



**EFFECTO DE LA RADIACIÓN ULTRAVIOLETA DE ONDA CORTA SOBRE
ALGUNAS PROPIEDADES DE PELÍCULAS COMESTIBLES ELABORADAS CON
JUGO DE GRANADA Y QUITOSANO**

**EFFECT OF SHORT WAVE ULTRAVIOLET RADIATION ON SELECTED
PROPERTIES OF EDIBLE FILMS FORMULATED WITH POMEGRANATE JUICE
AND CHITOSAN**

A.S. López-Díaz, M.A. Ríos-Corripio, N. Ramírez-Corona, A. López-Malo, E. Palou*
Universidad de las Américas Puebla, San Andrés Cholula, Puebla. 72810. México.

Recibido 31 de Mayo de 2017; Aceptado 22 de Septiembre de 2017

Resumen

La radiación ultravioleta de onda corta (UVC) se ha utilizado para aumentar la fuerza tensil de películas comestibles a base de proteínas, debido a que induce el proceso de reticulación. En este estudio se elaboraron películas con jugo de granada y quitosano, las cuales fueron expuestas a diferentes dosis de radiación UVC y se determinó su efecto en el color, propiedades mecánicas, permeabilidad y solubilidad de las películas comestibles. Adicionalmente, con un Espectrofotómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) se obtuvieron los espectros de las películas para determinar posibles cambios estructurales. La radiación UVC aumentó la fuerza tensil y rigidez de las películas estudiadas, pero disminuyó su elongación. La permeabilidad de las películas disminuyó con la dosis de radiación UVC y su solubilidad no fue afectada. El cambio neto de color aumentó al aumentar la dosis de radiación UVC. De acuerdo al análisis por espectroscopia infrarroja, la radiación UVC produce cambios estructurales en las películas comestibles, los cuales fueron más marcados cuando se aplicó la dosis más alta estudiada (1555.2 J/m²).

Palabras clave: jugo de granada, quitosano, películas comestibles, FTIR, radiación UVC.

Abstract

Shortwave ultraviolet radiation (UVC) has been utilized to increase the tensile strength of edible films because it induces the crosslinking process. In this study, films were elaborated with pomegranate juice and chitosan. Films were exposed to selected dosages UVC and its effect on color, mechanical properties, permeability and water solubility of edible films were determined. Additionally, studied films were analyzed by FTIR spectroscopy in order to determine possible structural changes. UVC radiation increased the tensile strength and rigidity of the studied films, but their elongation decreased. The permeability of films decreased with UVC dosage, while their water solubility was not affected. The net color change of studied films increased as UVC dosage was increased. According to FTIR analysis, UVC radiation produced structural changes in edible films, which were more important at the highest tested dosage (1555.2 J/m²).

Keywords: pomegranate juice, chitosan, edible films, FTIR, UVC radiation.

1 Introducción

Actualmente existen diversos estudios sobre películas comestibles debido a la preocupación por sustituir empaques plásticos por empaques biodegradables y a la búsqueda de tecnologías para prolongar la vida de anaquel de los alimentos (Hernández-Carrillo y col., 2015). Especialmente, han generado interés las películas comestibles a base de jugos de frutas,

debido a que presentan características sensoriales favorables y, además, los azúcares presentes en ellos funcionan como plastificantes, otorgando flexibilidad a las películas (McHugh y col., 1996). Asimismo, si se proyectan aplicar como recubrimientos comestibles, el color característico de cada jugo puede ayudar a mejorar las características visuales de los alimentos en los que serán aplicados. El jugo de granada es una opción interesante para elaborar películas comestibles, ya que contiene compuestos bioactivos

* Autor para la correspondencia. E-mail: enrique.palou@udlap.mx
Tel. +52 (222) 229-2126
doi: 10.24275/uam/izt/dcbi/revmexingquim/2018v17n1/Lopez
issn-e: 2395-8472

como antocianinas y otros compuestos fenólicos, que aumentarían la funcionalidad de la película. Por otra parte, contiene 85% de humedad y cantidades considerables de azúcares, pectina y ácidos orgánicos (D'Aquino y col., 2010).

Por otro lado, los polisacáridos también se han utilizado ampliamente en la elaboración de películas comestibles, ya que son compuestos abundantes en la naturaleza y renovables, además provienen de diversas fuentes (Domínguez-Courtney y Jiménez-Munguía, 2012; Rodríguez-Marín y col., 2016). El quitosano es un derivado de la quitina, la cual proviene, entre otras fuentes, del esqueleto de los crustáceos. El quitosano es insoluble en agua y en disolventes orgánicos, pero soluble en soluciones acuosas de ácidos orgánicos en condiciones específicas, dependiendo del grado de desacetilación, la distribución de los grupos acetilos y aminos a lo largo de la cadena y el tipo de disolvente utilizado. En solución ácida, los grupos amino del quitosano son protonados, generando así, la correspondiente sal de quitosano en solución (Park y col., 2002; Rinaudo, 2006). El quitosano es considerado como un compuesto ideal para la formación de películas comestibles debido a que es biocompatible, biodegradable y no es tóxico (Dutta y col., 2009; López-García y col., 2017). Además, este compuesto ha generado gran interés debido a que presenta actividad antimicrobiana contra un amplio rango de microorganismos (Möller y col., 2004) y ha sido clasificado (Sagoo y col., 2002) por la FDA (*Food and Drug Administration*, Administración de Alimentos y Medicamentos en español), la agencia regulatoria del gobierno de los Estados Unidos, como un aditivo GRAS (*Generally Recognized As Safe*, generalmente reconocido como seguro en español).

