poliláctico)</i></b>		
Café y té.	Vasos de cartón recubiertos de PLA.	KLM.
Bebidas.	Botellas de PLA.	Mosburguer (Japón).
Ensaladas frescas.	Charolas de PLA.	McDonald's.
Agua carbonatada, jugos frescos, bebida lácteas.	Botellas de PLA.	Biota.
Frutas recién cortadas, frutas enteras, ensaladas, productos de panadería.	Bandejas rígidas y charolas de PLA.	Asda (detallista).
Galletas saladas y papas fritas.	Bolsas de PLA.	Pepsico.
Yogurt.	Vasos de PLA.	Danone.
Papas fritas congeladas.	Películas de PLA (bioflexibles).	McCain.
Frutas y verduras orgánicas.	Embalaje de PLA.	Mont Blanc Primeurs.
Pasta.	Embalaje de PLA.	Biorigin.
Hierbas.	Embalaje de PLA.	Asda (detallista).
Sándwich preparados y ensaladas de pasta.	Bandejas y envases de PLA.	Delhaize (detallista).
Pan.	Bolsas de papel con ventanas de PLA.	Delhaize (detallista).
Carne orgánica de aves.	Bolsas de papel con ventanas de PLA.	Delhaize (detallista).

Tabla 3. Continuación.

<b>Aplicación del envase</b>	<b>Biopolímero</b>	<b>Compañía que lo utiliza</b>
<b><i>A base de almidón</i></b>		
Chocolates de leche.	Bandejas a base de almidón.	Grupo de alimentos Cadbury Schweppes, Marks y Spencer.
Tomates orgánicos.	Envases a base de almidón.	Supermercados Iper (Italia).
<b><i>Celulosa</i></b>		
Kiwi.	Bio-bandejas envueltas de película de celulosa.	Wal-Mart.
Papas fritas.	Películas de celulosa metalizadas.	Boulder Canyon.
Pasta orgánica.	Envase a base de celulosa.	Birkel.
Dulces.	Películas de celulosa metalizadas.	Qualitystreet, Thornton.

### 1.2.3 Acetato de celulosa

La celulosa es un polisacárido lineal (poli- $\beta$ -1,4-D-glucopiranososa), que debido a su naturaleza, no toxicidad, biocompatibilidad y biodegradabilidad es utilizada para fabricar una serie de derivados con distintas aplicaciones (Li y Frey, 2010; Abou-Zeid, y col., 2011). Es el material polimérico renovable más importante de la naturaleza, una de las materias primas más antiguas de la industria química y un polímero altamente funcionalizado que se caracteriza por su alta hidrofiliidad y biocompatibilidad (Abou-Zeid, y col., 2011; Guozhi y col., 2014). La celulosa está constituida por unidades D-glucosa unidas entre sí por enlaces  $\beta$  (1,4)-glicosídicos; son las uniones glicosídicas las que se rompen con la adición de agua cuando la celulosa se somete a cualquier acción hidrolítica, tal como una hidrólisis ácida completa o parcial. La celulosa contiene tres grupos hidroxilos reactivos, uno primario en la posición C6 y dos secundarios en las posiciones C2 y C3 (Figura 4), los cuales son, en general, accesibles a las modificaciones típicas de grupos hidroxilos

primarios y secundarios. La celulosa tiene una alta energía de cohesión y es cristalina (Carreño y Murcia, 2005).

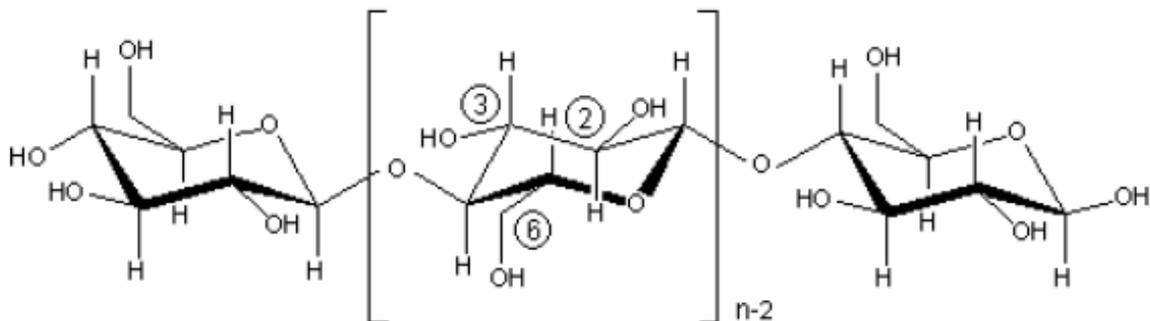


Figura 4. Estructura de la celulosa (Carreño y Murcia, 2005).

Los desperdicios de algodón y gran parte de la celulosa técnica de madera, se utilizan para la fabricación de materias plásticas derivadas de la celulosa (Guozhi y col., 2014). Se trata de procesos con reacciones polímero-análogas, es decir, de reacciones de transformaciones en que la depolimerización es pequeña, conservándose la naturaleza macromolecular del producto de partida. Las propiedades de estos derivados de la celulosa dependen mucho de la forma estructural en que se presenten en sus macromoléculas en el producto transformado. En disolución, los derivados de la celulosa han perdido su estructura cristalino-fibrilar, por interposición de disolvente en las cristalitas y por desplazamientos de las macromoléculas. Los acetatos de celulosa se obtienen tratando celulosa con una mezcla de ácido y anhídrido acético, en presencia de catalizadores como ácido sulfúrico, clorhídrico, fosfórico, cloruro de cinc, electrolitos que mediante la hidratación den compuestos de adición de la celulosa (Figura 5) (Carreño y Murcia, 2005).

La esterificación conduce al triacetato, que por su escasa solubilidad en disolventes como acetona, tiene pocas aplicaciones técnicas. Por hidrólisis parcial del triacetato se obtienen acetilcelulosas que contienen 2,2 – 2,7 grupos acetilos por molécula de glucosa y son solubles en acetona. Los acetatos de celulosa tienen gran importancia

## DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

técnica, ya que ningún otro derivado de la celulosa da tantos productos de alta calidad y diversidad de aplicaciones (Rodrigues y col., 2008). Tienen, además la ventaja de no ser inflamables.

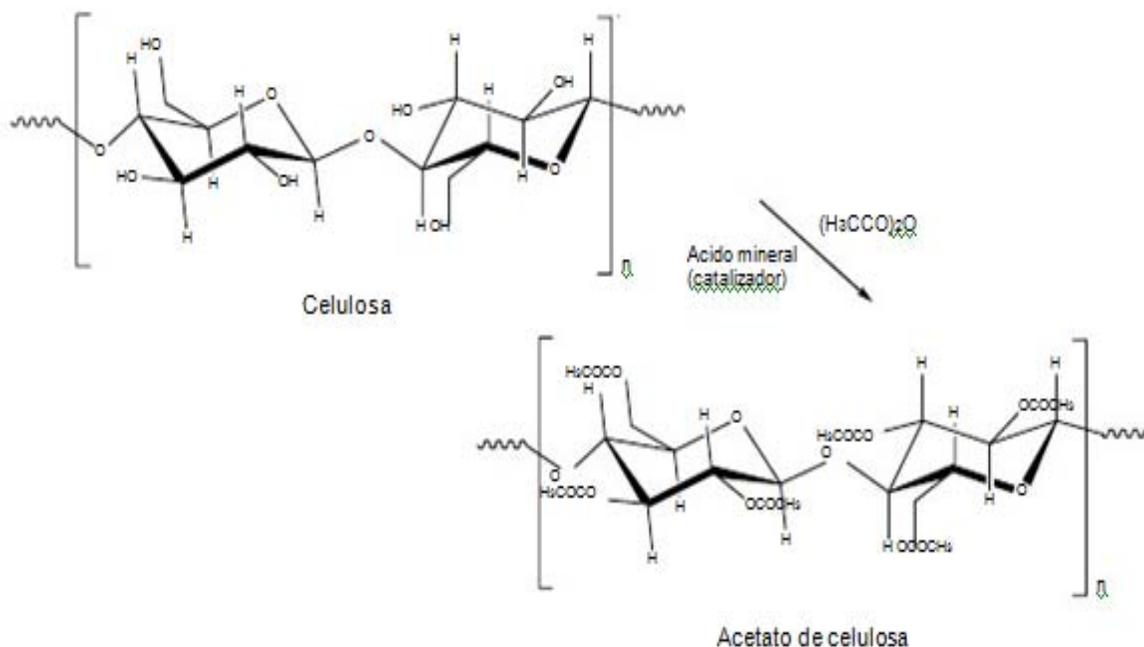


Figura 5. Reacción de acetilación de la celulosa (Carreño y Murcia, 2005).

En celulosa como en otros polisacáridos, el grado de modificación se expresa por el término DS, que engloba la suma de los grados de sustitución de los tres grupos hidroxilo presentes en la unidad de anhidroglucosa; por lo tanto, el valor máximo de DS que puede obtenerse es de 3,0 equivalente al 100% de modificación. La superficie de cada cadena de celulosa debe alcanzar un nivel de sustitución suficiente para dar un producto soluble (Guozhi y col., 2013). Esta capa se disuelve y la capa siguiente es accesible al medio de reacción, cada capa posterior se modifica de forma similar hasta que la reacción se completa. De este modelo se deduce que el control de la reacción es realmente difícil o casi imposible. Un polímero modificado de esta forma y que alcance un grado de modificación de  $\text{DS}=2,0$  puede contener segmentos de sustitución total ( $\text{DS}=3,0$ ), algunos con DS intermedios  $\text{DS}=1,0-2,0$  e

incluso otros sin modificación apreciable. Se puede afirmar, que salvo que la reacción alcance el 100%, el producto no es uniforme bajo dichas condiciones experimentales. La importancia comercial de una modificación no uniforme se ilustra en la obtención de acetato de celulosa, pues es un producto soluble en acetona en un intervalo de sustitución, alrededor de  $DS=2,2-2,7$  (Guozhi y col., 2013) (Tabla 4) es compatible con muchos plastificantes, haciendo posibles varias formulaciones en el moldeo de polvo (campo) y es un fibra de alto interés comercial. El grado de uniformidad de este producto tiene un efecto importante sobre las propiedades resultantes (Littlejohn y col., 2013).

Tabla 4. Solubilidad de acetatos de celulosa de diferentes grados de sustitución (Carreño y Murcia, 2005).

<b>Grado de sustitución</b>	<b>Disolventes</b>
0,6-0,9	Agua
1,2-1,8	2-metoxietanol
2,2-2,7	Acetona
2,8-3,0	Cloroformo

La derivación de la celulosa en sus ésteres orgánicos se realiza por una razón fundamental: la celulosa, producto a la elevada concentración de enlaces por puente de hidrógeno, es muy poco soluble en la mayoría de los disolventes comunes y, además, no puede ser transformada en fundido debido a que se descompone antes de que se alcance la fluencia. La conversión de la celulosa en sus ésteres, conduce a la obtención de materiales que pueden ser transformados mediante el equipamiento convencional utilizado para conformar termoplásticos (Wang y col., 2011; Pérez-Rodríguez y col., 2013).

Existen tres estrategias que permiten conseguir un AC termoplástico: 1) adición de plastificantes de bajo peso molecular, 2) formación de mezclas con otros polímeros y 3) modificación química o entrecruzamiento del esqueleto polisacárido (Abdel-Naby y Al-Ghambi, 2014).

### **a) Estructura y propiedades del acetato de celulosa**

Cuando la celulosa está completamente esterificada, cerca del 62% se calcula como ácido acético (los tres grupos hidroxilos reaccionan con ácido acético), así, las fuerzas enlazantes intercatenarias disminuyen aunque el material puede ser aún altamente cristalino. Esto mejora la solubilidad, mientras que la celulosa original es prácticamente insoluble en casi todos los disolventes, el triacetato de celulosa es soluble en unos cuantos disolventes especializados como el cloroformo.

La disminución de fuerzas intercatenarias también imparte termoplasticidad, así que el triacetato de celulosa puede ser formado y moldeado mediante el uso de calor y presión, mientras que la celulosa nativa no.

Sin embargo el triacetato no es fácil de disolver en algunos disolventes como la acetona; por tanto, es deseable remover algunos de los grupos acetato para romper la regularidad o cristalinidad de la estructura triacética (Littlejohn y col., 2013). Esta hidrólisis o maduración del triacetato a un acetato que contiene cerca del 52-56% calculado como ácido acético, mejora más aún la solubilidad y baja el punto de fusión permitiendo así moldear a más baja temperatura. La remoción de grupos acetatos regenera grupos OH; como estos son más sensibles al agua, el acetato de celulosa madurado tiene más alta absorción de humedad (Carreño y Murcia, 2005).

### **b) Fuentes de obtención**

El acetato de celulosa se prepara comúnmente a partir de celulosa natural, obtenida de fuentes maderables o del línter de algodón (Guozhi y col., 2014) ambos con un elevado contenido de  $\alpha$ -celulosa (igual o superior al 95% en peso) mediante una reacción de acetilación con anhídrido acético para formar hojuelas de acetato de las cuales se fabrican los productos (Pérez-Rodríguez y col., 2013). Otra técnica para producir acetato de celulosa implica el tratamiento de algodón con ácido acético, usando ácido sulfúrico como catalizador. En investigaciones se han utilizado una gran variedad de fuentes para la preparación de estos acetatos como celulosa microcristalina y materiales naturales como algodón puro sin tratar, fibras de nilo,

bagazo de caña de azúcar, salvado de maíz, trigo, tallos y venas de hojas de plátano (Archana y col., 2014). Debido a que la celulosa utilizada en la producción del acetato proviene de materiales naturales como los mencionados anteriormente, significa que viene de una fuente renovable y es biodegradable (Wang y col., 2011), éstas son cualidades importantes en la industria del envase actualmente (Buitrago, 2005 ).

### **c) Degradación de materiales poliméricos**

La degradación de polímeros se refiere a los procesos que conducen a una modificación de la estructura del polímero y de su peso molecular que, en general, disminuye. La degradación se puede desencadenar por acción de diversos agentes: luz (fotodegradación), calor (degradación térmica), agentes atmosféricos (degradación oxidativa), humedad (degradación hidrolítica), hongos y microorganismos (biodegradación).

Como consecuencia de la degradación se producen:

- 1) Cambios físicos: decoloración, pérdida de brillo superficial, formación de grietas, exudado de aditivos, superficies pegajosas, erosión superficial y pérdidas de propiedades como resistencia a la tracción y alargamiento. Se deben a procesos de escisión de cadena, aunque en ciertos casos se produce entrecruzamiento.
- 2) Cambios químicos: formación de grupos funcionales específicos para un tipo particular de polímero (Littlejohn y col., 2013).

La degradación del acetato de celulosa puede hacerse mediante mecanismos biológicos, químicos y fotoquímicos (Bruna y col., 2014) que se pueden llevar a cabo en suelos y ambientes marinos y, es adecuada para su utilización en composta.

De acuerdo a estudios, para acetatos de celulosa de grado de sustitución de valores no tan altos, se ha identificado una especie de hongos llamada *Aspergillus fumigatus*, mientras que, para acetatos con mayor grado de sustitución, se ha encontrado una especie de bacteria llamada *Cellvibrio fulvus* que crecen en estos materiales en

periodos cortos (10-15 días). Estas biodegradaciones ocurren, no solo en medios aerobios, sino anaerobios también (proceso más lento) (Carreño y Murcia, 2005).

#### **d) Propiedades físicas**

- Resistencia a la luz y la intemperie: los materiales celulósicos en general son bastantes resistentes a la luz, especialmente en uso normal; pero como todos los polímeros orgánicos sufren degradación bajo exposición prolongada a la intemperie.
- Buena resistencia a solventes como ácidos diluidos, alcoholes, grasas, aceites halógenos e hidrocarburos aromáticos.
- Brillo profundo.
- Alta transparencia.
- Sensación agradable al tacto.

#### **e) Aplicaciones**

Este derivado se aprovecha comúnmente en (Bendaound y Chalamet, 2014; Guozhi y col., 2014):

- Fibras textiles.
- Marcos de lentes.
- Herramientas.
- Medios fílmicos.
- Vendas.
- Productos de higiene personal.
- Telas adsorbentes.
- Papeles especiales: medios de filtros.

Los materiales obtenidos de celulosa, han sido utilizados por que ofrecen ventajas como: biocompatibilidad, propiedades de barrera, apariencia estética, no son tóxicos, no contaminan y tienen bajo costo (Imran y col., 2010).

### **f) Plastificantes**

Los plastificantes son materiales líquidos o sólidos que al mezclarlos con los polímeros posibilitan a bajas temperaturas lo que podría hacer el calor a mayores temperaturas, a base de atenuar las fuerzas de tracción entre las moléculas lineales y permitiendo que puedan moverse fácilmente unas con relación a otras. Se implementan como aditivos para incrementar la flexibilidad y plasticidad al polímero, y ocasionalmente son utilizados solo para facilitar el procesamiento del polímero (Ziani y col., 2008).

Las películas a base de acetato de celulosa suelen ser quebradizas y poco flexibles, por lo que requieren de la adición de plastificantes. Los plastificantes son compuestos de pequeño peso molecular que se añaden a las películas para mejorar su flexibilidad y propiedades mecánicas; la adición de plastificantes modifica la organización polimérica, disminuyendo las fuerzas de atracción intermoleculares, incrementando el volumen libre y favoreciendo la movilidad de las cadenas (López, 2012). Se considera que el efecto producido por los plastificantes es el de un lubricante que disminuye las restricciones de movimiento existentes entre las cadenas de macromoléculas. En consecuencia, la introducción de éstos en el seno de un polímero provoca la disminución de la viscosidad y el módulo elástico del fundido, disminuyendo la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), lo cual determina las propiedades mecánicas y químico-físicas que condicionan las posibilidades de aplicación del producto final (Pérez-Rodríguez y col., 2013).

El citrato de trietilo (TEC) es un plastificante compatible con el acetato de celulosa, uno de los más empleados para éste polímero (Bendaound y Chalamet, 2014) y es aceptado por la FDA para su uso en películas de plástico para envolver alimentos (Quintero y col., 2013) debido al bajo costo y a las facilidades de procesamiento que provee, la plastificación del acetato de celulosa con compuestos de bajo peso molecular como: ftalatos, glicerol o triacetino, constituye la vía más utilizada (Pérez-Rodríguez y col., 2013).

### **1.3 Interacciones envase-alimento**

Los materiales poliméricos no son totalmente inertes y producen interacciones con el alimento o la atmósfera que comprenden el transporte de gases, vapor de agua y otras moléculas de bajo peso molecular como componentes del aroma alimentario o residuos y aditivos del material de envase que pueden producir cambios químicos, nutricionales y sensoriales en el alimento envasado (Galotto y col., 2010).

Los procesos de transferencia de masa que se establecen en el sistema entorno/envase/alimento son los siguientes:

- 1) Permeación o transferencia de componentes volátiles (componentes del aroma, vapor de agua y gases) a través del polímero, del exterior al interior y viceversa, debido a una diferencia de concentraciones que crea un desequilibrio en el material de envase que provoca una transferencia de sustancias a nivel molecular entre el exterior y el interior.
- 2) Sorción o retención de componentes del alimento en las paredes del envase. Éste es un proceso de transferencia de masa del alimento al envase, provocando la pérdida de sustancias que contiene un producto, y que son esenciales para su conservación y para mantener su sabor, color y valor nutricional. Suelen ser sustancias volátiles formadas por moléculas orgánicas de muy bajo peso molecular, que aportan los aromas al producto.
- 3) Migración o liberación de componentes volátiles y no volátiles del material polimérico al alimento. Es la interacción plástico-producto envasado, definiéndose como la transferencia de masa de una fuente externa al alimento por un proceso submicroscópico.

Lo anterior puede ser visualizado en la Figura 6. Estos procesos de transferencia de masa se consideran aspectos negativos de los materiales plásticos porque pueden comprometer la calidad y seguridad del alimento envasado. Sin embargo, también es posible sacar provecho de los mismos en beneficio del producto envasado, haciendo

un aprovechamiento positivo de éstos mecanismos como base para el desarrollo de envases activos (López-de-Dicastillo, 2011), siendo éste el principio empleado para la elaboración de las películas antioxidantes de acetato de celulosa, en las que se requiere que el agente antioxidante (quercitina) incorporado intencionalmente, sea liberado hacia el alimento. Logrando de ésta forma que ocurra el fenómeno de migración, explicado anteriormente.

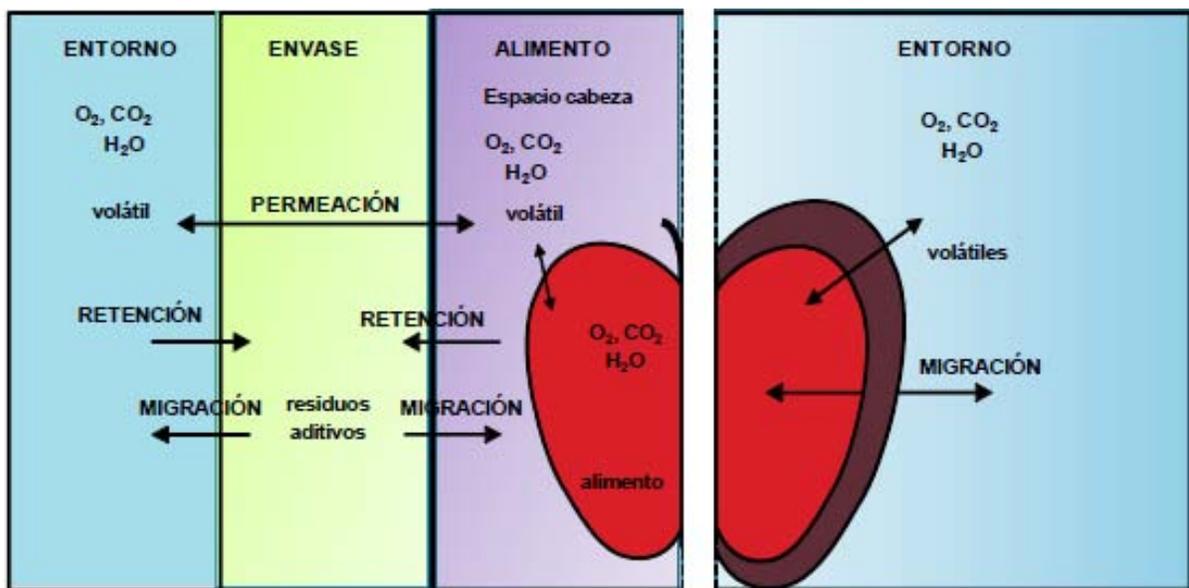


Figura 6. Procesos de interacción del envase activo, envase-producto-entorno. A la derecha un recubrimiento y a la izquierda un envase (López-de-Dicastillo, 2011).

#### 1.4 Envases activos

La demanda socioeconómica de higiene, seguridad y costo de materiales efectivos para el envasado, ha traído considerables desarrollos en el área del envase. Una de las innovaciones que está incrementando la atención, es el sistema de envasado activo y envase inteligente (Nand y col., 2013). Un envase activo se puede definir como aquel envase que interacciona con el alimento envasado o su atmósfera (Figura 6), alargando en el tiempo las características sensoriales o de seguridad del alimento, consiguiendo de esta forma aumentar la vida útil del mismo y constituyendo al mismo tiempo, una barrera con el medio circundante, protegiéndolo de agentes

externos alterantes (luz, agua, aire, microorganismos) (Davidovich-Pinhas y col., 2014). Mientras que un envase inteligente, es aquel que contiene un indicador que brinda información acerca del estado y calidad del alimento o del envase; los indicadores más comunes son de tiempo-temperatura, indicadores de frescura y de integridad del envase (Dobrucka y Cierpiszewski, 2014).

La condición de envase activo para alimentos, incluye el control de varios procesos, que pueden ser determinantes en la vida útil del producto envasado, como: procesos fisiológicos (respiración de frutas frescas y vegetales), procesos químicos (oxidación de lípidos y pigmentos naturales), procesos físicos (envejecimiento del pan, deshidratación, humidificación, pérdida de crocancia), aspectos biológicos (contaminación por microorganismos e infestación por insectos). Por lo tanto, con el uso de esta tecnología se pueden obtener alimentos de mayor calidad, más estables, seguros y con vida útil más prolongada (Andrade-Molina y col., 2013). Los sistemas de envasado activo presentan una serie de ventajas como son:

- Capacidad de respuesta del envase frente a los cambios que en él se producen.
- Realización de operaciones como calentamiento, enfriamiento, fermentación.
- Reducción del empleo de aditivos o conservantes, pudiendo incorporarse en el envase.
- Reducción de costos de envasado bajo técnicas de atmósfera modificada, ejerciendo un control de ésta en productos individuales (Caride y Meniño, 2010).

Se pueden distinguir principalmente tres formas básicas de actuación de un agente activo en un sistema de envasado:

- 1) El componente activo se localiza en el interior del envase o bien forma parte del material de envasado.

- 2) Utilización de sobres, bolsitas o etiquetas que contienen la sustancia activa. Esta posibilidad no precisa de cambios en el diseño del envase, pero impone una separación física, segura y estable que impida el contacto con el alimento.
- 3) Películas sintéticas y comestibles, que contienen el principio activo en su estructura (aditivos, agentes antimicrobianos, enzimas). Con ello se consigue que toda la superficie del componente activo entre en contacto con el producto y que el consumidor no encuentre ningún elemento extraño en el producto al adquirirlo (Caride y Meniño, 2010).

En términos generales los envases activos se pueden dividir en dos categorías:

- 1) **Absorbedores:** son aquellos que usan agentes capaces de eliminar los componentes indeseables del interior del envase, tales como: oxígeno, dióxido de carbono, etileno, vapor de agua y aromas indeseables (Dobrucka y Cierpiszewski, 2014).
- 2) **Emisores:** éste tipo de agente, agrega o emite compuestos químicos al alimento o en el espacio de cabeza del producto envasado, como dióxido de carbono, antioxidantes y/o preservantes (Dobrucka y Cierpiszewski, 2014).

Actualmente las principales técnicas de envasado activo se refieren a las sustancias que absorben oxígeno, etileno, humedad, dióxido de carbono, agentes antimicrobianos, antioxidantes y sabor (Restuccia y col., 2010). Algunos ejemplos de éstos se mencionan más adelante en las Tablas 5, 6 y 7.

### **1.5 Envases activos con actividad antioxidante**

Los envases activos con propiedades antioxidantes han recibido especial atención ya que son una de las alternativas más prometedoras a los envases tradicionales, en la cual los antioxidantes se han incorporado en un material de envasado para reducir la oxidación en el producto, una de las principales causas de deterioro de los alimentos grasos una vez envasados (López-de-Dicastillo y col., 2012); generando rancidez,

## DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

---

deterioro enzimático, oxidación de vitaminas y cambios en el aroma, o alteración microbiológica por microorganismos aerobios (Schaich y col., 2013).

Tabla 5. Aplicación de tecnologías de envasado activo (Restuccia y col., 2010).

Tipo de aplicación	Alimentos en los que se aplica
Secuestradores de oxígeno.	Café molido, té, frutos secos tostados, papas fritas, chocolate, bebidas en polvo, tortillas, pizza, pasta fresca refrigerada, tartas de fruta, pasteles, galletas, queso, pescado.
Absorbedores de dióxido de carbono.	Café molido.
Emisores de dióxido de carbono.	Carne, pescado.
Absorbedores de humedad.	Productos secos deshidratados, carne, pescado, carne de aves.
Emisores de etanol.	Pan, pasteles.
Películas con liberación de antimicrobianos.	Albaricoques secos.
Películas con liberación de antioxidantes.	Cereales.
Películas absorbedoras de sabor.	Jugo de naranja.
Películas con liberación de sabor.	Café molido.
Películas contenedoras de color.	Surimi.
Películas antiempañamiento.	Algunas frutas y vegetales frescos empacados.

Con respecto a esto, se han desarrollado estudios (Soto y col., 2011; López, 2012 y Gómez y col., 2012) de la liberación de antioxidantes añadidos intencionalmente en las películas de envase para alimentos para mejorar la funcionalidad de los mismos, obteniendo condiciones favorables para la inhibición de la oxidación lipídica. La oxidación de lípidos consiste en una serie de reacciones químicas y bioquímicas, que son diferentes dependiendo del tipo y concentraciones de las especies de moléculas en los alimentos, mediante la acumulación de radicales libres y especies reactivas de

## DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

oxígeno, que participan en dañar el tejido, el deterioro y la oxidación de productos (Medina-Meza y col., 2014).

Tabla 6. Ejemplos de materiales activos comerciales (Caride y Meniño, 2010).

<b>Tipo de envase activo</b>	<b>Sustancia activa</b>	<b>Empresa comercial</b>
Absorbedores de oxígeno.	Basado en hierro (sachets y cintas). Basado en hierro (sachets). Ascorbato/Sales metálicas (tapas).	Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd (Japón). Top pan Printing Co., Ltd., (Japón). W.R. Grace and Co. (EE.UU.). Cryovac Sealed Air Co. (EE.UU.).
Absorbedores de Etileno.	Carbón activado. Permanganato de potasio.	Kuraray/Nipón (Japón). Greener (Japón).
Emisor de etanol.	Etanol-micro-encapsulado.	Freund (Japón). Nippon Kayacu (Japón). Mitsubishi.
Absorbedores de humedad.	Encapsulación de polivinilalcohol. Silica gel.	Grace Chemical (Davison). Capitol Specialty Plastics.
Liberación de antimicrobianos.	Sorbatos. Benzoatos. Zeolitas. Bacteriocinas.	Tsubishi Gas Chemical (Japón). Varios de Japón.
Liberación de antioxidantes.	BHA/BHT. TBHQ. Vitamina C y E.	Roche.
Absorbedores de sabor/olor.	Carbón activado. Bicarbonato de sodio.	Arm & Hammer Cabot.
Estabilizadores químicos.	Tocoferoles y vitamina E	Roche.

Los materiales activos para controlar la oxidación en alimentos envasados por la presencia de oxígeno, tienen como finalidad inhibir la oxidación de lípidos, empleando un agente antioxidante como secuestrador de radicales libres a medida

## DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

que éste es liberado, para inhibir el deterioro de los alimentos envasados. Aunque los alimentos que son sensibles al oxígeno pueden ser envasados convenientemente con tecnologías que limitan la presencia de este gas.

Tabla 7. Ejemplos de envases activos actualmente conocidos (Restuccia y col., 2010).

<b>Tipo de sistema de envasado activo</b>	<b>Sustancias utilizadas</b>
Secuestradores de oxígeno.	Sistemas enzimáticos (glucosa oxidasa-glucosa, alcohol oxidasa-vapor de etanol). Sistemas químicos: oxidación del ácido ascórbico, sulfuro de hierro, carbonato ferroso, conversión catalítica de oxígeno por catalizador de platino.
Absorbedores y emisores de dióxido de carbono.	Hierro, polvo de hidróxido de calcio, carbonato ferroso.
Absorbedores de humedad.	Silica gel, propilenglicol, polivinil alcohol.
Absorbedores de etileno.	Silica gel-permanganato de potasio, polvo de dióxido de silicón, zeolita, ozono, tierras diatomeas.
Emisores de etanol.	Etanol encapsulado.
Liberadores de antimicrobianos.	Sorbatos, benzoatos, propionatos, etanol, ozono, peróxido, dióxido de azufre, antibióticos, zeolita de plata, sales cuaternarias de amonio.
Liberadores de antioxidantes.	BHA, BHT, TBHQ, ácido ascórbico, tocoferol.
Absorbedores de sabor.	Bicarbonato de sodio, carbón activado.
Liberadores de sabor.	Sabores grado alimenticio.
Contenedores de color.	Colorantes grado alimenticio.
Anti-empañamiento y anti-adheribles.	Polietileno de alta densidad orientado, vinyl orientación biaxial.

Como ejemplo de ello, se tiene el vacío o el envasado en atmósfera modificada combinado con materiales de alta barrera al oxígeno, no está siempre completamente y eficazmente eliminado, ya sea debido a una presencia residual en

el momento del envasado o porque se impregna desde el exterior a través de la pared del envase (Gómez-Estaca y col., 2014).

Así como el oxígeno, especies reactivas tales como radicales libres, se generan en los alimentos o en la atmósfera circundante por diferentes mecanismos, los cuales pueden participar en reacciones de oxidación en los alimentos; y como consecuencia, se tiende a disminuir la aceptabilidad por parte de los consumidores (Medina-Meza y col., 2014).

### **1.5.1 Antioxidantes naturales**

Los antioxidantes son compuestos, los cuales pueden inhibir o retardar la oxidación de otras moléculas inhibiendo la iniciación y/o propagación de las reacciones en cadena de los radicales libres. Los antioxidantes se dividen en dos categorías principalmente: sintéticos y naturales. En general los antioxidantes sintéticos son compuestos de estructuras fenólicas con varios grados de sustitución alquímica, mientras que los naturales pueden ser: compuestos fenólicos (tocoferoles, flavonoides y ácidos fenólicos), compuestos nitrogenados (alcaloides, derivados de la clorofila, aminoácidos y aminas) o carotenoides así como el ácido ascórbico. Los antioxidantes sintéticos como el BHA y BHT (Butil-hidroxianisol y Butil-hidroxitolueno) han sido utilizados como antioxidantes desde principios del siglo pasado (Muñoz y Gutiérrez, 2010).

Los antioxidantes también son aditivos comúnmente usados en la industria de polímeros para prevenir la degradación térmica de polímeros durante su proceso. Tradicionalmente habían sido utilizados los antioxidantes sintéticos como polifenol, organofosfato y compuestos de tioéster; sin embargo, la potencial toxicidad derivada de su migración hacia el alimento, cuestionó su aplicación. Debido a ello, los antioxidantes aditivos para alimentos como BHT Y BHA han sido adicionados a las poliolefinas (Gómez-Estaca y col., 2014).

## DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

---

Hoy en día, existe la tendencia a reducir el uso de aditivos sintéticos en la industria de alimentos, incluyendo el área de envases, se ha centrado en el interés por la sustitución de antioxidantes naturales, tales como: extractos de plantas (particularmente el tocoferol), y aceites esenciales de hierbas como el romero, orégano y el timol (Tabla 8); debido a que la capacidad de actuar como antioxidante se ha demostrado en laboratorio y mencionado en la literatura; estos son potentes antioxidantes al poseer compuestos fenólicos (López-de-Dicastillo y col., 2012; Muñoz y Gutiérrez, 2010).

Tabla 8. Uso de antioxidantes naturales en envases activos (Castro, 2013).

Antioxidante	Matriz polimérica	Aplicación
$\alpha$ -tocoferol.	PEBD	Simulante graso, vino, agua, jugo de naranja, leche, harina de avena, leche entera en polvo, filetes de atún, salmón.
	PEAD	Leche entera en polvo.
	PP	Simulante graso, vino, agua, jugo de naranja, leche, mayonesa.
	PET	Carne cocida.
	EVOH	Leche entera en polvo.
	EVA	Simulante graso.
	PLA	Aceite de soya.
Ácido carnisínico, carnosol.	PEBD	Carne de pollo.
	PP	Filetes de ternera.
Extractos de romero y orégano.	Películas de quitosano	Carne de cordero.
Ácido ascórbico y L-tirosina.	Acetato de celulosa	Agua destilada.

## DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

Tabla 8. Continuación.

Antioxidante	Matriz polimérica	Aplicación
Astaxantina (crustáceos y salmónidos).	PEBD	Simulante graso.
Carvacol.	PEBD	Simulante acuoso y graso.
	PEBLD	Hamburguesa de vacuno.
Extractos de canela, clavo, jengibre y tomillo.	Películas de base celulósica.	Aceite vegetal.
Extracto de cáscara de cebada.	PEBD	Salmón, bacalao y otros pescados.
Extractos de frutas cítricas.  Flavonoides: catequinas.	PET	Carne cocida.
	PET	Simulante acuoso y graso.
	EVOH	Simulantes acuoso y graso, sardinas en salmuera.
	PLA	Simulantes acuoso y graso, soya.
	Otros polímeros biodegradables: en base celulósica, polivinil alcohol, almidón.	Aceite vegetal, simulante acuoso y graso, carne roja.
Quercitina.	PEBDL EVOH	Aceite de coco. Simulantes acuoso y graso, cacahuates fritos, sardinas en salmuera.

### 1.5.2 Compuestos fenólicos

Los compuestos polifenólicos constituyen a un grupo amplio de sustancias que son consideradas metabolitos secundarios de las plantas, con diferentes estructuras químicas y actividad, englobando más de 8000 compuestos distintos. Los polifenoles son compuestos que poseen anillos aromáticos con sustituyentes hidroxilo en su

estructura, y se clasifican de acuerdo a su estructura química básica, que se muestra en la Figura 7 (González, 2007).

La mayoría de compuestos fenólicos procedentes de plantas poseen anillos aromáticos con sustituyentes hidroxilos, estructura química adecuada para ejercer su acción antioxidante (donador de hidrógeno o electrones, o atrapador de radicales libres) frente a los fenómenos de oxidación de lípidos y proteínas (Armenteros y col., 2012).

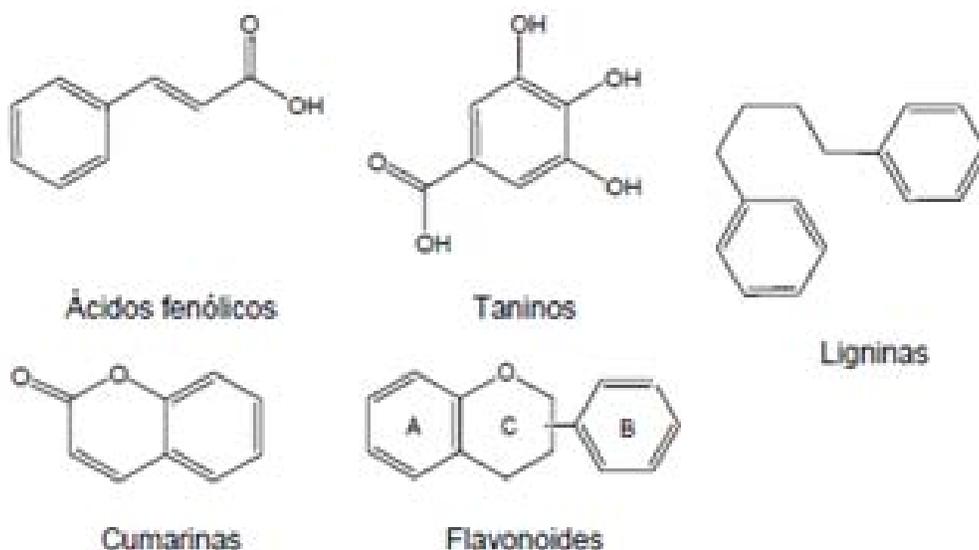


Figura 7. Clasificación general de los polifenoles (González, 2007).