Adicionalmente, se han estudiado ampliamente diversas propiedades mecánicas (como fuerza y elasticidad) de las películas de frutas, debido a que están directamente relacionadas con la calidad del producto final (Rojas-Graü y col., 2006). En algunos casos, se requiere aumentar la fuerza de las películas para hacerlas más resistentes al manejo y esto puede lograrse por medio de tratamientos que promuevan la reticulación de la película. Diversos estudios demuestran que la fuerza tensil de películas comestibles a base de proteínas, aumenta después de su exposición a la radiación UVC (Gennadios y col., 1998; Liu y col., 2004). Sin embargo, la radiación UVC se ha aplicado principalmente a películas a base de proteínas y no se conocen sus efectos sobre películas comestibles elaboradas con polisacáridos. Por lo cual, el objetivo de esta investigación fue

determinar el efecto de la radiación UVC sobre las propiedades de películas comestibles elaboradas con jugo de granada y quitosano.

2 Materiales y métodos

2.1 Materiales

Se utilizaron jugo comercial de granada (Jumex®), quitosano de peso molecular medio (Sigma-Aldrich Chemical Co., Toluca, Edo. de México), ácido cítrico (Meyer, México, D.F.) para disolver el quitosano, y glicerol (Merck Co., Darmstadt, Alemania) como agente plastificante.

2.2 Métodos

2.2.1 Análisis del jugo de granada

El jugo de granada fue caracterizado en algunas de sus propiedades. La medición de sólidos solubles totales ($^{\circ}\text{Bx}$) se realizó con un refractómetro digital (Modelo PR-101, Atago CO., LTD, Japón). El pH con un potenciómetro digital modelo pH10 (Conductronic, EE.UU). La acidez fue determinada usando el método 942.15 (AOAC, 1995). El color se midió con un colorímetro (CR-400 Konica Minolta, Nieuwegein, Países Bajos) y los parámetros evaluados fueron L^* (luminosidad), a^* (rojo-verde) y b^* (azul-amarillo) de la escala CIELAB. Las mediciones se realizaron por triplicado.

2.2.2 Preparación de las películas comestibles

Se realizaron pruebas preliminares para determinar la cantidad de ácido cítrico necesario para disolver el quitosano y se encontró que la cantidad mínima requerida era de 1.5 g por cada 100 g de jugo. Tomando en cuenta esto, el jugo de granada se calentó hasta alcanzar 80°C y se agregaron quitosano (1.5%), ácido cítrico (1.5%) y glicerol (1%). El pH final de la solución formadora de película fue 2.79, el cual coincide con el reportado por Park y col. (2002). Esta solución se enfrió hasta temperatura ambiente y se homogeneizó a 2894 rpm durante 30 segundos con un homogeneizador Ultra Turrax T25 Basic (IKA-Werck, Alemania). Posteriormente, se eliminaron las burbujas de aire aplicando vacío durante 30 minutos. Para la formación de las películas, se colocaron 10 mL de solución formadora de películas en moldes de silicón (diámetro 5.2 cm), los cuales se colocaron en

un secador a 35°C durante 12 horas. Las películas se almacenaron a HR 33% y 25°C hasta su análisis.

2.2.3 Tratamiento con radiación UVC

Se utilizó una lámpara de radiación UVC (Germicidal Lamp G15T8 Sankyo Denki, Japón) de baja presión, 254 nm y 15 W de potencia inicial. Las películas se colocaron 10 cm por debajo de la lámpara y fueron expuestas a la radiación durante 30, 60, 120, 180 o 1440 min, recibiendo dosis (D) de 32.4, 64.8, 129.6, 194.4 o 1555.2 J/m², respectivamente (Ec. 1). A la mitad del tiempo de exposición, las películas se voltearon y giraron 180° a fin de lograr una radiación uniforme.

$$D = (I)t \quad (1)$$

Donde I es la intensidad (0.018 W/m²) y t es el tiempo de exposición (s).

2.2.4 Análisis de las películas

Se utilizó un micrómetro (DIN 863 I, Mitutoyo, EE.UU.) para medir el espesor en 5 diferentes puntos de cada película. Los parámetros de color (L^* , a^* y b^*) fueron medidos con un colorímetro (CR-400 Konica Minolta, Nieuwegein, Países Bajos) y el cambio neto de color (ΔE) se determinó mediante la Ec. (2) (Guerrero-Beltrán y col., 2009); se reporta el promedio de 5 mediciones.