Dentro de este grupo, los flavonoides constituyen un grupo de sustancias naturales polifenólicas que se encuentran presentes de forma natural en diferentes flores, frutas, verduras, semillas y bebidas derivadas como el té y el vino tinto, y son los responsables de su color característico (Prieto y Morales, 2013); y han recibido especial atención como potenciales antioxidantes en sistemas lipídicos alimentarios.

La actividad que poseen de capturar radicales libres se ha atribuido a la presencia de grupos hidroxilo en el anillo B, así como la presencia de un doble enlace conjugado con un grupo 4-oxo en el anillo C en las posiciones 2,3, mientras que los sitios de unión de metales son los 3 o 5 hidroxilo y los grupos 4-oxo o los grupos hidroxilo en el

anillo B, Figura 8 (Armenteros y col., 2012).

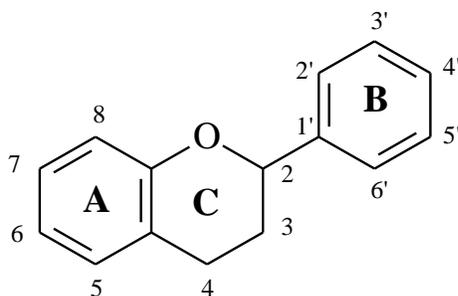


Figura 8. Estructura básica de los flavonoides (Escamilla y col., 2009).

La palabra flavonoide se usa para hacer referencia a un conjunto de compuestos de bajo peso molecular que comparten un esqueleto  $C_6-C_3-C_6$ . Dependiendo de la posición del enlace del anillo fenil al benzopirano se lleva a cabo la clasificación (Figura 9). El primer grupo denominado flavonoides menores es una excepción debido a que contiene una cadena de tres átomos de carbono uniendo a dos anillos fenilo (González, 2007).

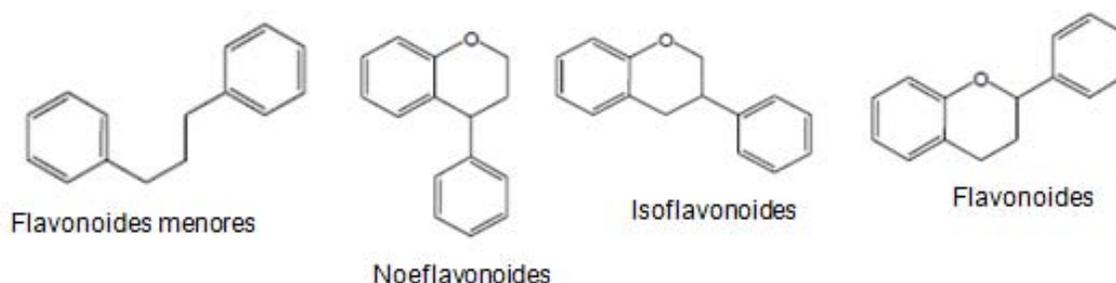


Figura 9. Clasificación de los flavonoides (González, 2007).

Su actividad antioxidante depende del número y de la posición de los grupos hidroxilos y su conjugación. Algunos investigadores indican que ésta propiedad también está relacionada con una geometría plana, ya que ésta permite una deslocalización mayor de los electrones a través de los anillos (Muedas y col., 2008). Se han identificado más de 5000 variedades de flavonoides que se agrupan en

flavonas, flavonoles, antocianinas, flavanoles, flavanonas e isoflavonas. De todos estos compuestos, la quercitina es el más abundante, representando el 60-75% del total de los flavonoles (Prieto y Morales, 2013).

La quercitina (3, 3', 4', 5, 7-tetrahidroxiflavonol) es uno de los flavonoides más comunes presentes en la naturaleza, en formas glicosiladas en plantas como la cebolla, las alcaparras y el té, que ha atraído la atención de muchos investigadores por sus propiedades biológicas y farmacéuticas. Es un flavonoide del tipo flavonol que contiene cinco grupos hidroxilo en posiciones 3, 3', 4', 5, 7, y un grupo carbonilo en cuarta posición (Ravichandran y col., 2014). La quercitina se puede obtener de las plantas a través de extracción de los glicósidos seguido de hidrólisis para liberar la aglicona y posteriormente una purificación (Shibata y col., 2013); tiene múltiples efectos biológicos incluyendo alta actividad antioxidante. La actividad antioxidante es debida a su capacidad de secuestrar radicales libres, donando átomos de hidrógeno o electrones, o la quelación de cationes de metal como resultado de su estructura química (Figura 10) (López-de-Dicastillo y col., 2010).

Aunque la quercitina se utiliza como ingrediente en suplementos, bebidas y alimentos, no se ha utilizado como un componente de los materiales poliméricos (Shibata y col., 2013); por lo que junto con su carácter antioxidante, este flavonoide es adecuado para la incorporación en las películas de acetato de celulosa porque no es volátil, lo que asegura su actividad antioxidante después del proceso de elaboración de las películas (disolución-evaporación).

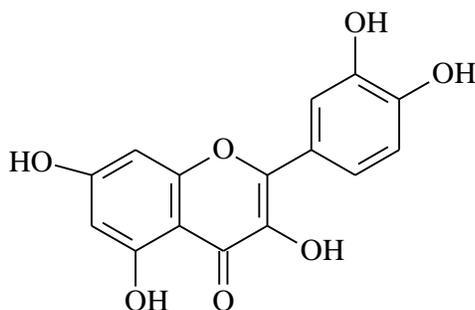


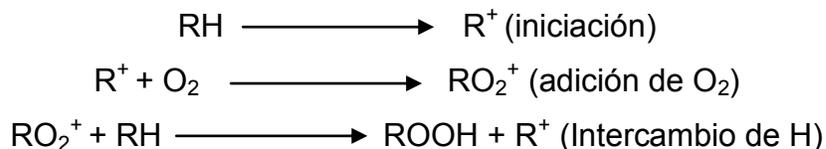
Figura 10. Estructura química de la quercitina, 3, 3', 4', 5, 7. Tetrahidroxiflavonol (Shibata y col., 2013).

### 1.5.3 Actividad antioxidante

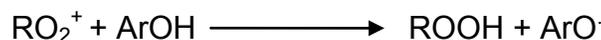
Para entender el concepto de actividad antioxidante es necesario hacer referencia a las especies reactivas de oxígeno y a los antioxidantes: una especie reactiva de oxígeno es cualquier átomo o molécula con electrones desapareados, y por lo tanto, es una especie inestable. Entre estos se pueden mencionar a los radicales, (ión superóxido,  $O_2^-$ ; radical hidroxilo,  $\cdot OH$ ; alcoxilo,  $RO\cdot$ ; peroxilo,  $ROO\cdot$ ; y óxido de nitrógeno,  $NO\cdot$ ) y a los no radicales (peróxido de hidrógeno,  $H_2O_2$ ; dióxido de oxígeno,  $\cdot O_2$  y peroxinitrito,  $ONOO^-$ ). Estas especies reactivas pueden ser generadas de forma endógena (metabolismo de la respiración, células fagocitarias, autooxidación de compuestos de carbono y la activación catalítica de algunas enzimas), y exógena (radiación, luz solar, tabaco, ozono, drogas, contaminantes y aditivos en alimentos).

Por otra parte un antioxidante es una sustancia que tiene la capacidad para disminuir la presencia de las especies reactivas de oxígeno, que producen diversas acciones sobre el metabolismo que pueden ser el origen del daño celular. Para comprender la forma en que actúa un antioxidante, frente a un radical libre es necesario conocer los dos tipos de mecanismos por los que puede actuar. A continuación, estos mecanismos se ejemplifican para antioxidantes fenólicos (en donde el término  $ArOH$  se refiere a un compuesto que contiene al menos un grupo hidroxilo unido a un anillo aromático) (González, 2007).

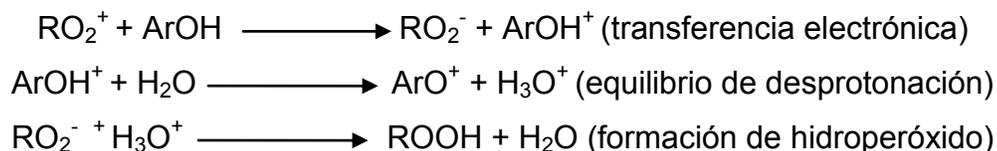
El primer mecanismo implica la transferencia de un átomo de hidrógeno y se ilustra mediante la peroxidación lipídica en las siguientes reacciones (Schaich y col., 2013):



Una vez que se genera el radical  $R\cdot$ , las reacciones 2 y 3 forman una reacción en cadena que da origen a la formación de hidroperóxido lipídico (ROOH), dando lugar a la oxidación y rancidez de las grasas la reacción 2 es mucho más rápida ( $10^9 M^{-1} s^{-1}$ ) que la 3 ( $10^1 M^{-1} s^{-1}$ ). El papel del antioxidante ArOH es interrumpir la reacción en cadena de acuerdo a la reacción siguiente:



Para que ArOH $\cdot$  sea efectivo, debe ser estable y reaccionar lentamente con el sustrato pero rápidamente con  $RO_2^+$ . Es importante que la energía necesaria para quitar ese átomo de hidrógeno sea mínima para que se transfiera fácilmente hacia el radical libre. Otro mecanismo por el cual un antioxidante fenólico puede estabilizar un radical libre es por transferencia electrónica, donde se forma primero un radical catión seguido de una rápida formación reversible en solución (Dimitric y col., 2011):



Este mecanismo se aplica cuando el compuesto objeto de estudio es altamente sensible al disolvente utilizado. Cabe mencionar que la actividad antioxidante puede ser evaluada tanto experimental como teóricamente. Cada uno de los métodos que se enfoca en la evaluación de esta propiedad ofrece diferente confiabilidad de resultados. Si bien, las determinaciones hechas mediante métodos experimentales muestran un grado de interacción entre el radical libre y el antioxidante mediante un valor, los métodos teóricos pueden proporcionar los factores estructurales que provocan ese grado de interacción. Dentro de las herramientas teóricas más importantes se tienen a los métodos basados en la física cuántica, ya que, los resultados obtenidos son sumamente confiables y permiten disminuir el costo y número de ensayos experimentales (González, 2007).

### 1.5.4 Métodos para evaluar la actividad antioxidante de compuestos bio-activos

Los métodos para evaluar *in vitro* e *in vivo* la actividad antioxidante de compuestos bioactivos se clasifican de acuerdo al mecanismo mediante el cual actúan en: ensayos basados en la transferencia de hidrógeno y transferencia de electrones (Tabla 9). La mayoría de los métodos basados en transferencia de hidrógeno presentan reacciones donde el antioxidante y el sustrato compiten por el radical libre (inhibición de la autooxidación de las lipoproteínas de baja densidad). Mientras que, los métodos que comprenden la transferencia de electrones se basan en la capacidad de un antioxidante para reducir a un oxidante, lo cual origina un cambio de color cuando el oxidante es reducido. Así, el grado en el cambio de color se correlaciona con la capacidad antioxidante de la muestra (Gómez-Estaca y col., 2014).

Tabla 9. Clasificación de los métodos para evaluar la actividad antioxidante de acuerdo a su mecanismo de acción (González, 2007).

Mecanismo	Método
Transferencia de hidrógeno.	a. TRAP (Técnica del potencial antioxidante total). b. ORAC (Capacidad para absorber radicales de oxígeno). c. Inhibición de la oxidación de las LDL (lipoproteínas de baja densidad).
Transferencia electrónica.	a. TAR (Reactividad Antioxidante Total). b. Método ABTS (Ácido 2,2´azinobis (3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico)). c. TAA (Actividad Antioxidante Total).

En la Tabla 10 se hace referencia a los métodos empleados para determinar actividad antioxidante en envases activos. Para determinar la actividad antioxidante de las películas de acetato de celulosa, el método más común es de neutralización del radical libre 2,2-difenil-1-picrilhidracil (DPPH), como lo indica la Tabla 10.

## DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

---

El radical DPPH es estable y con éste se mide la capacidad de secuestro de cualquier compuesto con actividad antioxidante (Muedas, 2008).

Tabla 10. Métodos para la estimación de la actividad antioxidante en sistemas de envasado activo (Gómez-Estaca y col., 2014).

Aplicación	Método usado
Envases para pescado congelado.	PV, CD, TH, FFA, TBARS, AV.
Envases para carne fresca.	MetMb, PV, aldehídos.
Películas plásticas para romero.	ORAC.
Películas antioxidantes de PLA.	ABTS y DPPH.
Películas antioxidantes de acetato de celulosa.	ABTS y DPPH.
Películas antioxidantes de EVOH.	ABTS y DPPH.
Películas antioxidantes de gelatina.	Actividad quelatina metálica.
Películas plásticas para romero.	Actividad de captación de radicales.
Valores de Peróxido (PV), Dienos Conjugados (CD), Hidroperóxidos Trieno conjugados (TH), Ácidos Grasos Libres (FFA), Índice de Ácido Tiobarbitúrico (TBARS), Valor de p-anisidina (AV), Metamioglobina (MetMb), Capacidad para Absorber Radicales de Oxígeno (ORAC).	

## CAPÍTULO II. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN EXPERIMENTAL

### 2.1 Objetivo general y objetivos particulares

#### a) Objetivo general

Desarrollar películas con actividad antioxidante a base de acetato de celulosa, incorporando quercitina mediante el método disolución-evaporación, estableciendo las cinéticas de liberación y propiedades físicas para su empleo en la conservación de alimentos, probando en un simulante alimenticio.

#### b) Objetivo particular 1

Establecer las condiciones de elaboración de las películas activas con base acetato de celulosa-quercitina mediante el método de disolución-evaporación, que permitan la obtención de películas continuas estables con potencial antioxidante.

#### c) Objetivo particular 2

Determinar las condiciones de estabilidad termodinámica a las películas de acetato de celulosa-quercitina mediante el análisis del comportamiento térmico de flujo de calor.

#### d) Objetivo particular 3

Determinar el efecto de la concentración de plastificante sobre las propiedades físicas (ópticas y mecánicas) de las películas activas de acetato de celulosa-quercitina.

#### e) **Objetivo particular 4**

Obtener las cinéticas de liberación de la quercitina y su actividad antioxidante a partir de simulantes alimentarios en contacto con las películas activas de acetato de celulosa-quercitina.

### **2.2 Hipótesis**

La inclusión de la quercitina a una matriz polimérica de acetato de celulosa permitirá impartir actividad antioxidante a las películas desarrolladas elaboradas con el método disolución-evaporación; logrando una liberación de la quercitina (como agente antioxidante) mediante ensayos de migración a través del tiempo en un simulante alimenticio.

### **2.3 Selección y justificación de variables**

El citrato de trietilo como aditivo plastificante en las películas de acetato de celulosa genera cambios en sus propiedades al modificar la estructura de las cadenas poliméricas, por lo cual es necesario el estudio de las propiedades mecánicas (módulo de elasticidad, fuerza de tensión y elongación a la ruptura) y el análisis térmico para comprobar la modificación térmica en el material con respecto a la concentración aplicada del plastificante.

Por otra parte al incorporarle la quercitina como agente antioxidante, se debe realizar un estudio sobre su liberación para comprobar su actividad antioxidante, así como el efecto que ésta tiene sobre las propiedades físicas del polímero (color, opacidad).

En la Tabla 11 se muestran las variables a estudiar, así como sus métodos de medición.

## DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

Tabla 11. Especificación de variables y métodos de medición para las películas de acetato de celulosa.

Factor de variación	Niveles de variación	Variable dependiente	Método de medición
Concentración de antioxidante (quercitina).	0% 1%	Propiedades Mecánicas: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Módulo de elasticidad (N/mm<sup>2</sup>).</li> <li>• Fuerza de tensión (N/mm<sup>2</sup>).</li> <li>• Elongación a la ruptura (%).</li> </ul>	Máquina de Ensayo Universal Zwick RoellW BDO-FB 0.5TH.
Concentración de plastificante (citrato de trietilo).	0% 5% 10%	Análisis térmico (DSC): <ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura de transición vítrea (Tg).</li> <li>• Temperatura de fusión (Tm).</li> <li>• Entalpía de fusión(ΔH<sub>f</sub>).</li> <li>• Porcentaje de cristalinidad (Xc).</li> </ul>	Calorimetría diferencial de barrido, equipo Mettler Toledo® modelo DSC 822e.
		Propiedades ópticas: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Color</li> <li>• Opacidad</li> </ul>	Colorímetro Konica Minolta modelo CR-410. Espectrofotómetro-UV Spectrquant® Pharo 300M.
		Actividad antioxidante.	Método de radicales libres DPPH.
		Migración	Resolución GMC 32/10, MERCOSUR.

### 2.4 Materiales y métodos

#### 2.4.1 Elaboración de las películas

Las películas activas fueron elaboradas a partir de una solución al 5% en peso de acetato de celulosa (*Aldrich Chemistry*, PM ≈30,000 g/mol con grado de acetilación:

## DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

---

39,8% p/p), 1% en peso de quercitina (dihidrato 98%) y un contenido variable del plastificante citrato de trietilo (SAFCTM >99%, densidad de 1,14 g/mL), 0, 5 y 10% (p/v), empleando como disolvente acetona (grado reactivo). Posteriormente, 50 mL de la disolución se vertió en una placa petri de 19 cm de diámetro, la cual fue introducida dentro de una estufa a 40 °C durante 2 horas para evaporar completamente el disolvente (Sepúlveda, 2012). Las películas fueron extraídas de las placas y almacenadas en bolsas de polietileno a 25 °C (Figura 11).

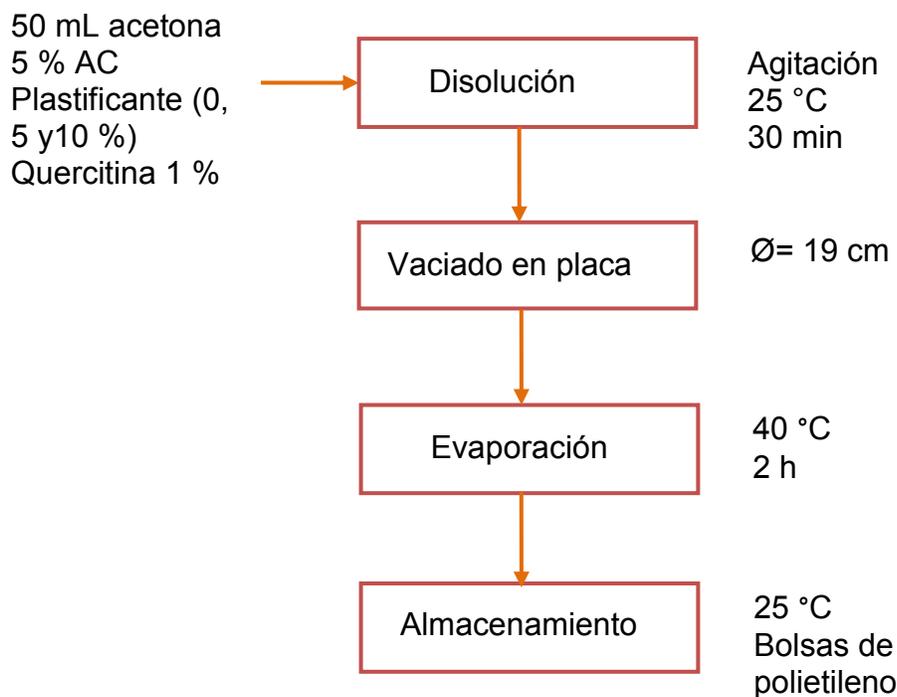


Figura 11. Diagrama de proceso para la elaboración de las películas de acetato de celulosa.