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

Donde L_0^* , a_0^* y b_0^* son los parámetros de color de las películas sin irradiar.

Las propiedades mecánicas de las películas que se evaluaron fueron fuerza tensil, elongación, módulo de Young y dureza. Se utilizó un analizador de textura (Stable Micro Systems, Haslemere, Inglaterra) con una sonda esférica (diámetro 14 mm). Las películas se colocaron en un juego de anillos de acrílico (diámetro interno 3.9 cm) para mantenerlas fijas. La sonda se desplazó a través de la película a una velocidad de 5 mm/s. La fuerza tensil se calculó dividiendo la fuerza máxima (justo antes de la ruptura) entre el área de la sección transversal de la película (diámetro de la película expuesta en el orificio de los anillos x espesor) (Liu y col., 2004). El porcentaje de elongación (%E) se calculó de acuerdo a la Ec. (3) (Sobral y col., 2001). El módulo de Young se calculó de la pendiente de la región lineal inicial de la curva *esfuerzo vs deformación* y la dureza se obtuvo al estimar el área

bajo la curva (Liu y col., 2004). Se reporta el promedio de 5 mediciones.

$$\%E = \frac{\sqrt{r^2 + d^2} - r}{r} \times 100 \quad (3)$$

Donde r es el radio de la película expuesta en el orificio de los anillos (mm) y d representa el desplazamiento de la sonda desde el punto de contacto con la película hasta el punto de ruptura (mm).

La permeabilidad al vapor de agua (PVA) de las películas se determinó gravimétricamente utilizando el método estándar E96-95 (ASTM, 1995). Se llenaron celdas (pesa filtros) con cloruro de calcio granular (Meyer, México, D.F.) previamente deshidratado, hasta un nivel de 1 cm por debajo de la parte superior. Las películas se cortaron, se colocaron en la parte superior de las celdas y se ajustaron a la circunferencia con Parafilm®. Posteriormente, las celdas se colocaron en un desecador con humedad relativa de 75% (para ello se utilizó una solución sobresaturada de NaCl). Se registró el peso cada 12 horas durante 5 días. La PVA se determinó con las siguientes ecuaciones (Beristain-Bauza y col., 2016):

$$PVA = \frac{VTVA}{\Delta P} \times e \quad (4)$$

$$VTVA = \frac{G/t}{A} \quad (5)$$

Donde G/t es la pendiente de la línea recta (ganancia de peso vs tiempo, g/s), A es el área de la película (área de la abertura de la celda, m²), ΔP es la diferencia de presiones de vapor (Pa) entre la solución sobresaturada de cloruro de sodio y el cloruro de calcio, y e es el espesor de la película (m).

La solubilidad (S) se determinó como el porcentaje de materia no disuelta en agua (Ec. 6). Se reporta el promedio de 5 mediciones.

$$\%S = \left(\frac{P_i - P_f}{P_i} \right) \times 100 \quad (6)$$

Donde P_i es el peso inicial de la muestra seca y P_f es el peso de la muestra seca después del proceso de dispersión en agua.

Adicionalmente, se obtuvieron los espectros tanto de las películas como de los ingredientes utilizados en su elaboración, con la ayuda de un Espectrofotómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) (Bruker, Vertex, Wisconsin, EE.UU.) mediante Reflectancia Total Atenuada (ATR) (Reddy y Yang, 2010). Los espectros se obtuvieron por triplicado y se promediaron. Se utilizaron 64 barridos

con una resolución de 4 cm^{-1} en la región espectral de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ (López-García y col., 2017). Para el análisis de los espectros se utilizó el programa Origin 6.1 (OriginLab Corporation, EE.UU.).

2.2.5 Análisis estadístico

Se realizaron análisis de varianza (ANOVA) y comparaciones con la Prueba de Tukey (nivel de confianza= 95%), utilizando el software Minitab 16.0 (Minitab, Inc., EE.UU.).

3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización del jugo de granada

La Tabla 1 muestra las características fisicoquímicas del jugo de granada. Este jugo puede ser clasificado como un producto líquido de alta acidez ($2.3 < \text{pH} < 4.5$) según CCC (1996). La acidez de cada jugo depende del principal ácido orgánico presente en la fruta, así como del tipo de cultivar y madurez. De forma similar, los sólidos solubles totales también dependen del tipo de cultivar y grado de madurez de la fruta (Guerrero-Beltrán y col., 2009). Pala y Toklucu (2011) caracterizaron jugo de granada, encontrando un pH de 3.35 y $16.25 \text{ }^\circ\text{Bx}$. Cabe mencionar que como el jugo utilizado en este estudio es un jugo comercial (los ingredientes declarados en su etiqueta son agua, azúcares Jumex y concentrado de granada), por lo cual pueden existir diferencias con los valores reportados en otros estudios. Sin embargo, una ventaja de utilizar jugos comerciales radica en que ciertos parámetros, tales como $^\circ\text{Bx}$, acidez y color, están bien controlados, por lo tanto, no se observaron variaciones entre las películas comestibles elaboradas con diferentes lotes de jugo.