Se realizaron 6 formulaciones distintas (Tabla 12), variando el contenido de plastificante y quercitina, de cada formulación se realizaron 10 replicas.

Tabla 12. Diferentes formulaciones para la elaboración de las películas activas de acetato de celulosa.

Componente	Combinaciones obtenidas
Acetato de celulosa (AC).	1) AC.
Citrato de trietilo (TEC) 5 y 10%.	2) AC TEC 5%. 3) AC TEC 10%.
Quercitina (Q) 0 y 1%.	4) AC Q 1%. 5) AC TEC 5% Q 1%. 6) AC TEC 10% Q 1%.

### 2.4.3 Caracterización térmica

El análisis térmico se llevó a cabo por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido, en el equipo *Mettler Toledo*<sup>®</sup> modelo DSC 822e, para lo cual se pesaron aproximadamente 10 mg de muestra en una balanza analítica *Mettler Toledo*<sup>®</sup> modelo CG 135, la cual se depositó dentro de una cápsula de aluminio con capacidad de 40  $\mu$ L, sellada con una tapa del mismo material.

Cada una de las muestras de las películas de acetato de celulosa se sometieron a un barrido térmico entre 25 °C hasta 250 °C completo (calentamiento-enfriamiento-calentamiento) a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera inerte de nitrógeno gaseoso. El objetivo de este análisis fue orientado a evaluar las principales propiedades térmicas de las películas obtenidas: temperatura de transición vítrea y de fusión, entalpía de fusión y porcentaje de cristalinidad (Ecuación 1). La información reportada correspondió a la obtenida desde el termograma asociado al segundo calentamiento.

$$X_c = \left( \frac{\Delta H_{fac}}{\Delta H_f} \right) * 100 \quad (1)$$

Donde:

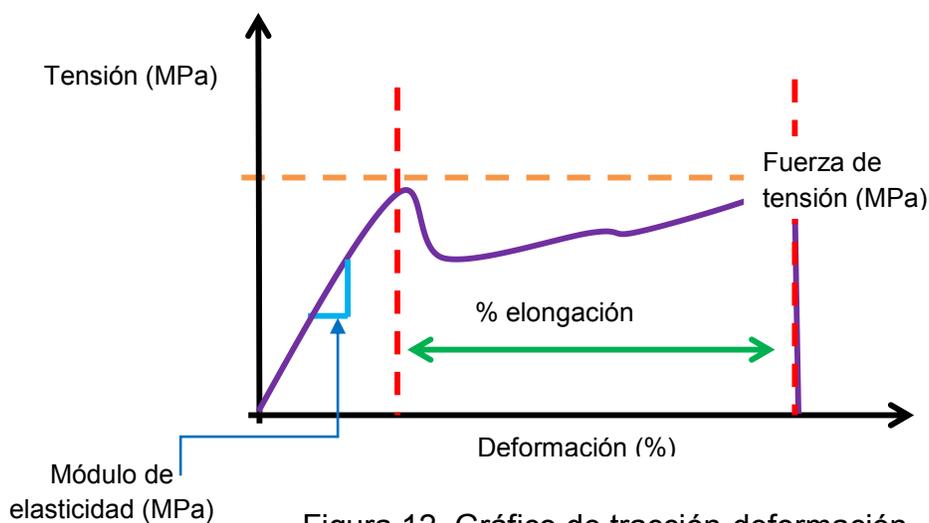
$X_c$ : porcentaje de fracción cristalina.

$\Delta H_{fac}$ : entalpía de fusión de la muestra de la película (J/g)

$\Delta H_f$ : entalpía de fusión del acetato totalmente cristalino (55,8 J/g).

## 2.4.2 Caracterización mecánica

La caracterización mecánica de las películas de acetato de celulosa se llevó a cabo mediante un ensayo de tracción-deformación en la Máquina de Ensayo Universal *Zwick Roell* BDO-FB 0.5TH, de acuerdo con la norma ASTM D882 (1991). Para este análisis se cortaron 10 muestras (2,5 x 21 cm) por película de acetato de celulosa. La fuerza de tensión, el porcentaje de elongación y el módulo de elasticidad se obtuvieron de forma automática mediante el software *TestExpert v1102 Standard*. La Figura 12 representa como se obtuvieron los diferentes parámetros, cuando la muestra es sometida a un esfuerzo de tensión.



Debido a la naturaleza de las muestras que se analizaron, éstas fueron ambientadas previamente a una humedad relativa de 50 % y una temperatura de 27 ° C durante 48 horas.

#### 2.4.4 Caracterización física

##### a) Colorimetría

La evaluación de color de las muestras de las películas de acetato de celulosa se determinó mediante un colorímetro *Konica Minolta* modelo CR-410. Para el análisis se tomaron 10 mediciones por cada muestra de película, obteniendo de esta forma los parámetros del espacio de color CIELAB ( $L^*$  =claridad,  $a^*$ = rojo-verde,  $b^*$ =amarillo-azul), (Sepúlveda, 2012). La diferencia de color ( $\Delta E$ ), fue calculada utilizando como referencia la película de acetato de celulosa sin aditivos, mediante la Ecuación 2.

$$\Delta E = \sqrt{(L^*_p - L^*)^2 + (a^*_p - a^*)^2 + (b^*_p - b^*)^2} \quad (2)$$

Donde:

$a^*_p$ : valor de parámetro  $a^*$  de acetato de celulosa.

$b^*_p$ : valor de parámetro  $b^*$  de acetato de celulosa.

$L^*$ : valor de parámetro  $L^*$  de la muestra.

$a^*$ : valor de parámetro  $a^*$  de la muestra.

$b^*$ : valor de parámetro  $b^*$  de la muestra.

### b) Índice de opacidad

Las medidas de absorbancia se han reportado como un método sencillo para determinar índice de opacidad en las películas de plástico y nanocompuestos (Rodríguez y col., 2012). El índice de opacidad de las películas de acetato de celulosa, se determinó en un espectrofotómetro-UV *Spectrquant® Pharo* 300M. Se tomó una muestra de 3 cm<sup>2</sup> por película y se colocó en el compartimiento del espectrofotómetro para determinar el valor de la absorbancia a 600 nm. El índice de opacidad se determinó como el cociente de la absorbancia dividido por el valor de espesor de la película en mm, como se muestra en la Ecuación 3. Se realizaron 10 réplicas por cada película.

$$OPACIDAD = \frac{\text{Absorbancia}}{x} \quad (3)$$

Donde:

OPACIDAD: opacidad de la película (mm<sup>-1</sup>)

Absorbancia: absorbancia de la película a longitud de onda de 600 nm.

x: espesor de las películas (mm<sup>-1</sup>).

### 2.4.5 Ensayos de migración

Se realizaron ensayos de migración para calcular la cantidad de quercetina migrada desde las películas a un simulante alimenticio. La metodología se basó en cortar muestras de 3 cm<sup>2</sup> de las películas, las cuales fueron introducidas en tubos de migración con 5 mL de etanol al 95 %, considerado como simulante de alimento graso, establecido por la Resolución GMC 32/10 de la Mercosur (MERCOSUR, 2010). Las muestras se analizaron por duplicado durante 10 días. La temperatura a

la cual se realizaron los ensayos fue a 25 °C. La cantidad de quercetina liberada se midió periódicamente por espectroscopia ultravioleta visible a una  $\lambda=374$  nm.

#### 2.4.5.1 Determinación de los coeficientes de difusión

El coeficiente de difusión de la quercitina en las películas se determinó mediante la combinación de las mediciones cinéticas de liberación con el modelo que se presenta a continuación; el cual se basa que durante un experimento de liberación típico, una muestra de película con un espesor de  $L$  se coloca en un volumen limitado de solución agitada. Si se supone que no hay ninguna reacción química entre el compuesto activo y la película, la transferencia de masa en la película se lleva a cabo solo por difusión y el coeficiente de difusión del compuesto activo en la película,  $D$ , es constante, entonces se rige por la segunda Ley de Fick, la cual se utiliza para describir el cambio en la concentración del compuesto activo en la película con respecto al tiempo y posición:

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_f}{\partial x^2} \quad (4)$$

La solución de la Ecuación 4 requiere de dos condiciones iniciales para conocer la desorción del compuesto activo en la solución, de este modo se considera:

$$x = 0$$

$$\frac{\partial C_f}{\partial x} = 0$$

La velocidad a la que el compuesto activo sale de superficie de la película al etanol, es siempre igual a la que entra en la solución, esta condición es:

$$x = L$$

$$V_{\text{sol}} \frac{\partial C_s}{\partial t} = -DA_f \frac{\partial C_f}{\partial x} \quad (5)$$

La Ecuación 5 indica que la concentración de compuesto activo en la solución depende solo del tiempo, ya que la solución es por lo tanto la suma de sus cantidades de compuesto activo en la solución y en la película se mantiene constante al llevarse a cabo la difusión. La concentración dentro de la superficie de la película está relacionado con la solución a través de un coeficiente de una constante de partición, K,

$$x = L$$

$$C_f = KC_s$$

Entonces, la Ecuación 5 se reescribe de la siguiente manera:

$$x = L$$

$$a \frac{\partial C_f}{\partial t} = -D \frac{\partial C_f}{\partial x} \quad (6)$$

Donde a está dada por:

$$a = \frac{V_{\text{sol}}}{KA_f}$$

Inicialmente, el agente antioxidante se encuentra atrapado en la película a una concentración uniforme de  $C_0$  entonces, la condición inicial es:

$$t = 0$$

$$C_f = C_0$$

Una solución de estas ecuaciones del modelo de la Ecuación 4 a través de las condiciones anteriores, se presenta en un libro clásico de matemáticas de difusión

(Crank, 1975); en el cual se expresa la relación de cantidad total de compuesto activo desorbido de la película en cualquier tiempo  $t$ , y  $M_t$ , a la cantidad desorbida en el equilibrio,  $M_\infty$ , y la solución es:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \alpha (1+\alpha)}{1+\alpha + \alpha^2} \exp(-D\pi^2 t/L^2) \quad (7)$$

Donde:

$$\alpha = \frac{a}{KL}$$

Por lo que el coeficiente de difusión del compuesto activo se determinó simplificando la ecuación, reduciendo la serie infinita al primer término, debido a que los términos superiores se vuelven muy pequeños para tiempos largos (Villamán, 2007). Por lo tanto, la ecuación queda:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \exp(-D\pi^2 t/L^2) \quad (8)$$

#### 2.4.6 Evaluación de la actividad antioxidante

De forma paralela a la migración, se midió la actividad antioxidante del simulante, a partir del método de radicales libres del 2,2-difenil-1-picrilhidracil (DPPH), que se basa en la reducción de la absorbancia medida a 517nm del radical DPPH $\cdot$ . En forma radical este compuesto es estable y se absorbe a una longitud de onda característica de 517 nm. La reacción química consiste en que el radical libre DPPH sustrae un átomo de hidrógeno proveniente de un donador (compuesto químico puro o extracto), producto de ésta reacción se desarrolla un cambio de color, de violeta al color amarillo (Figura 13), esto al disminuir la concentración del radical libre (Muedas,

2008). Por lo que al medir la absorbancia en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 517 nm, la disolución de radicales DPPH· y el contenido de una muestra del simulante se puede determinar fácilmente la actividad inhibidora de la muestra. Esto fue realizado con el objetivo de comprobar que la quercetina liberada mantiene su actividad como agente antioxidante (López-de-Dicastillo y col., 2010).

Éste mismo método fue empleado en un estudio para evaluar la actividad antioxidante de la quercitina y catequina, empleando distintos simulantes (López-de-Dicastillo y col., 2012), en el cual se obtuvo que la más alta actividad fue en el simulante de etanol al 95%, mismo simulante empleado para alimentos grasos en éste estudio.

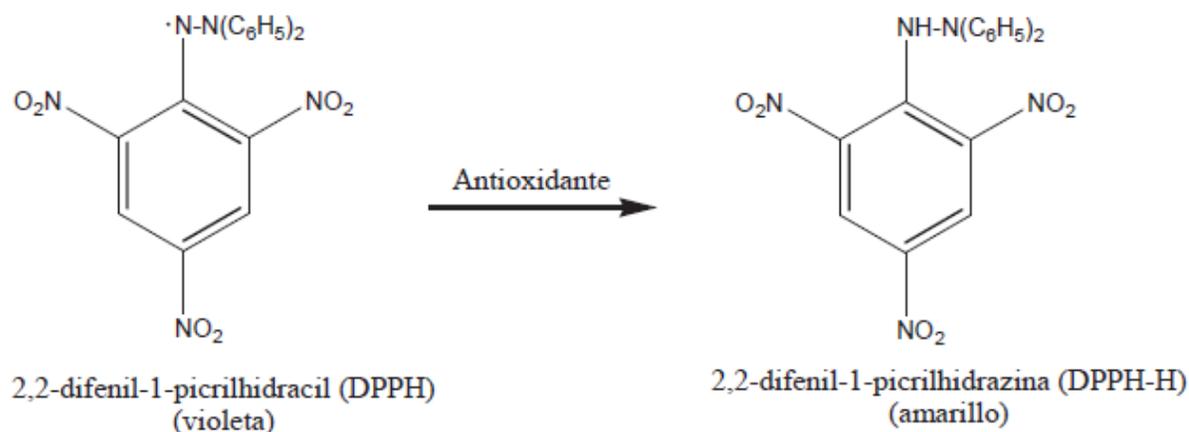


Figura 13. Reacción del radical DPPH (Muedas, 2008).

Primero se realizó una calibración de la actividad antioxidante de la quercitina; se prepararon diferentes soluciones con concentraciones de 0,001 a 0,006 mg Q/mL etanol, a las cuales se les agregó 0,5 mL de la solución de radicales DPPH a una concentración de 7,9 mg/mL, se dejaron en reposo durante 15 minutos en un lugar sin luz, posteriormente se les midió la absorbancia a una longitud de onda de 517 nm a cada una de las muestras.

## **2.5 Análisis estadístico**

Los datos obtenidos de las pruebas del ensayo tracción-deformación, DSC, colorimetría, migración y actividad antioxidante fueron analizados y comparados utilizando análisis de varianza (ANOVA) y la prueba de Fisher de múltiples rangos con la finalidad de determinar la significancia o diferencia entre las muestras. Este análisis se realizó en el software XLSTAT 2013.

## CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 3.1 Caracterización térmica

En la Figura 14, se muestran las películas obtenidas de acuerdo con el diseño experimental y que fueron empleadas para obtener las propiedades térmicas de las películas elaboradas por análisis de DSC.

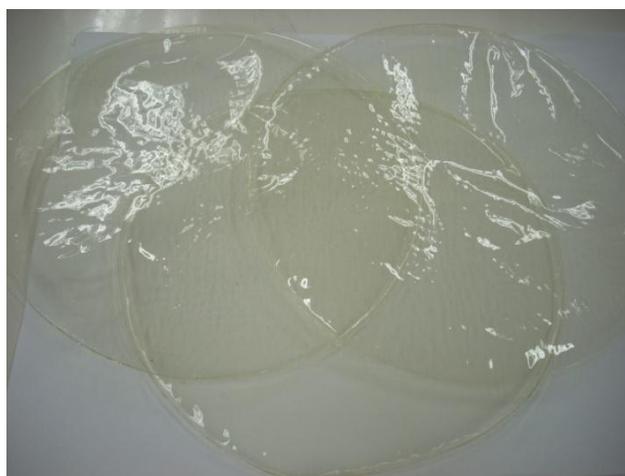


Figura 14. Películas de acetato de celulosa.

Las Figuras 15 y 16 muestran los termogramas comparativos que fueron realizados a partir de los datos obtenidos por DSC (en el ANEXO 1 se encuentran los termogramas originales) para las muestras con 5 y 10% de citrato de trietilo (TEC), se aprecia que a mayor concentración de plastificante la temperatura de transición vítrea disminuye. Se observa que para las muestras con un 5% de TEC, el comportamiento del flujo de calor (mW) respecto a la temperatura tienen el mismo comportamiento en función a la concentración de plastificante, sin embargo al contener menos TEC tienen un flujo de calor (mW) ligeramente mayor.

También se compara el comportamiento térmico de las películas control de acetato de celulosa (AC) y las que contenían plastificante a una concentración del 5 y 10% (Figuras 15 y 16); indicando que poseen una mayor temperatura de transición vítrea

## DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

(Tg) y una mayor temperatura de fusión (Tm) las películas de AC, la cual va disminuyendo conforme incrementa la concentración del TEC, debido a que deja de ser rígido, volviéndose más flexible el material, comportamiento atribuido a la función del agente plastificante.

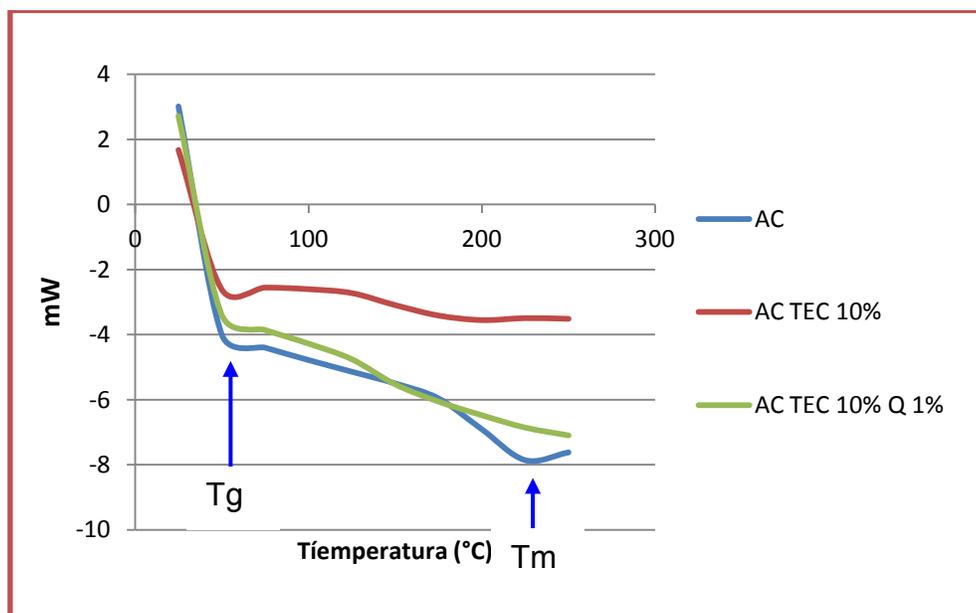


Figura15. Termogramas de las películas de AC con TEC al 10%.