Respecto al color, se puede apreciar que el jugo de granada presenta una coloración rojiza ($a^* = 21.15$) con una ligera tonalidad amarilla ($b^* = 15.36$) y moderada luminosidad ($L^* = 32.89$). Ferrari y col. (2010), reportaron valores de $L^* = 41.10$, $a^* = 11.97$ y $b^* = 2.87$ para jugo de granada. Las diferencias observadas con este estudio pueden deberse a la diferencia entre variedades de frutas.

3.2 Propiedades de las películas

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 2, no se observó diferencia significativa ($p > 0.05$) entre el espesor de las películas estudiadas. Respecto al

color, se observa que no hubo diferencia significativa ($p > 0.05$) entre los parámetros de color de las películas antes y después de 30 min de exposición a la radiación (32.4 J/m^2), por lo que el cambio neto de color bajo las mismas condiciones fue mínimo. De acuerdo a LaCie (2012), el observador normal solo percibe diferencias por arriba de 5 o 6 ΔE , por lo tanto, el cambio de color no fue apreciable a simple vista. Sin embargo, al aumentar la dosis de radiación UVC, el cambio neto también incrementó y las diferencias de color fueron detectadas visiblemente. Se ha reportado que la radiación UVC altera el color de las películas comestibles, volviéndolas más amarillas (Gennadios y col., 1998; Liu y col., 2004). En el caso de películas estudiadas con jugo de granada, las antocianinas, que son características de frutos rojos, pueden ser afectadas por la radiación UVC.

Por otra parte, las películas tratadas con radiación UVC incrementaron significativamente ($p < 0.05$) su fuerza tensil (FT). La FT representa la máxima fuerza que la película puede sostener justo antes del rompimiento. Se han observado incrementos en la fuerza tensil de películas comestibles a base de proteínas al ser sometidas a radiación UV (Gennadios y col., 1998; Liu y col., 2004). Este incremento sugiere que los aminoácidos, al absorber la radiación UV, forman reticulaciones covalentes y en el caso de los polisacáridos, podría ocurrir entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. Cuando ocurre entrecruzamiento, las moléculas del polímero se conectan por algún tipo de enlace (covalente, iónico o puente de hidrógeno), éste se puede promover mediante una reacción química o por irradiación. De esta forma, el entrecruzamiento produce un cambio en las propiedades mecánicas de las películas, debido a un incremento en su densidad (Wittaya, 2012).

Tabla 1. Características fisicoquímicas del jugo de granada

Parámetro	Valor
$^\circ\text{Bx}$	11.33 ± 0.58
pH	3.15 ± 0.02
Acidez (%) ¹	0.66 ± 0.02
Color	
L^*	32.89 ± 0.19
a^*	21.15 ± 0.07
b^*	15.36 ± 0.15

¹Calculado como ácido cítrico

Tabla 2. Propiedades de las películas comestibles sometidas a diferentes dosis de radiación UVC

Parámetro	Dosis (J/m ²)					
	0	32.4	64.8	129.6	194.4	1555.2
Espesor (mm)	0.478 ± 0.086 ^a	0.490 ± 0.047 ^a	0.457 ± 0.065 ^a	0.485 ± 0.054 ^a	0.490 ± 0.047 ^a	0.472 ± 0.050 ^a
L*	60.82 ± 1.68 ^a	61.87 ± 0.37 ^{ab}	63.79 ± 0.28 ^b	67.72 ± 0.88 ^c	67.89 ± 0.94 ^c	74.22 ± 1.18 ^d
a*	24.87 ± 1.76 ^a	22.78 ± 1.35 ^{ab}	20.61 ± 0.33 ^{bc}	18.78 ± 0.94 ^c	18.32 ± 0.94 ^c	6.91 ± 1.21 ^d
b*	29.62 ± 1.40 ^a	30.77 ± 0.78 ^{ab}	30.78 ± 3.04 ^{ab}	30.67 ± 1.11 ^{ab}	32.91 ± 0.54 ^{ab}	34.03 ± 0.73 ^b
ΔE	-	2.6	5.32	9.26	10.18	22.84
FT (MPa)	0.299 ± 0.037 ^a	0.465 ± 0.026 ^b	0.574 ± 0.063 ^b	0.648 ± 0.047 ^c	0.655 ± 0.043 ^c	0.809 ± 0.036 ^d
E (%)	78.78 ± 4.96 ^a	70.87 ± 5.77 ^{ab}	67.84 ± 8.78 ^{ab}	61.23 ± 5.02 ^{ab}	59.68 ± 8.27 ^c	53.63 ± 5.41 ^c
MY (MPa)	0.028 ± 0.008 ^a	0.033 ± 0.009 ^a	0.040 ± 0.024 ^a	0.051 ± 0.002 ^a	0.053 ± 0.008 ^a	0.057 ± 0.005 ^a
A (J)	0.114 ± 0.053 ^a	0.138 ± 0.081 ^{ab}	0.202 ± 0.081 ^{ab}	0.223 ± 0.059 ^{ab}	0.229 ± 0.033 ^{ab}	0.289 ± 0.012 ^b
PVA × 10 ⁻¹⁰ (g/Pa s m)	3.59 ± 0.26 ^a	3.33 ± 0.11 ^{ab}	3.36 ± 0.23 ^{ab}	3.61 ± 0.37 ^a	3.59 ± 0.18 ^a	2.71 ± 0.83 ^b
S (%)	67.89 ± 2.07 ^a	66.41 ± 1.48 ^a	65.79 ± 1.38 ^a	67.30 ± 1.42 ^a	66.93 ± 2.75 ^a	62.19 ± 0.79 ^a

Media ± desviación estándar (n=5). Letras diferentes en una misma fila indican diferencia significativa ($p < 0.05$) entre películas

L*, a*, b*: parámetros de color, ΔE: cambio neto de color, FT: Fuerza tensil, E: Elongación, MY: Módulo de Young,

A: Área bajo la curva, PVA: Permeabilidad al vapor de agua, S: Solubilidad

Por el contrario, la elongación de las películas estudiadas disminuyó significativamente ($p < 0.05$) al ser tratadas con radiación UVC. La elongación indica la habilidad de una película para estirarse, es la máxima longitud que puede estirarse antes del rompimiento.

Es probable que, en las películas irradiadas, se promovió el entrecruzamiento de las cadenas de polisacáridos; sin embargo, dicho entrecruzamiento limita la flexibilidad y, por lo tanto, el movimiento de las cadenas durante las pruebas de elongación (Reddy y col., 2012). Los resultados obtenidos concuerdan con lo observado por otros autores. Gennadios y col. (1998) elaboraron películas a base de proteína de soya y reportaron que al exponer las películas a radiación UV, aumentaron su fuerza tensil, pero la elongación disminuyó. Weadock y col. (1983) encontraron que las películas de colágeno expuestas a radiación UV disminuyeron su elongación. Liu y col. (2004) observaron un comportamiento similar en películas a base de proteína de cacahuete. De igual forma, se ha observado un incremento de la fuerza tensil y decremento en la elongación en películas de proteína de soya y proteína de cacahuete, en las que se favoreció el entrecruzamiento por calentamiento (Gennadios y col., 1996) y mediante la adición de ácido cítrico (Reddy y col., 2012). Nawapat y Thawien (2013) encontraron que la elongación de películas de almidón de arroz disminuyó después de la exposición a la radiación UVC. Ellos concluyeron que la fuerza tensil y la elongación están inversamente relacionadas.

El área bajo la curva (A) es otro parámetro importante a considerar cuando se evalúan las propiedades mecánicas de las películas. A representa la energía necesaria para romper la película y puede ayudar a predecir la resistencia de las películas

a la manipulación mecánica (Navarro, 2007). Los resultados indican que el área bajo la curva de las películas estudiadas incrementó al incrementar la dosis UVC. De acuerdo a los resultados obtenidos para FT, se esperaba que A incrementara con la dosis UVC, debido a que se necesita más energía para romper las películas más resistentes. El módulo de Young (MY) o módulo elástico es una medida de la rigidez de la película; entre más alto sea el valor del MY, mayor es la rigidez de la película (Mali y col., 2005). Se observó un ligero incremento del MY al aumentar la dosis UVC; sin embargo, este incremento no fue significativo ($p > 0.05$).

La radiación UVC tampoco afectó la solubilidad en agua de las películas comestibles estudiadas, pero su permeabilidad disminuyó significativamente ($p < 0.05$) cuando las películas fueron expuestas a la dosis máxima de irradiación (1555.2 J/m²). Posiblemente esto se deba a que las películas reticuladas presentan una estructura más compacta, debido a la formación de nuevos enlaces y, por lo tanto, esto impidió que el vapor de agua pasara con facilidad a través de ellas. La PVA es un parámetro importante debido a que, si las películas son empleadas como empaques para alimentos, deben cumplir con características específicas que permitan mantener al alimento fresco. Este proceso de transferencia al vapor de agua ocurre en tres pasos. Primero, las moléculas de agua hacen contacto con la superficie de la película y son absorbidas. Después, las moléculas se difunden a través del espesor de la película y finalmente atraviesan la membrana. Por lo tanto, la transferencia al vapor de agua depende del espesor y de la afinidad entre las moléculas de agua y los componentes de la película (Embuscado y Huber, 2009).