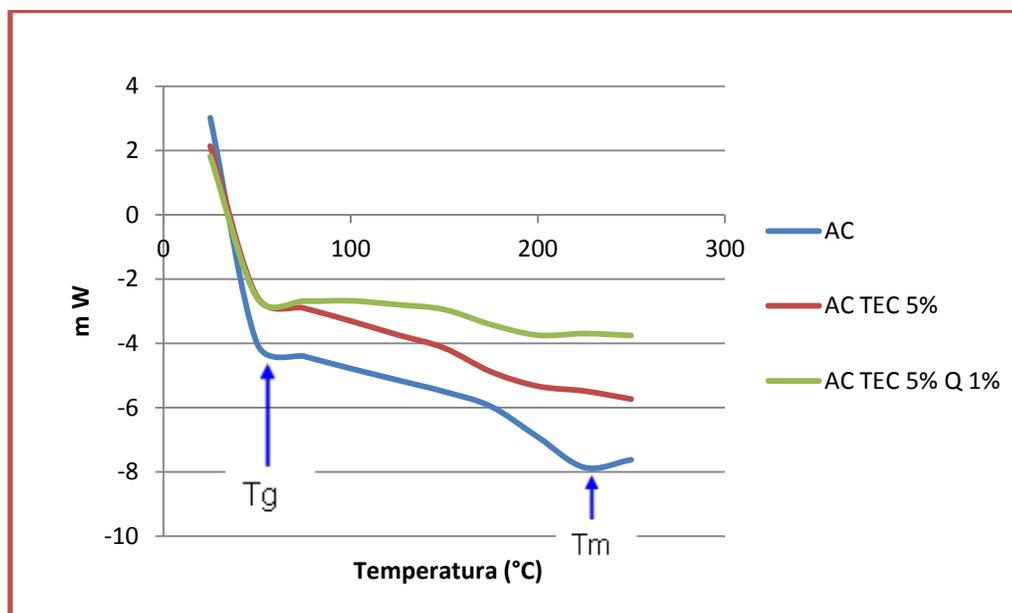


Figura16. Termogramas de las películas de AC con TEC al 5%.

## DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

En la Tabla 13 se resumen las características térmicas de las diferentes películas obtenidas. La entalpía requerida es menor, esto es atribuido al citrato de trietilo (TEC), el cual impide la cristalización del polímero, lo cual puede ser observado y comparado con el estudio realizado para nanocompositos de AC obtenidos también con el método disolución-evaporación, con plastificante al 5 % en peso (Rodríguez y col., 2012).

Tabla 13. Resultados de la caracterización de las películas de AC con el contenido variable de plastificante a través de DSC.

Película	Tg (°C) <sup>a</sup>	Tm (°C) <sup>a</sup>	$\Delta H_f$ (J/g) <sup>a</sup>	X <sub>c</sub> (%) <sup>b</sup>
AC	199	226	2,92	4,9
AC Q1%	196	225	3,03	5,1
AC TEC 5%	167	207	2,87	4,8
AC TEC10%	157	194	0,67	1,1
AC Q1% TEC 5%	172	206	2,02	3,4
AC Q1% TEC 10%	169	188	0,54	0,9

<sup>a</sup> Determinadas a partir del segundo calentamiento; <sup>b</sup> Calculada a partir de  $\Delta H_f$  (acetato de celulosa 100 % cristalino)=58,8 J/g.

En los valores obtenidos se puede observar que a mayor concentración del plastificante, disminuye la Tg (lo que se aprecia también en las Figuras 15 y 16) y Tm. En comparación con el estudio realizado por Rodríguez y col., 2012, la temperatura de fusión cristalina fue reportada con valores alrededor de 200 °C y la temperatura de transición vítrea alrededor de los 160 °C, valores menores a los obtenidos en este trabajo, ya que en el estudio mencionado, los agentes antimicrobianos que emplearon también influían como plastificantes. Debido a esto, se puede decir que el contenido de citrato de trietilo es un punto clave en el comportamiento de las películas desarrolladas; mientras que la quercitina no afecta dicho comportamiento. Ya que se considera que el efecto producido por los plastificantes es el de un lubricante, que disminuye las restricciones de movimientos existentes entre las cadenas de las macromoléculas. En consecuencia, la

introducción de éstos en el seno de un polímero provoca la disminución de la viscosidad y el módulo elástico del fundido, disminuyendo la temperatura de transición vítrea (Tg), lo cual determina sus propiedades mecánicas y químico-físicas; que, a la par, condicionan las posibilidades de aplicación del producto final (Pérez-Rodríguez y col., 2013).

Otro estudio (Rodríguez y col., 2012) reporta valores de 182 °C para Tg, 216 °C para Tm y de 1,90 (J/g) en la  $\Delta H_f$ , para películas de acetato de celulosa elaboradas mediante disolución-evaporación, la diferencia entre éstos valores y los reportados en el presente estudio se deben a la naturaleza del polímero, ya que el acetato de celulosa al ser un material biodegradable, en cada caracterización ya sea térmica o mecánica presenta muchas variaciones. Quintero y col., 2012 obtuvieron valores entre 108-145 °C para Tg en estudio para nanocompositos; la consecuencia de éstos datos inferiores con respecto a los reportados para las películas de AC, se deben a los agentes antimicrobianos incorporados, como el cinamaldehído, que cumplen también la función como plastificante.

### 3.1.2 Caracterización mecánica

En la Tabla 14 se muestran los resultados obtenidos para las propiedades mecánicas de tracción (Módulo de elasticidad, tensión y elongación a la ruptura).

Tabla 14. Resultados del ensayo de tracción-deformación de las películas de AC con Un contenido variable de TEC y Q.

Formulación	Módulo de elasticidad (MPa)	Fuerza de Tensión (MPa)	Elongación a la ruptura (%)
AC	1126 ± 372,6 <sup>a</sup>	38,3 ± 12,9 <sup>a</sup>	2,7 ± 0,9 <sup>a</sup>
AC TEC 5%	1101,9 ± 362,6 <sup>a</sup>	38,1 ± 12,9 <sup>a</sup>	2,7 ± 0,8 <sup>a</sup>
AC TEC 5% Q1%	796,6 ± 350,9 <sup>b</sup>	33,7 ± 14,9 <sup>a</sup>	2,8 ± 1,05 <sup>a</sup>
AC TEC10%	681,6 ± 322,9 <sup>b</sup>	39,04 ± 6,5 <sup>a</sup>	4,4 ± 1,4 <sup>b</sup>
AC Q1% TEC10%	478,7 ± 193,3 <sup>c</sup>	25,5 ± 14,5 <sup>b</sup>	3,12 ± 1,6 <sup>b</sup>
AC Q1%	550,12 ± 266,09 <sup>c</sup>	18,04 ± 10,2 <sup>b</sup>	2,08 ± 1,03 <sup>a</sup>

<sup>(a, b y c)</sup> Indican que no existen diferencias estadísticamente significativas (P<0,05), según análisis de varianza y la prueba de Fisher ( $\alpha=0,05$ ).

Se observa que en función al módulo de elasticidad no existió diferencia estadísticamente significativa entre el acetato de celulosa empleado como referencia y el AC con 5 % de TEC como plastificante, sin embargo, al agregar 10 % de TEC el módulo de elasticidad disminuyó, siendo éste similar al de las muestras con 1 % de Q, por lo que en función a ésta condición es posible establecer que además del uso del plastificante, la quercitina contribuyó a modificar el módulo de elasticidad. La incorporación del plastificante (TEC) mejora las propiedades mecánicas de las películas, ya que el acetato de celulosa es un material muy frágil.

Con la adición del TEC como aditivo se logra mejorar las propiedades mecánicas de las películas, siendo más favorable para éstas cuando se maneja al 10%, obteniendo un porcentaje de elongación mayor con respecto a la demás muestras, lo que demuestra que a mayor cantidad de plastificante adicionado, el material es menos rígido y más flexible. Estos valores son similares a los obtenidos en el estudio de Rodríguez y col., 2012, aunque las propiedades mecánicas se ven favorecidas mayormente por los compuestos antimicrobianos empleados y no tanto al plastificante empleado. En este trabajo se estableció una diferencia en las películas de AC y AC con Q, en los tres parámetros obtenidos, demostrando que el AC con Q es un material más rígido que cuando tiene solo AC, esto puede deberse a que las muestras no fueron medidas al mismo tiempo, sino después de un lapso, ya que la quercetina, no influye en las propiedades mecánicas, lo cual es visto en las demás muestras que lo contienen.

Los cambios logrados por la adición del plastificante en la mejora de las propiedades mecánicas del AC, pueden ser explicados mediante la teoría del volumen libre, la cual plantea que la introducción de moléculas pequeñas de plastificante entre las cadena poliméricas aumentan el volumen libre en dicha estructura, facilitando la movilidad de las moléculas del polímero reduciendo el valor de Tg del sistema y aumentando su flexibilidad (Jamshidian y col., 2010). Y la gran variación entre los datos, puede deberse a la naturaleza del material y las irregularidades que se presentan en la película obtenida por disolución-evaporación.

Otro estudio de elaboración de películas de acetato de celulosa con agentes antimicrobianos, con concentraciones de 5-15% de AC reportó que la fuerza de tensión y la elongación al quiebre incrementaron al incrementar el porcentaje de AC en la película. Obteniendo valores de 10,4-86,4 MPa para el esfuerzo de tensión y de 1,8-12% para la elongación a la ruptura; siendo el mayor valor para la concentración de 15% de AC, debido a la rigidez de la película a mayor concentración del polímero, lo cual requiere de un mayor esfuerzo hasta antes del punto de ruptura, y en el caso del porcentaje de elongación, los antimicrobianos empleados ayudaron a la flexibilidad del material. Mientras que casos reportados de acetato de celulosa con nanocompositos, su incorporación a los materiales, disminuye el módulo de elasticidad y esfuerzo de tensión pero aumenta el porcentaje de elongación a la ruptura (Quintero y col., 2013).

### **3.2 Caracterización física**

#### **a) Opacidad**

En la Figura 17, se muestra el aspecto general de las películas formadas, las cuales fueron analizadas para evaluar si el agente antioxidante (quercitina) afectaba ésta propiedad óptica; donde se observa que las muestras con quercitina al 1 % (d, e y f) no pierden la transparencia en comparación con las muestras que solo contenían AC y TEC (a, b y c) como era lo esperado, que la incorporación de quercitina sólo le proporcionara actividad antioxidante sin afectar las propiedades ópticas de la película.

## DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

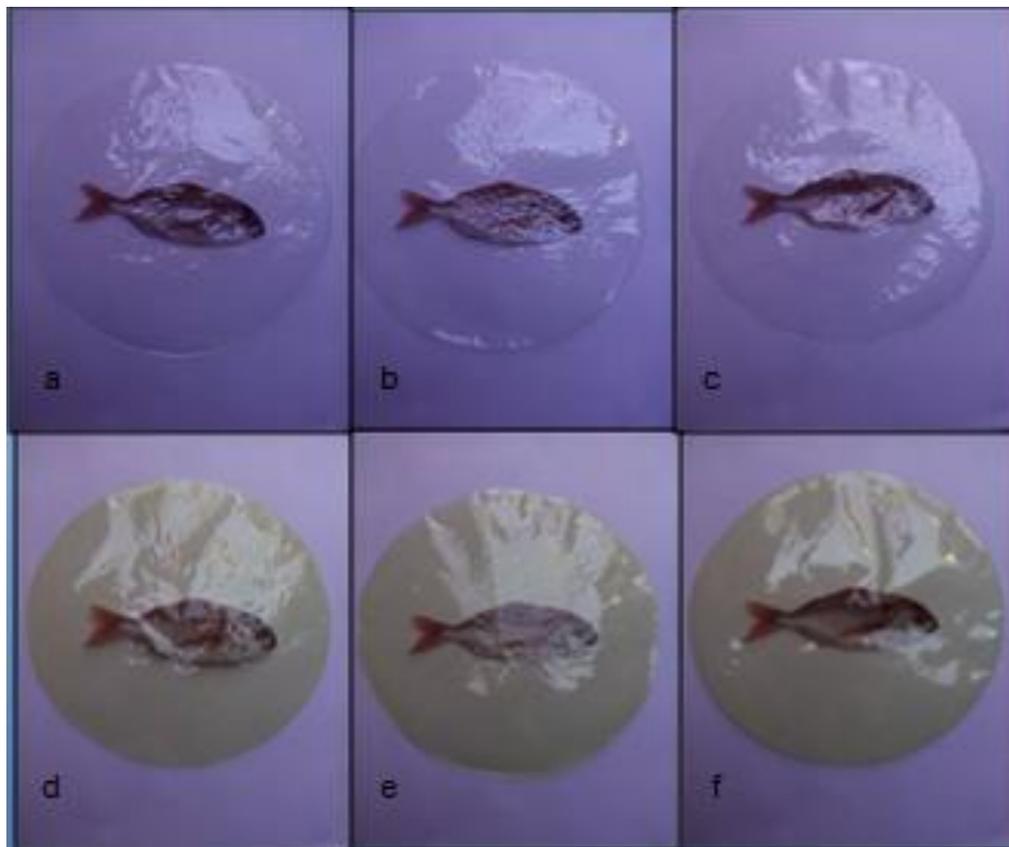


Figura 17. Apariencia de las películas utilizadas en la prueba de opacidad: a) AC, b) AC TEC 5%, c) AC TEC 10%, d) AC Q 1%, e) AC TEC 5% Q 1%, f) AC TEC 10% Q 1%.

En la Tabla 15 se muestran los cambios en opacidad obtenida por espectrofotometría a una  $\lambda = 600 \text{ nm}$ , en esta se muestra que no existe diferencia estadísticamente significativa ( $\alpha < 0,05$ ) entre la opacidad de las muestras analizadas.

Tabla 15. Resultados de opacidad para cada una de las películas desarrolladas.

Película	Opacidad (mm <sup>-1</sup> )
AC	0,587 ± 0,101 <sup>a</sup>
AC TEC 5%	0,597 ± 0,086 <sup>a</sup>
AC TEC 10%	0,567 ± 0,104 <sup>a</sup>
AC Q 1%	0,568 ± 0,094 <sup>a</sup>
AC TEC 5% Q 1%	0,641 ± 0,107 <sup>a</sup>
AC TEC10% Q 1%	0,644 ± 0,136 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Indica que no existen diferencias estadísticamente significativas ( $P < 0,05$ ), según análisis de varianza y la prueba de Fisher ( $\alpha = 0,05$ ).

a) Color

En la Figura 18 se muestran las características de las películas obtenidas, y se observa que la diferencia total de color entre las películas que contenían 1 % de quercitina (d, e y f), y las que sólo contenían acetato de celulosa y plastificante (a, b y c), mostrando las primeras un color amarillo.

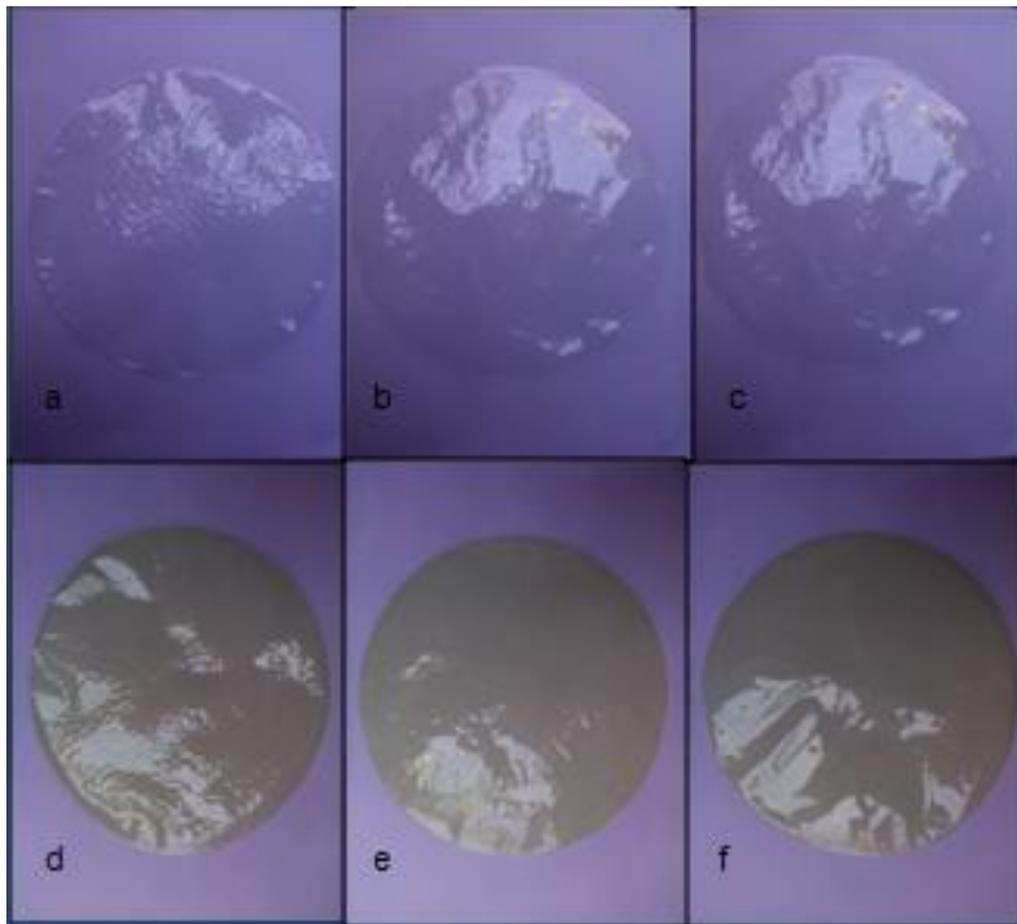


Figura 18. Apariencia de las películas utilizadas en la prueba de color: a) AC, b) AC CT 5%, c) AC CT 10%, d) AC Q 1%, e) AC CT 5% Q 1%, f) AC CT 10% Q 1%.

Los resultados obtenidos para cambios de color se reportan en la Tabla 16. Se observa que para el parámetro de luminosidad ( $L^*$ ) no existe diferencia estadísticamente significativa ( $\alpha < 0,05$ ) entre las películas. Mientras que en los

## DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

demás parámetros, al incrementar el parámetro  $a^*$  también hubo un incremento en el parámetro  $b^*$  las películas tienden a ser de color amarillo, y estas diferencias en el color fueron registradas en  $\Delta E$ , registrándose los mayores cambios en la diferencia del color en las películas a las cuales se incorporó quercitina como agente antioxidante. Los cuales pueden ser observados en la Figura 18.

Sin embargo, los cambios de color obtenidos en las películas con quercitina, son propios de éste agente antioxidante, y no afecta ninguna propiedad de las películas.

Tabla 16. Resultados de los parámetros de colorimetría  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  y  $\Delta E$  de cada una de las películas desarrolladas.

Muestra	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$
AC	$92 \pm 0,3^a$	$2,4 \pm 0,02^b$	$-5 \pm 0,03^c$	----
AC TEC 5%	$92,4 \pm 1,6^a$	$2,4 \pm 0,03^c$	$-5 \pm 0,02^c$	$0,65 \pm 1,4^c$
AC TEC 5%Q 1%	$90,9 \pm 0,4^a$	$1,2 \pm 0,08^a$	$-1,7 \pm 0,2^b$	$4,05 \pm 0,3^b$
AC TEC10% Q1%	$90,8 \pm 0,3^a$	$-0,5 \pm 0,5^b$	$0,6 \pm 0,1^a$	$6,8 \pm 0,1^a$
AC TEC10%	$91,3 \pm 0,3^a$	$1,3 \pm 0,7^a$	$-3,4 \pm 0,09^c$	$2,5 \pm 0,1^b$
AC Q1%	$90,7 \pm 0,3^a$	$-0,6 \pm 0,05^b$	$0,7 \pm 0,3^a$	$6,1 \pm 0,0^a$

(a, b y c) Indican que no existen diferencias estadísticamente significativas ( $P < 0,05$ ), según análisis de varianza y la prueba de Fisher ( $\alpha = 0,05$ ).