Se observó que los valores de PVA de las películas estudiadas se encontraron en el rango de $2.71\text{-}3.61 \times 10^{-10}$ g/Pa s m. Estos valores son mayores que los reportados (Krotcha, 1992; Gennadios y col., 1994) para polímeros típicos de empaque (cloruro de polivinilideno $0.7\text{-}2.4 \times 10^{-13}$, polietileno de alta densidad 2.4×10^{-13} , polietileno de baja densidad $7.3\text{-}9.7 \times 10^{-13}$, poliéster $1.2\text{-}1.5 \times 10^{-12}$ y celofán $7.7\text{-}8.4 \times 10^{-11}$ g/Pa s m). Sin embargo, se encuentran por debajo de los valores de permeabilidad reportados (Flores-Martínez y col., 2017; Gennadios y col., 1994; Du y col., 2009; Trejo y col., 2001; Sothornvit y Rodsamran, 2008) para otras películas comestibles (película de almidón 2.54×10^{-9} , película de proteína de soja $1.6\text{-}4.4 \times 10^{-9}$, películas de puré de manzana 1.0×10^{-9} , películas con 1% de quitosano 1.37×10^{-9} , y películas de mango 2.46×10^{-9} g/Pa s m). En general, algunos polisacáridos generan películas que no presentan buenas características de barrera al vapor de agua, debido a su naturaleza hidrofílica (Krochta y col., 1994). Sin embargo, esta característica también permite el movimiento del vapor de agua a través de las películas, previniendo la condensación de agua, que puede ser una fuente potencial para el deterioro microbiano en frutas y vegetales.

3.3 Espectroscopía FTIR

En la Fig. 1 se presenta el espectro infrarrojo de jugo de granada en la región de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. En el espectro se observan las bandas asociadas a los carbohidratos en la región de $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$. Se hacen presentes las bandas de glucosa en 1034 y 1080 cm^{-1} y fructosa 1063 cm^{-1} (Tewari e Irudayaraj, 2004) así como de sacarosa en 1055 y 1138 cm^{-1} (Leopold y col., 2011) que son los principales azúcares presentes en el jugo de granada. De igual manera se muestran bandas de absorción en 1715 , 1255 y 915 cm^{-1} , las cuales están asociadas a enlaces de tipo C=O (modo de vibración “*stretching*”), C-O (vibración “*stretching*” del ácido) y O-H (deformación de ácidos), respectivamente. Estrechamiento del enlace C-O y deformación del enlace -OH de alcoholes primarios y terciarios, ocurren en los picos a 1150 y 1050 cm^{-1} . La banda de absorción a 2940 cm^{-1} pertenece al enlace C-H (“*stretching*”), estas bandas fueron similares a las obtenidas en el trabajo de Hasan y col., (2008).

En la Fig. 2 se observa el espectro FTIR del glicerol y sus principales bandas de absorción. En la región denominada huella dactilar, se muestran bandas en el intervalo de 860 y 995 cm^{-1} , las cuales se

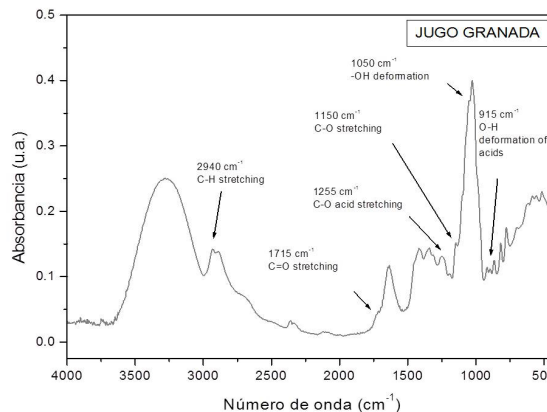


Fig. 1. Espectro del jugo de granada obtenido por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en la región de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

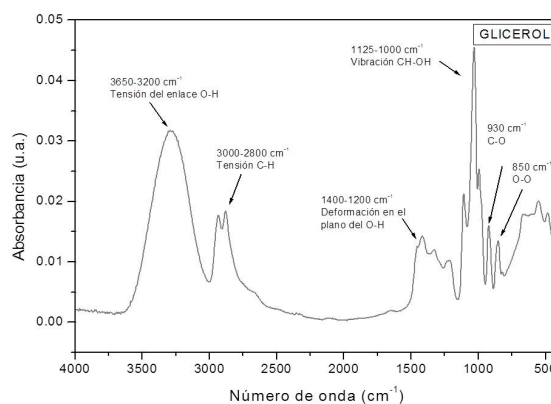


Fig. 2. Espectro del glicerol obtenido por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en la región de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

asignan a vibraciones del enlace C-C del esqueleto del glicerol, también se observan bandas a 850 y 930 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de los grupos O-O y C-O, respectivamente. En el intervalo de $1125\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ se observa la vibración del enlace CH-OH y la deformación en el plano del enlace O-H se presenta en el intervalo de 1400 a 1200 cm^{-1} . Las señales en 1029 cm^{-1} están asociadas a las vibraciones correspondientes al enlace C-O de los carbonos C_1 y C_3 (carbonos extremos), mientras que la banda en 1109 cm^{-1} se asocia al enlace C-O del carbono C_2 (carbono intermedio). Las bandas en $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ y $3650\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la tensión de los enlaces C-H y O-H (Caicedo y col., 2010).