### 3.3 Ensayos de migración

En la Figura 19 se muestra la curva de calibración obtenida, con la correlación de ésta y con las características dimensionales del envase y la absorbancia obtenida se interpoló para obtener la concentración de quercitina liberada. Mientras que en la Figura 20 se observa el comportamiento de la cinética de liberación de la quercetina, lo cual indica que a partir de las 72 h, permanece prácticamente constante.

## DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

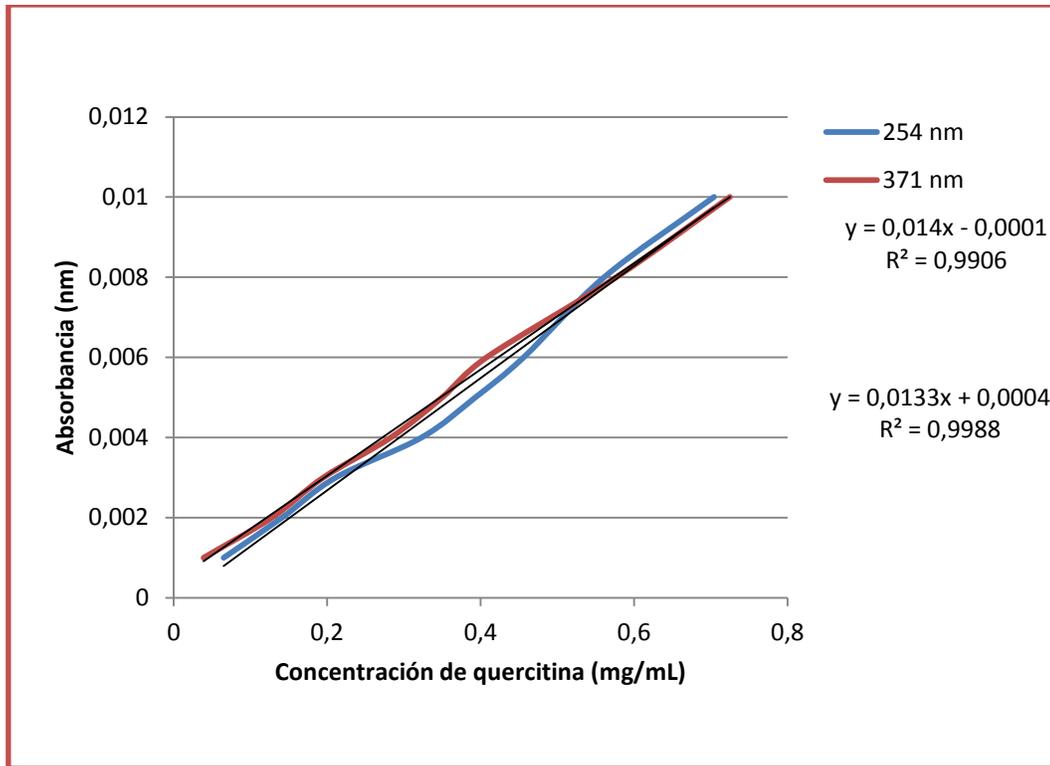


Figura19. Curva de calibración de la quercetina.

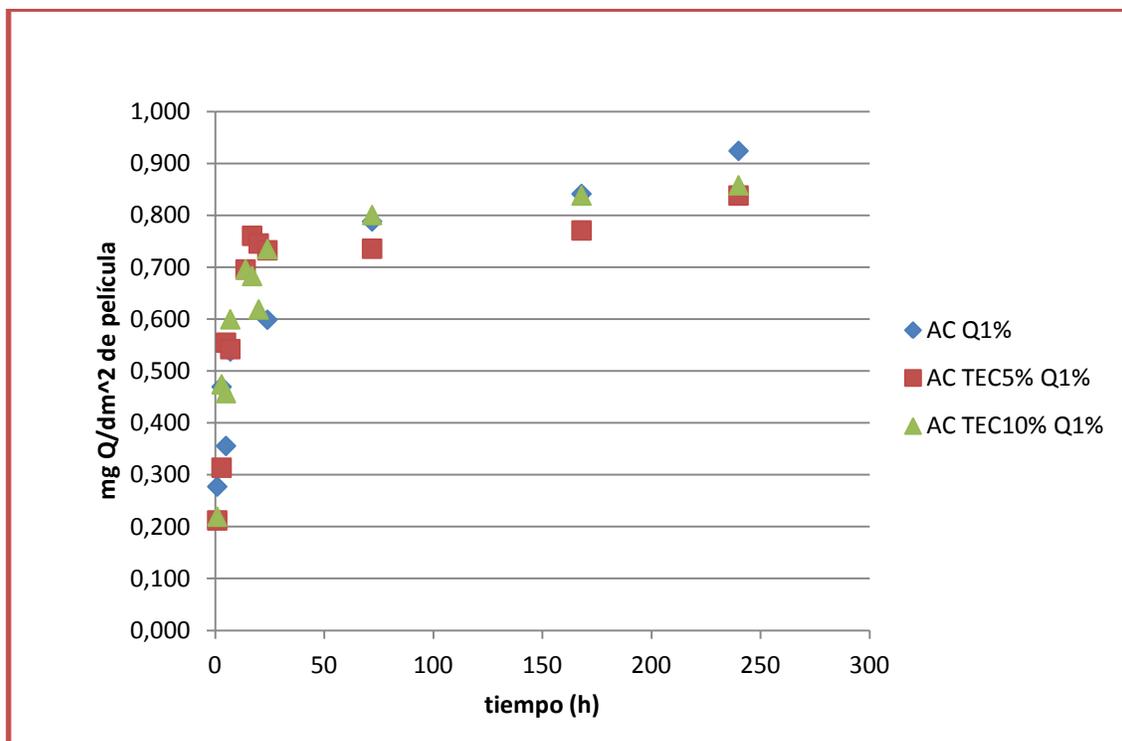


Figura 20. Liberación de la quercetina.

En la Tabla 17 se muestran las liberaciones de quercitina en función a la concentración de plastificante empleadas, observándose que la liberación de quercitina no se ve afectada por la cantidad de plastificante utilizado.

Tabla 17. Valores de concentración máxima de quercitina liberada de las películas.

<b>Película</b>	<b>Concentración máxima de quercitina liberada (mg Q/dm<sup>2</sup> película)</b>
AC Q1%	0,924±0,012 <sup>a</sup>
AC TEC5% Q1%	0,838±0,023 <sup>a</sup>
AC TEC10% Q1%	0,858±0,018 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Indican que no existen diferencias estadísticamente significativas ( $P < 0,05$ ), según análisis de varianza y la prueba de Fisher ( $\alpha = 0,05$ ).

Comparando con otro trabajo de investigación (Zhang y Zhao, 2014) en el cual se estudió la migración de flavonoides de una película de polietileno de baja densidad a un simulante de alimentos acuosos durante 16 semanas, obtuvieron que los valores de liberación de los flavonoides fueron de 0,15 y 4 mg en la primer semana, incrementando hasta 14 y 29 mg durante la misma semana, en lo cual la principal influencia entre la variación de los valores de migración de los flavonoides fue la temperatura, ya que el estudio se realizó a dos diferentes temperaturas (15 y 30 °C) obteniendo a una temperatura de 30 °C valores más altos de liberación de flavonoides en un mismo lapso que a la temperatura de 15 °C (Zhang y Zhao, 2014). Y para el presente estudio, solo se trabajó a una temperatura de 25 °C y la liberación de la quercitina no mostró diferencia estadísticamente significativa.

### **3.4. Determinación de los coeficientes de difusión**

En la Tabla 18 se muestran los coeficientes de difusión obtenidos, en los cuales se observa que no existe diferencia estadísticamente significativa entre los valores obtenidos para cada una de las películas.

## DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

Tabla 18. Coeficientes de difusión y constante de partición (K) de la quercitina en las películas antioxidantes.

Película	Constante de partición (K)	Coefficiente de difusión D (cm <sup>2</sup> /s)
AC Q1%	3,33 <sup>a</sup>	4,50 x10 <sup>-10 a</sup>
AC TEC5% Q1%	3,33 <sup>a</sup>	4,67x10 <sup>-10 a</sup>
AC TEC10% Q1%	3,33 <sup>a</sup>	4,69 x10 <sup>-10 a</sup>

<sup>a</sup> Indica que no existe diferencia estadísticamente significativa (P<0,05), según análisis de varianza y la prueba de Fisher ( $\alpha=0,05$ ).

La constante de partición K, define el equilibrio de fases que se produce en la interfase de la muestra de película y el simulante; mientras que D, define la velocidad con la que la quercitina migra hacia el simulante. Como puede apreciarse en la Tabla 18, no existe diferencia entre los coeficientes de difusión y las constantes de partición de las 3 películas distintas, lo cual indica que la velocidad a la cual la quercitina pasa de la película al simulante es la misma para las tres muestras diferentes de película. Gemili y col., 2009 obtuvieron un D para la lisozima de  $6,17 \times 10^{-10}$ ,  $4,17 \times 10^{-10}$  y  $2,33 \times 10^{-10}$  (cm<sup>2</sup>/s) en películas de acetato de celulosa, los valores obtenidos para la quercitina son cercanos al valor de  $4,17 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s, sin embargo el valor de  $6,17 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s indica un proceso más lento de migración.

Para el presente estudio, los valores de velocidad no son lentos debido a que las películas no son porosas y reportan valores mayores de D (Gemili y col., 2009), y además por la adición del plastificante, el cual si influye en el D, ya que la adición de plastificante a los polímeros ha reportado la aceleración del proceso de difusión en biopolímeros, esto debido a que el plastificante incrementa la movilidad de las cadenas del polímero (Gómez-Estaca y col., 2014). Aunque la diferencia obtenida en cada uno de los coeficientes de difusión fue mínima por lo que no existe diferencia estadísticamente significativa.

El paso limitante de la velocidad del proceso de liberación en la pared de las películas, es la difusión del agente activo a través de la película. Por lo tanto, el parámetro clave de transporte que afecta la cinética de liberación es la difusividad del agente activo en la matriz polimérica. Para determinar los coeficientes de difusión, la liberación normalizada de quercitina a partir de películas de AC en etanol como medio simulante, se representa gráficamente en la Figura 21. Estas curvas representan la relación de la cantidad de quercitina liberada en función del tiempo.

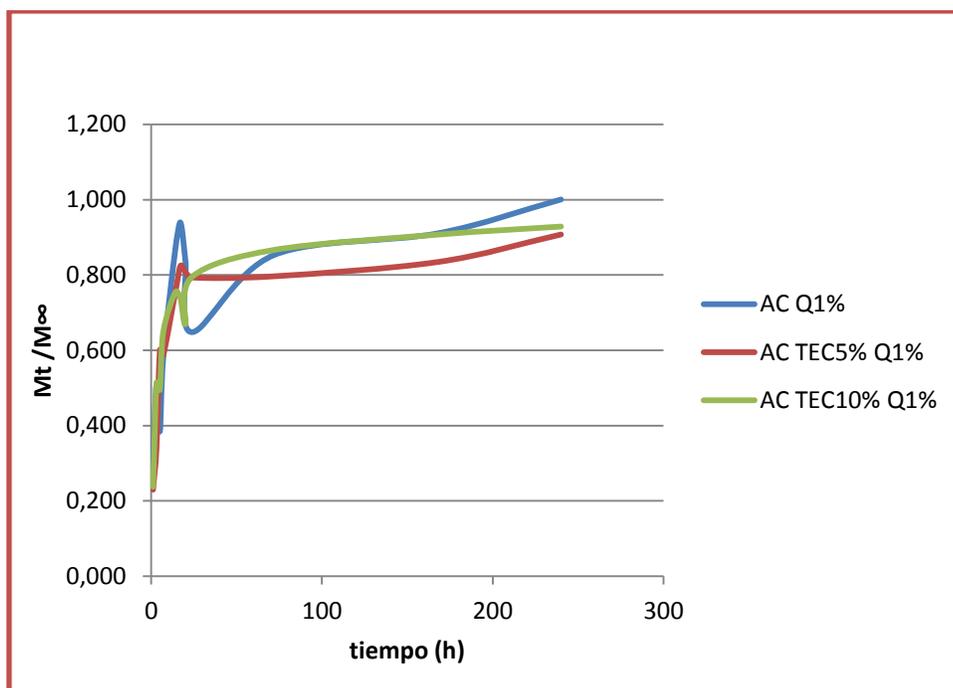


Figura 21. Fracción masa de quercitina liberada de las películas.

### 3.5 Evaluación de la actividad antioxidante

En la Figura 22 se muestra la capacidad de inhibición de radicales DPPH, observándose que a mayor concentración de quercitina en la solución, existió un mayor porcentaje de inhibición de los radicales DPPH, esto debido a la alta capacidad de la quercitina como agente antioxidante.

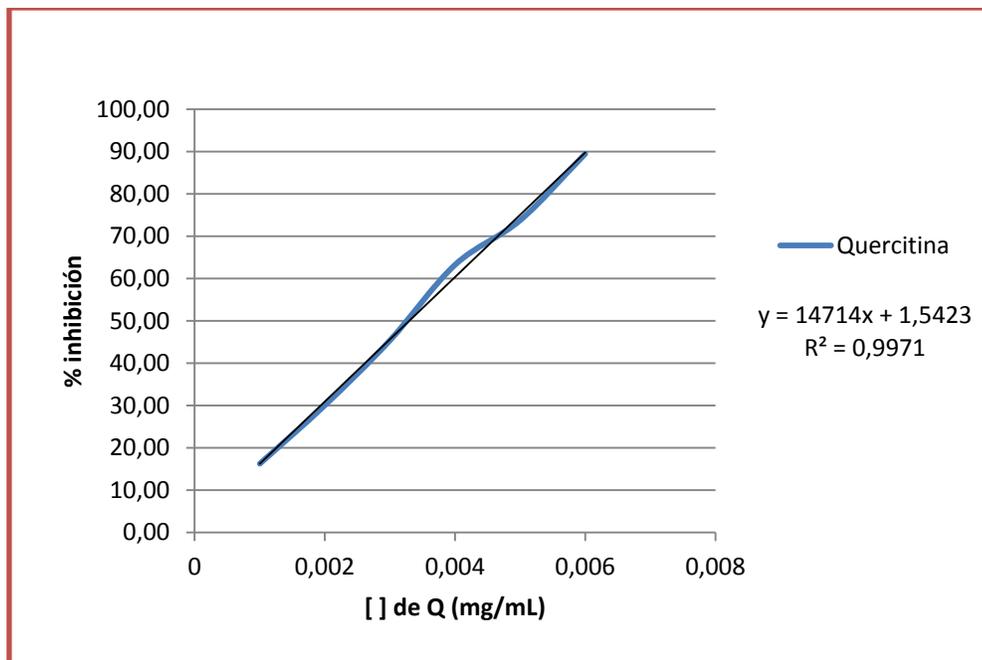


Figura 22. Actividad antioxidante de la quercitina.

Esto se corroboró con lo observado en la Figura 23, en función a la coloración de las soluciones; la estabilidad del radical DPPH se atribuye a la deslocalización de un electrón desapareado, esta deslocalización también le otorga una coloración violeta caracterizada por una banda de absorción en solución etanólica, centrada alrededor de 517 nm y cuando la disolución de DPPH entra en contacto con la quercitina, la cual puede donar un átomo de hidrógeno, se produce la forma reducida DPPH-H con la consecuente pérdida de color y por lo tanto, la pérdida de absorbancia (Muñoz y Gutiérrez, 2010).



Figura 23. Cambio de coloración del radical DPPH conforme a la inhibición dada por la quercitina.

Una vez calibrada la actividad antioxidante de la quercitina, se evaluaron los simulantes; obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla 19. La concentración empleada de quercitina no se varió, empleando únicamente 1% a las películas elaboradas, sin embargo, se pudo obtener una buena actividad antioxidante por parte de este flavonoide, ya que es muy estable, por lo que es apta para inhibir el deterioro de los alimentos por oxidación lipídica; por otra parte se pudo observar que la concentración de plastificante adicionada a las películas, no afecta dicha actividad.

Tabla 19. Máxima actividad antioxidante (expresada en mg de Trolox/dm<sup>2</sup> de película) de las películas con quercetina.

Película	Actividad antioxidante (mg Trolox/dm <sup>2</sup> de película)
AC Q1%	3,25±0,46 <sup>a</sup>
AC TEC5% Q1%	3,02±0,25 <sup>a</sup>
AC TEC 10% Q1%	3,09±0,23 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Indica que no existen diferencias estadísticamente significativas ( $P < 0,05$ ), según análisis de varianza y la prueba de Fisher ( $\alpha = 0,05$ ).

## DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

En la Figura 24 se observa la cinética de la actividad antioxidante para las tres formulaciones, las cuales mostraron la misma tendencia.

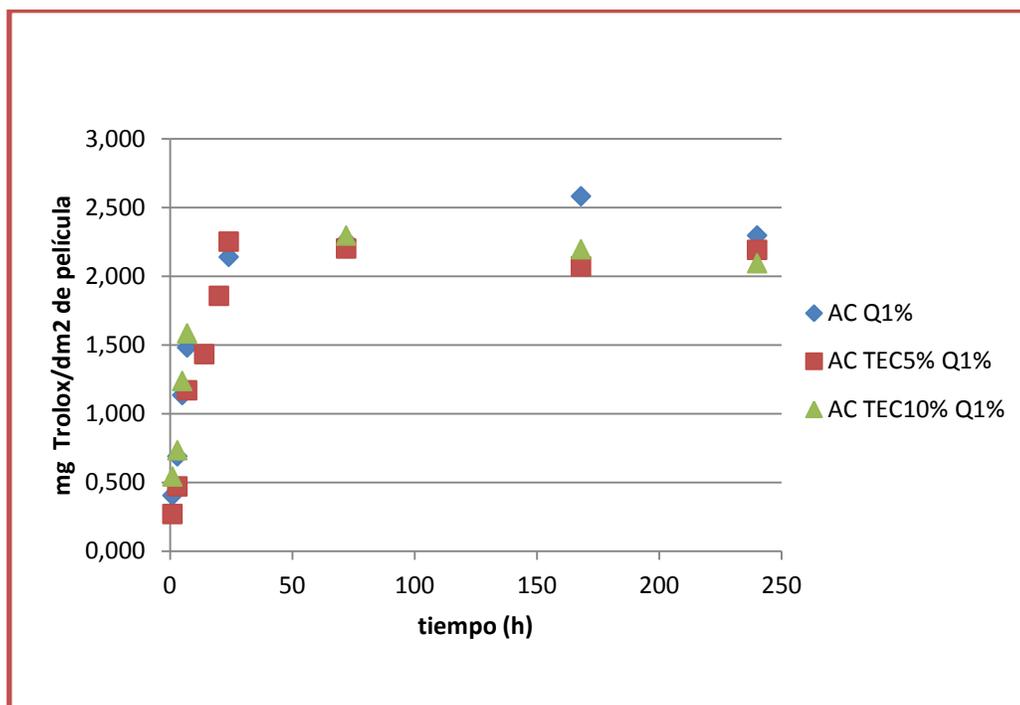


Figura 24. Cinética de la actividad antioxidante de las películas con quercetina.

Es posible resaltar que la incorporación de plastificante al desarrollo de la película, no afecta la capacidad antioxidante, además al igual que en la liberación, ésta alcanza condiciones de equilibrio a las 72 h, mostrando que a partir de ese tiempo mantiene su poder antioxidante constante para inhibir los radicales libres.