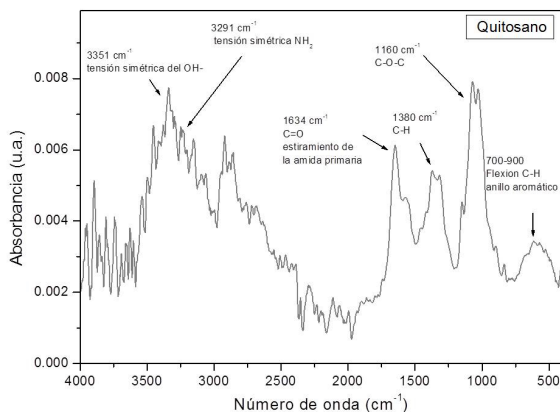


Fig. 3. Espectro del quitosano (1.5%) obtenido por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en la región de 4000-400 cm^{-1} .

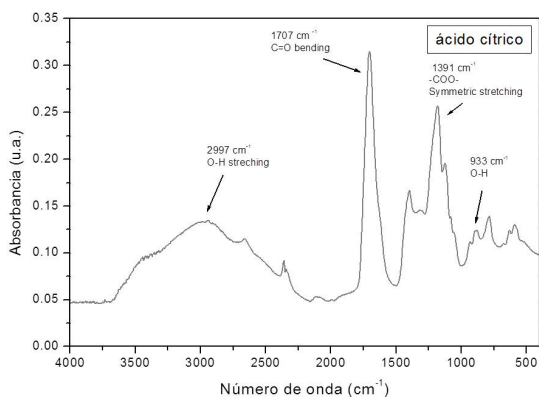


Fig. 4. Espectro del ácido cítrico (1.5%) obtenido por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en la región de 4000-500 cm^{-1} .

En el espectro infrarrojo del quitosano (Fig. 3), se observan las bandas características a 3351 y 3291 cm^{-1} que corresponden a la tensión simétrica del OH- y NH_2 , respectivamente (Ledezma y col., 2016), además las bandas en 3279 cm^{-1} indica que posee una amina secundaria N-H y es confirmada en el pico de 710 cm^{-1} . También se observa una amina primaria que corresponde al pico de 3363 cm^{-1} y que se confirma con el pico de 1553 cm^{-1} . En el pico de 1380 cm^{-1} se observa la presencia de enlaces metílicos entre el carbono y el hidrógeno (C-H), y sobre el pico que corresponde a 1634 cm^{-1} se observa el estiramiento C=O de la amida primaria (Stuart, 2004). Las bandas presentes entre 3500 y 2800 cm^{-1} son el resultado de las tensiones vibracionales del grupo funcional O-H debido a la captación de moléculas de agua y

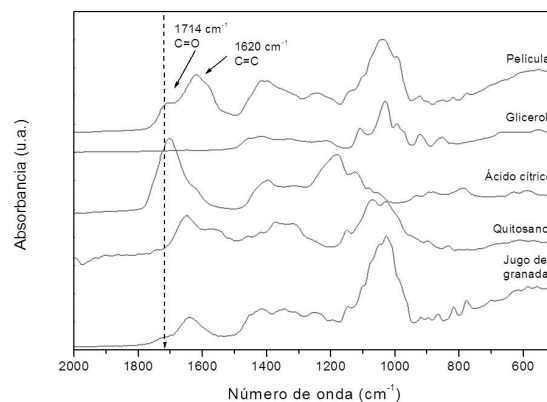


Fig. 5. Espectros de jugo de arándano, quitosano (1.5 %), ácido cítrico (1.5%), glicerol y película comestible elaborada con jugo de arándano/quitosano obtenidos por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en la región de 2000-400 cm^{-1} .

la presencia de O-H de la estructura del quitosano (Monter-Miranda y col., 2016).

En la Fig. 4 se presenta el espectro típico del ácido cítrico, donde se muestran las bandas asociadas a los principales grupos funcionales presentes en la muestra. Las bandas a 933 y 1391 cm^{-1} corresponden a los enlaces O-H y -COO-, respectivamente. El enlace C=O del ácido carboxílico se hace presente en el pico a 1707 cm^{-1} y se observa un enlace O-H a 2997 cm^{-1} (Stuart, 2004).

En la Fig. 5 se muestran los espectros infrarrojos del jugo de granada, quitosano, ácido cítrico y glicerol que fueron los materiales utilizados para la formación de la película así como el espectro de la película (jugo de granada/quitosano) todos ellos en la región de 2000-400 cm^{-1} . Esta comparación de espectros se hizo con el objetivo de encontrar bandas de los grupos funcionales presentes en los materiales utilizados y que pudieran presentar alguna similitud (o cambio) con el espectro de la película (jugo de granada/quitosano) generada. Lo que se puede observar es que en el espectro de la película se conservan las bandas de los carbohidratos (1200-900 cm^{-1}) que se hacen presentes en el espectro del jugo de granada, lo cual nos podría indicar que los azúcares del jugo están presentes en la película. Otra banda que se hizo presente en el espectro de la película fue alrededor de 1714 cm^{-1} que corresponde al grupo C=O del grupo carbonilo que fue inducido por la presencia del ácido cítrico que de acuerdo a Reddy y Yang (2010) nos indica la unión química entre el ácido cítrico y el quitosano. La banda en 1620 cm^{-1} está