Debido a gran capacidad antioxidante de la quercitina, se obtuvieron porcentajes muy altos de inhibición en los simulantes (Tabla 20) y se puede observar que aún a las 240 h (10 días) tenía un alto porcentaje de inhibición, lo cual demuestra la estabilidad del flavonoide y que su poder antioxidante es mayor a 10 días.

Tabla 20. Porcentaje de inhibición de la quercitina a los radicales DPPH.

<b>Porcentaje de inhibición de la quercitina</b>			
Tiempo (h)	AC Q1%	AC TEC 5%	AC TEC 10%
1	145,55	122,84	168,84
3	220,83	175,02	219,45
5	510,38	475,44	426,18
7	493,36	414,30	522,64
14	810,42	567,16	1005,92
17	883,28	958,87	821,89
20	702,73	700,44	914,64
24	835,13	850,15	919,32
72	759,68	817,32	903,42
168	829,40	723,47	812,76
240	674,95	826,16	679,85

En la Tabla 20 se observa que el porcentaje de inhibición de la quercitina, no sigue un orden creciente, esto puede ser atribuido a la cantidad de quercitina encontrada en cada una de las muestras, debido a que las películas presentaban algunas irregularidades de textura en la superficie, provocadas por el método de elaboración (disolución-evaporación), por lo que esto pudo provocar que la quercitina se encontrara en diferentes proporciones en las distintas partes de la película, lo cual no pudo apreciarse a simple vista.

## **CONCLUSIONES**

En la elaboración de las películas activas de acetato de celulosa, se logró una distribución uniforme de la quercitina con el método empleado (disolución-evaporación), así como una buena incorporación en la matriz polimérica.

Se demostró que la quercitina no influye de manera negativa en las propiedades mecánicas del material, ya que no se vieron afectadas la fuerza de tensión, el porcentaje de elongación ni el módulo de elasticidad; tampoco se afectaron las propiedades térmicas (temperatura de transición vítrea y de fusión, entalpía de fusión y porcentaje de cristalinidad). Solo influyó mínimamente en las diferencias de color para las películas, manteniéndose la transparencia del material.

El plastificante mejoró las propiedades mecánicas del acetato de celulosa, obteniendo películas más flexibles, disminuyendo la rigidez presentada sin este aditivo, cumpliendo la función específica de disminuir la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del acetato de celulosa.

Existió una buena liberación de la quercitina como agente antioxidante desde las películas desarrolladas hacia el simulante alimentario a través del tiempo, el comportamiento de la cinética de liberación se mostró constante a partir de las 72 h, mismo comportamiento observado para la inhibición de los radicales DPPH en la actividad antioxidante; el plastificante no tuvo efecto para impedir la liberación de la quercitina, ni su actividad como agente antioxidante, por lo tanto, la capacidad antioxidante de las películas desarrolladas (dada por la quercitina) inhibe la oxidación lipídica en un modelo alimenticio (simulante de alimentos grasos, etanol al 95% v/v).

## BIBLIOGRAFÍA

- Abdel-Naby, A. & Al-Ghambi, A. (2014). Chemical modification of cellulose acetate by *N*-(phenyl amino) maleimides: Characterization and properties. *International Journal Of Biological Macromolecules*, 68, 21-27.
- Abou-Zeid, N. Y., Waly, A. I, Kandile, N. G., Rushdy, A. A, El-Sheikh, M. A & Ibrahim, H. M. (2011). Preparation, characterization and antibacterial properties of cyanoethylchitosan/cellulose acetate polymer blended films. *Carbohydrate Polymers*, 84, 223-230.
- Andrade-Molina, T., Shirai, A., Eiras, M.V. & Yamashita, F. (2013). Active biodegradable packaging for fresh pasta. *LWT-Food Science and Technology*, 54, 25-29.
- Archana, M.D., Abdul, A.A. & Manash, P.H. (2014). Synthesis and characterization of cellulose acetate from rice husk: Eco-friendly condition. *Carbohydrate polymers*, 112, 342-349.
- Arévalo, K., Alemán, M. E., Rojas, M. G., Morales, L. A. (2010). Películas biodegradables a partir de residuos cítricos: propuesta de envases activos. *Rev. Latinoam. Biotecnol. Amb. Algal* 1(2), 124-134.
- Armenteros, M., Ventanas, S., Morcuende, D., Estévez, M. & Ventanas, J. (2012). Empleo de antioxidantes naturales en productos cárnicos. *Aditivos Alimentarios*, 207, 63-73.
- Balarezo, C. A., D'Alessio, M., Lisung, J. & Ojeda, J. (2012). Plan estratégico de la industria del envase. Trabajo para obtener el grado de Magister en Administración de Negocios Globales. Pontificia Universidad Católica del Perú.
- Barbosa-Pereira, L., Cruz, J. M., Sendón, R., Rodríguez, A., Ares, A., Castro-López, M., abad, M. J., Maroto, J., Paseiro-Losada, P. (2013). Development of

antioxidant active films containing tocopherols extend the shelf life of fish. *Food Control*, 31, 236-243.

Barbosa-Pereira, L., Aurrekoetxea, G. P., Angulo, I., Paseiro-Losada, P. & cruz, J. M. (2014). Development of new active packaging films coated with natural phenolic compounds to improve the oxidative stability of beef. *Meat Science*, 97, 249-254.

Barlow, C.Y. & Morgan, D.C. (2013). Polymer film packaging for food: environmental assessment. *Resources, Conservation and Recycling*, 78, 74-80.

Bendaound, A. & Chamalet, Y. (2014). Plasticizing effect of ionic liquid on cellulose acetate obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers*, 108, 75-82.

Bruna, J.E., Galotto, M.J., Guarda, A. & Rodríguez, F. (2014). A novel polymer based on  $MtCu^{2+}$ /cellulose acetate with antimicrobial activity. *Carbohydrate Polymers*, 102, 317-323.

Buitrago, S.M. (2005). Obtención de acetato de celulosa a partir de residuos celulósicos postconsumo. Trabajo para optar al título de Químico, Universidad Industrial de Santander.

Burgos, N. (2013). Desarrollo de bionanocompuestos en base a poli(ácido láctico) y plastificantes de alta compatibilidad para el envasado de alimentos. Tesis doctoral. Universidad de Alicante.

Calatayud, M., López-de-Dicastillo, C., López-Carballo, G., Vélez, D., Hernández-Muñoz, P. & Gavara, R. (2013). Active films based on cocoa extract with antioxidant, antimicrobial and biological applications. *Food Chemistry*, 139, 51-58.

Caride, A. & Meniño, J.L. (2010). La interacción envase-alimento para mejora de los procesos de conservación: envases activos. *Federación Española de Industrias de la Alimentación y Bebidas*, 1-12.

- Carreño, M. S., y Murcia, L. D (2005). Obtención de acetato de celulosa a partir de residuos celulósicos postconsumo. Trabajo para optar al título de Químico. Universidad Industrial de Santander.
- Castro, M. M. (2013). Estudio del comportamiento de antioxidantes naturales adicionados a poliolefinas en aplicaciones industriales. Tesis Doctoral, Departamento de Física. Universidad de la Coruña.
- Colín-Chávez, C., Soto-Valdez, H. & Peralta, E. (2014). Diffusion of carotenoides from mono and bilayer polyethylene active packaging into soybean oil. *Food Packaging and Shelf Life I*, 170-178.
- Contini, C., Álvarez, R., O'Souvillan, M., Dowling, D. P., Óg Gargan, S. & Monohan, F. J. (2014). Effect of an active packaging with citrus extracto on lipid oxidation and sensory quality of cookey turkey meat. *Meat Science*, 96, 1171-1176.
- Crank, J. (1975). The mathematics of diffusion, 2nd ed. Great Britain: Oxford University.
- Davidovich-Pinhas, M., Danin-Poleg, Y., Kashi, & Bianco-Peled, H. (2014). Modified chitosan: A step toward improving the properties of antibacterial food packages. *Food Packaging and Shelf Life I*, 160-169.
- Dimitrić, J.M., Marković, Z.S., Brdarić, T.P., Pavelkić, V.M. & Jadranin, M.B. (2011). Iron complexes of dietary flavonoids: Combined spectroscopic and mechanistic study of their free radical scavenging activity. *Food Chemistry*, 129, 1567-1577.
- Dobrucka, R., & Cierpiszewski, R. (2014). Active and Intelligent Packaging Food- Research and Development- A Review. *Polish Journal of Food and Nutrition Science*, 64(1), 7-15.
- Escamilla, C. I., Cuevas, E. Y. & Guevara J. (2009). Flavonoides y sus acciones antioxidantes. *Rev. Fac. Med. UNAM*, 52(2), 73-75.

- European Organization of Bioplastics. Bioplastics. Disponible en <http://en.european-bioplastics.org/bioplastics/>. Consultado el 26 de febrero del 2014.
- Galotto, M.J., Valenzuela, X. & Guarda, A. (2010). Inocuidad de los envases plásticos destinados al envasado de alimentos. Laboratorio de Envases de la Universidad de Santiago de Chile, 1-14.
- Gómez-Estaca, J., López-de-Dicastillo, C., Hernández-Muñoz, P., Catalá, R., & Gavara, R. (2014). Advances in antioxidant active food packaging. *Trends in Food Science and Technology*, 35(1), 42-51.
- González, S. (2007). Evaluación de la relación estructura-actividad antioxidante de antocianinas mediante métodos computacionales. Trabajo para obtener el título de Ingeniero en Alimentos, Universidad Tecnológica de la Mixteca.
- González, V. (2013). Industria busca mayor seguridad en sus envases. Revista manufacturera. Disponible en: <http://www.manufactura.mx/industria/2013/06/18/sector-envase-invierte-en-mexico>. Consultado el 20 de Febrero del 2014.
- Guozhi, F., Min, W., Chongjing, L., Tao, F., Jianfen, L. & Ronghui, Z. (2013). Isolation of cellulose from rice Straw and its conversion into cellulose acetate catalyzed by phosphotungstic acid. *Carbohydrate Polymers*, 94, 71-76.
- Gouzhi, F., Chongjing, L., Tao, F., Shanshan, L. & Guangsen, S. (2014). Amberlyst 15 as a new and reusable catalyst for the conversion of cellulose into cellulose acetate. *Carbohydrate Polymers*, 112, 203-209.
- Imran, M., El-Fahmy, S., Revol-Junelles, A. M. & Desorby, S. (2010) Cellulose derivative based active coatings: effects of nisin and plasticizer on physico-chemical and antimicrobial properties of hydroxypropyl methylcellulose films. *Carbohydrate Polymers*, 81, 219-225.

- Jamshidian, M., Tehrany, E.A., Imran, M., Jacquot, M. & Desorby, S. (2010). Poly-lactic acid: Production, application, nanocomposite, and releas estudios. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9, 552-571.
- Jian-Hua, L., Jing, M., Jiu-Lin, W., Shan-Fei, C. & Qi-Qing, Z. (2014). Preparation and characterization of active gelatin-based films incorporated with natural antioxidants. *Food Hydrocolloids*, 37, 166-173.
- Jong-Whan, R., Hwan-Man, P. & Chang-Sik, H. (2013). Bio-nanocomposites for food packaging applications, *Progress in Polymer Science*, 38, 1629-1652.
- Li, L. & Frey, M. (2010). Preparation and characterization of cellulose nitrateacetate mixed ester fibers. *Polymer*, 51, 3774-3778.
- Littlejohn, D., Pethrick, R. A., Quye, A. & Ballany, J. M. (2013). Investigation of the degraation of cellulose acetate museum artefacts. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 416-424.
- López, A. M. (2012). Diseño, desarrollo y aplicación de envases comestibles potencialmente bioactivos. Trabajo para optar al grado de Doctor. Universidad Complutense de Madrid, España.
- López, J., Sánchez, D. I., Buen-Solano, C. (2010). Envases activos e inteligentes con bioproductos de los residuos de camarón. *CONCYTEG*, 5 (60), 590-597.
- López-de-Dicastillo, A.C. (2011). Desarrollo y caracterización de polímeros activos hidrofílicos para el envasado de alimentos. Tesis doctoral, Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia.
- López-de-Dicastillo, Alonso, J., Catalá, M., Gavara, R., & Hernández, P. (2010). Improving the Antioxidant Protection of Packaged Food by Incorporating Natural Flavonoids into Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer (EVOH) Films. *Journal of Agricultural and Food Chem.*, 58, 10958–10964.

- López-de-Dicastillo, C., Castro-López, M. M., López-Vilariño, J. M. & González-Rodríguez, M. V. (2013). Immobilization of green tea extract on polypropilene films to control the antioxidant activity in food packaging. *Food Research International*, 53, 522-528.
- López-de-Dicastillo, C., Gómez-Estaca, J., Catalá, R., Gavara, R. & Hernández-Muñoz, P. (2012). Active antioxidant packaging films: Development and effect on lipid stability of brined sardines. *Food Chemistry*, 131, 1376-1384.
- Mathon, Y. (2012). Envases y embalajes. Primera edición. Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Argentina, INTI, 2012.
- Marcos, B., Sárraga, C., Castellari, M., Kappen, F., Schennink, G. & Amau, J. (2014). Development of biodegradable films with antioxidant properties base don polyesters containing  $\alpha$ -tocopherol and olive leaf extract for food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life I*, 140-150.
- Mastromatteo, M., Conte, A. & Del Nobile, M., A. (2010). Advances in controlled release devices for food packaging applications. *Trends in Food Science and Technology*, 21, 591-598.
- Medina-Meza, I.G., Barnaba, C. & Barbosa-Cánovas, G.V. (2014). Effects of high pressure processing on lipid oxidation: A review. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 22, 1-10.
- MERCOSUR. (2010). Reglamento técnico MERCOSUR sobre migración en materiales, envases y equipamientos plásticos destinados a estar en contacto con los alimentos. In: MERCOSUR, GMC/RES. No. 32/10.
- Muedas, G., Toro, A. & Robles, J. (2008). Evaluación electroquímica de la actividad antioxidante del extracto alcohólico de la Bauhinia guianensis var. Kuntiana. *Aubl. Rev. Soc. Quím. Perú*, 74(4), 233-246.

- Muñoz, M. A. & Gutiérrez, D. M. (2010). Determinación de actividad antioxidante de diversas partes del árbol *Nicotiana Glauca*. Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro, 1-4.
- Nand, A.V., Swift, S., Uy, B. & Kilmartin, P.A. (2013). Evaluation of antioxidant and antimicrobial properties of biocompatible low density polyethylene/polyaniline blends. *Journal of Food Engineering*, 116, 422-429.
- Peelman, N., Ragaert, P., Meulenaer, B., Adons, D., Peeters, R., Cardon, L., Van, F. y Devlieghere, F. (2013). Application of bioplastics for food packaging. *Trends in Food Science & Technology* 32, 128-141.
- Pérez, C. (2012). Envases y embalajes. Red Tercer Milenio. Primera edición, 106 pp., México.
- Pérez-Rodríguez, A. T., Batista-Zaldivar, M.A., Velásquez-Infante, J.C., García-Arias, J.M. (2013). Acetato de celulosa del bagazo de la caña de azúcar: plastificación y evaluación de propiedades. *Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal*. 19(4), 1-10.
- Prieto, M., Morales, A.I. (2013). Eficacia y seguridad de la quercitina como complemento alimenticio. *Revista Toxicología*, 30, 171-181.
- Quintero, R., Rodríguez, F., Bruna, J., Guarda, A. & Galotto, M. (2012). Cellulose Acetate Butyrate Nanocomposites with Antimicrobial Properties for Food Packaging *Packaging technology and science. Packaging Technology and Science*, 10, 1002-1008.
- Quintero, R., Galotto, M., Rodríguez, F., J., & Guarda, A. (2013). Preparation and Characterization of Cellulose Acetate Butyrate/Organoclay Nanocomposites Produced by Extrusion. *Packaging Technology and Science*. DOI: 10.1002/pts.2043.

- Ravichandran, R., Rajendran, M. & Devapiriam, D. (2014). Antioxidant study of quercetin and their metal complex and determination of stability constant by spectrophotometry method. *Food Chemistry*, 146, 472-478.
- Restuccia, D., Gianfranco, U., Parisi, O., Cirillo, G., Curcio, M., Iemma, F., Puoci, F., Vinci, G., Picci, N. (2010). New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications. *Food Control*, 2, 1425-1435.
- Rodrigues, G., Santos, D., Silva, C., Nascimento, R. M., Alves, D., Silva, H., Ribeiro, S. & Messadeq, Y. (2008). Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. *Carbohydrate Polymers*, 73, 74-82.
- Rodríguez, F. J., Sepulveda, H.M., Bruna, J., Guarda, A. & Galotto, M.J. (2013) Development of Cellulose Eco-nanocomposites with Antimicrobial Properties Oriented for Food Packaging. *Packaging Technology and Science*, 26, 149-160.
- Rodríguez, F., Coloma, A., Galotto, M. J., Guarda, A. & Bruna, J. (2012). Effect of organoclay content and molecular weight on cellulose acetate nanocomposites properties. *Polymer degradation and Stability*, 97, 1996-2001.
- Rodríguez, F. J., Galotto, M. J., Guarda, A. & Bruna, J. E. (2012). Modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays. *Journal of Food Engineering*, 110, 262-268.
- Sáez, J. (2012). Desarrollo de eco-nanocompositos activos de acetato de celulosa mediante proceso de extrusión. Trabajo para optar al título de Ingeniero en Alimentos. Facultad Tecnológica. Universidad de Santiago de Chile.
- Schaich, K.M., Shahidi, F., Zhong, Y. & Michael, N.A. (2013). Lipid Oxidation. *Biochemistry of Foods*, 11, 419-479.

- Sepúlveda, H. (2012). Desarrollo de eco-nanocompositos basados en acetato de celulosa-Cloisite 30B con potencial actividad antimicrobiana. Trabajo para optar al título de Ingeniero en Alimentos. Facultad Tecnológica. Universidad de Santiago de Chile.
- Shibata, M., Yoshihara, S., Yashiro, M., Ohno, Y. (2013). Thermal and Mechanical Properties of Sorbitol-Based epoxy resin cured with quercetin and the biocomposites with Wood flour. *Journal of Applied Polymer Science*, 10, 2753-2758.
- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S. & Dalla, M. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science and Technology*, 19, 634-643.
- Soto, V., Peralta, E., Cano, H & Granda, R. (2011). Envases activos antioxidantes y su efecto sobre la calidad sensorial y los compuestos volátiles en leche entera deshidratada. *Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal*, 18(2), 115-123.
- Tátraaljai, D., Major, L., Földes, E. & Pukánszky, B. (2014). Study of the effect of natural antioxidants in polyethylene: Performance of  $\beta$ -carotene. *Polymer Degradation and Stability*, 102, 33-40.
- Valero-Valdivieso, M.F., Ortigón, Y. & Uscategui, Y. (2013). Biopolímeros: avances y perspectivas. *Dyna*, 181, 171-180.
- Villada, H., Acosta, H., & Velasco, R.J. (2007). Biopolímeros naturales usados en envases biodegradables. *Temas Agrarios*, 12(2), 5-13.
- Verghese, K., Crossin, E. & Jollands, M. (2012). Packaging Materials. *Packaging for Sustainability*, 6, 211-250.
- Wang, D., Sun, G. & Yu, L. (2011). Recyclability of cellulose acetate butyrate (CAB) matrix for controllable and productive fabrication of thermoplastic nanofibers. *Carbohydrate polymers*, 83, 1095-1100.

Zhang, S. & Zhao, H. (2014). Study on flavonoid migration from active low-density polyethylene film into aqueous food simulants. *Food Chemistry*, 157, 45-50.

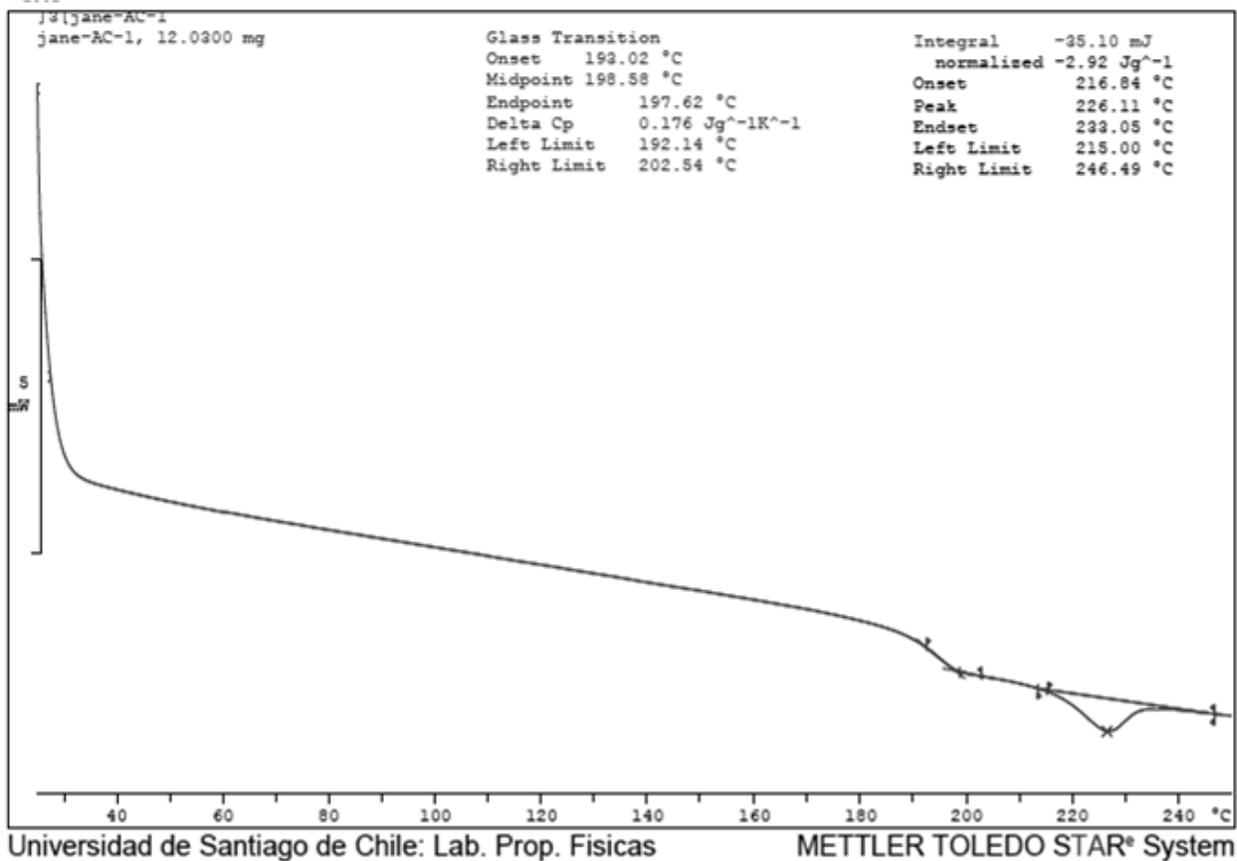
Zhu, X., Schaich, K.M., Chen, X., Chung, D. & Yam, K.L. (2012). Target release rate of antioxidants to extend induction period of lipid oxidation. *Food Research International*, 47, 1-5.

Ziani K., Oses J., Coma V., Mate J.L. (2008). Effect of presence of glicerol and Tween 20 on the chemical and physical properties of films base don chitosan with different degree of deacetylation LWT. *Food Science and Technology*. 4, 2159-2165.

# **ANEXOS**

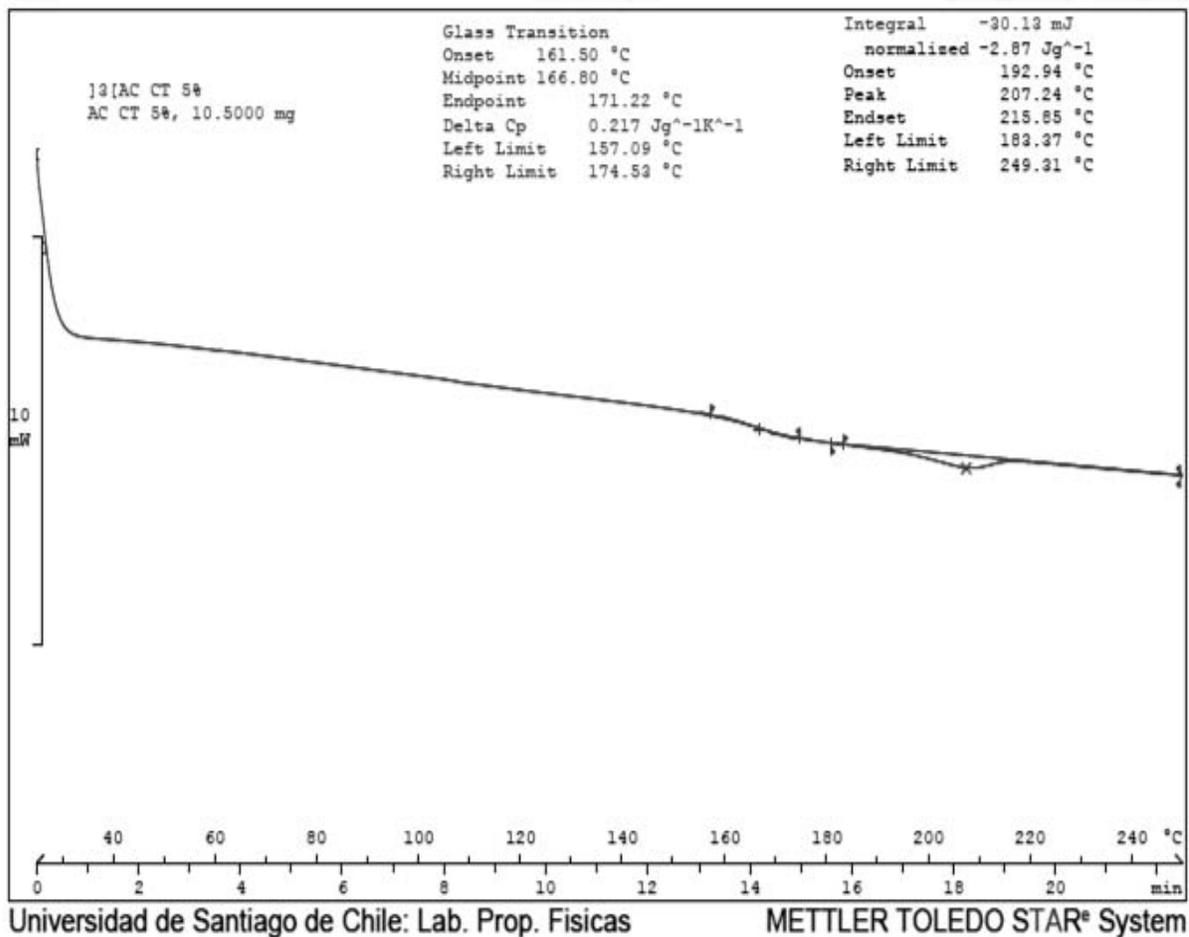
ANEXO 1. TERMOGRAMAS DE LAS PELÍCULAS DE ACETATO DE  
CELULOSA OBTENIDOS POR DSC

a) Acetato de celulosa (AC)



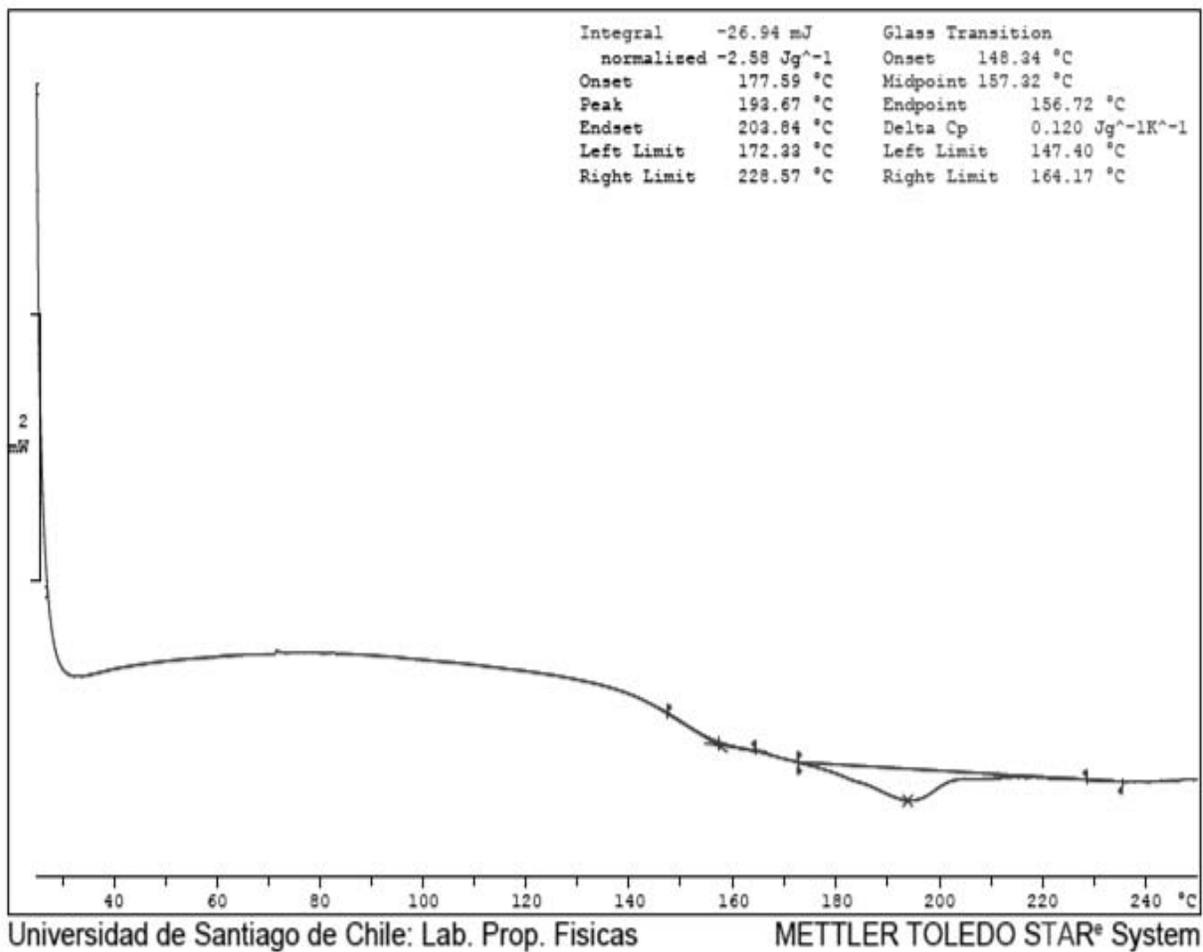
# DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

## b) Acetato de celulosa y citrato de trietilo al 5% (AC TEC 5%)



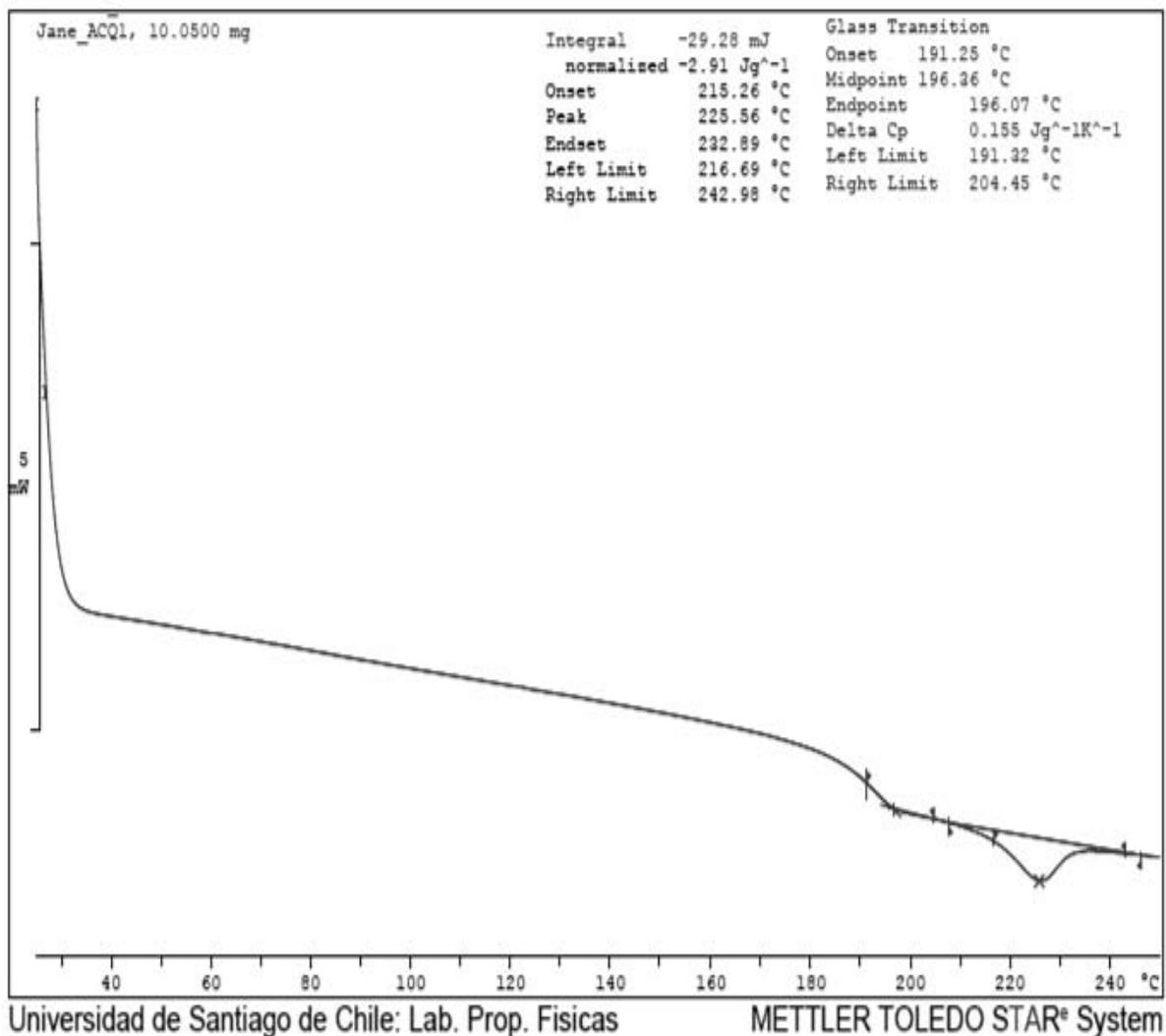
# DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

## c) Acetato de celulosa y citrato de trietilo al 10% (AC TEC 10%)



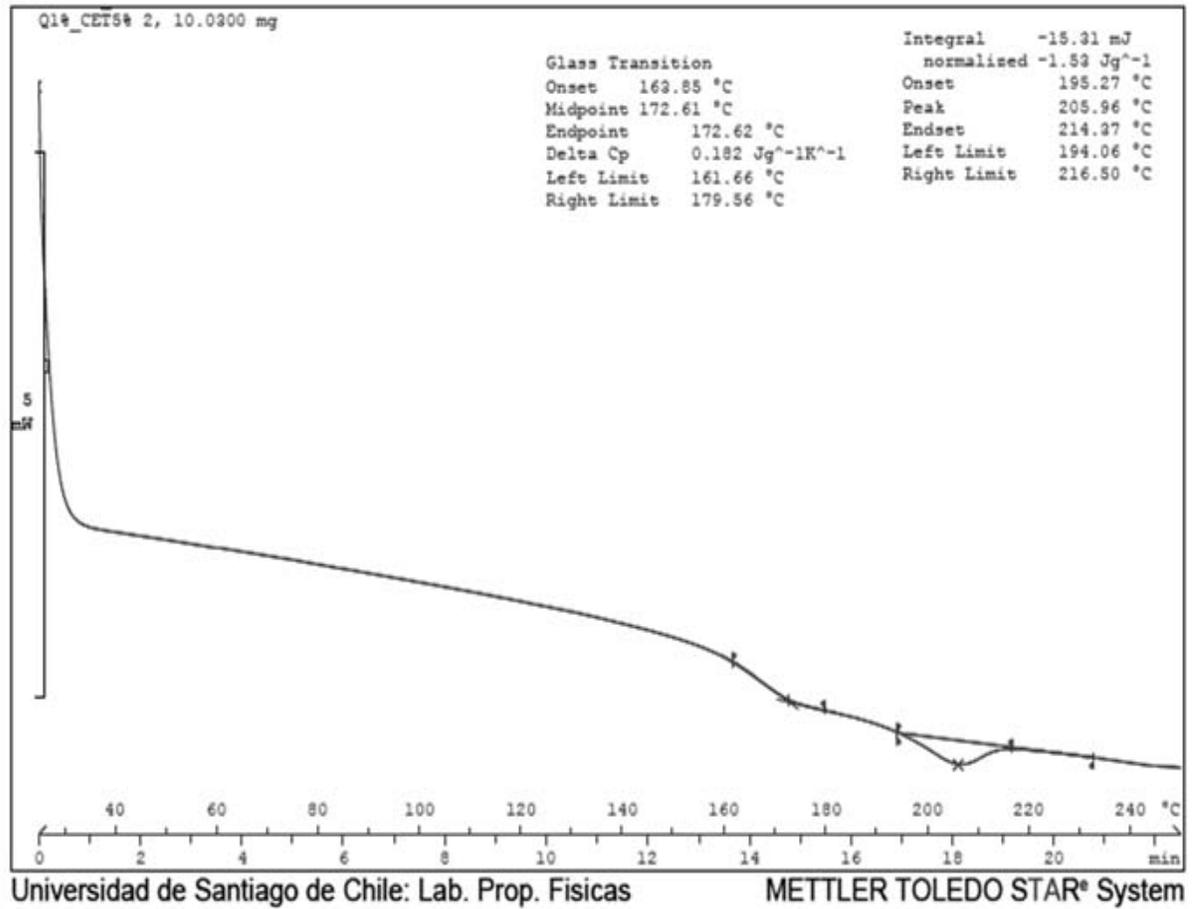
# DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

## d) Acetato de celulosa y quercitina 1% (AC Q1%)



# DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

## e) Acetato de celulosa, citrato de trietilo al 5% y quercitina 1% (AC TEC 5% Q1%)



## DESARROLLO DE PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE A BASE DE ACETATO DE CELULOSA Y QUERCITINA

### f) Acetato de celulosa, citrato de trietilo al 10% y quercitina 1%(AC TEC 10% Q1%)