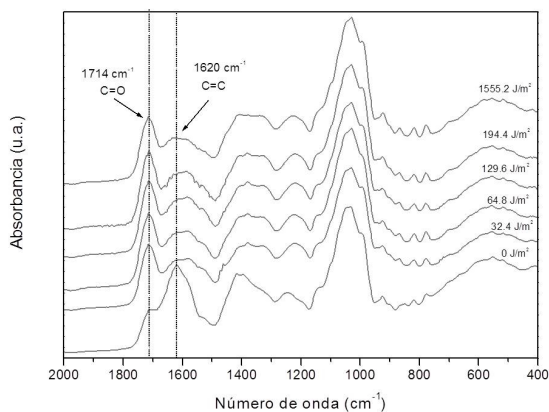


Fig. 6. Espectros de películas comestibles elaboradas con jugo de granada/quitosano sometidas a diferentes dosis de radiación UVC, obtenidos por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en la región de 4000-500 cm^{-1} .

relacionada con el grupo C=C del anillo aromático de la estructura de las antocianinas.

Finalmente, en la Fig. 6 se muestran los espectros infrarrojos, en el rango de 2000 a 400 cm^{-1} , de las películas (jugo de granada/quitosano) generadas y sometidas a las diferentes dosis de radiación UVC estudiadas. Como se mencionó anteriormente, las películas fueron sometidas a radiación UVC con el objetivo de inducir el proceso de reticulación. La espectroscopia infrarroja nos ayudó a confirmar de manera cualitativa los cambios estructurales obtenidos en las películas por la acción de las diferentes dosis de radiación UVC, así como a determinar que dosis de radiación UVC fue la mínima necesaria para detectar estos cambios en el espectro de la película y confirmar algún proceso de degradación de los compuestos bioactivos (antocianinas) presentes en la película. En la dosis más baja de radiación UVC (32.4 J/m^2) que se aplicó, algunos cambios en la línea del espectro fueron observados, estos cambios pueden ser visualizados en las bandas a 1714 y 1620 cm^{-1} . Estos resultados confirman lo presentado en la Tabla 2, donde se observa que las propiedades fisicoquímicas de las películas se han modificado desde la aplicación de la primera dosis de radiación UVC. La banda en 1714 cm^{-1} corresponde al enlace C=O (Vardin y col., 2008) y se puede observar un aumento en la intensidad de la absorción, lo que indica que se está llevando a cabo un reordenamiento molecular (reticulación) causado por el efecto de la dosis de radiación UVC. Al aplicar las demás dosis de radiación UVC estudiadas, esta banda permanece sin cambios. Por otra parte en

la banda 1620 cm^{-1} , que corresponde con el enlace C=C del anillo aromático presente en la estructura de las antocianinas (Ortega y col., 2007), se observa un ensanchamiento de banda y disminución en la intensidad de la absorción, lo que pudiera sugerir que se ve comprometida la estabilidad de las antocianinas siendo afectadas por la radiación UVC en sus dobles enlaces, lo que posteriormente pudiera producir su degradación y decoloración (Francis, 1989), esto se observó de manera más clara cuando se aplicó la dosis máxima de radiación UVC (1555.2 J/m^2), ya que el cambio en la línea del espectro de las películas fue mayor, y la banda a 1620 cm^{-1} presentó una mayor disminución en la intensidad de la absorción en comparación con la película sin irradiar. Con esto podemos concluir que, con la dosis de radiación UVC mínima aplicada (32.4 J/m^2) se puede inducir el reordenamiento molecular (reticulación) sin llegar a un daño mayor de las antocianinas y que se traduzca en una pérdida de color de la película ya que ello comprometería la funcionalidad de éstas, sobre todo si se proyectan aplicar como recubrimientos comestibles.

Conclusiones

La radiación ultravioleta de onda corta modificó algunas propiedades de las películas comestibles estudiadas. La fuerza tensil de las películas de jugo de granada y quitosano aumentó conforme aumentó la dosis de radiación UVC, pero su elongación disminuyó. El color de estas películas comestibles fue modificado por la dosis de radiación UVC a la que fueron sometidas. La radiación UVC produjo cambios estructurales en las películas comestibles (pérdida de dobles enlaces), los cuales fueron más marcados en la dosis más alta aplicada (1555.2 J/m^2). Se necesita mayor investigación sobre el efecto de la radiación UVC en películas comestibles elaboradas con polisacáridos y jugos de frutas, especialmente con respecto a sus propiedades mecánicas, a fin de generar información indispensable para su posible aplicación como empaques o recubrimientos comestibles. Adicionalmente, se recomienda para un estudio posterior, realizar un análisis más detallado de las bandas resultantes de los procesos de reticulación y degradación de las antocianinas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) de México y a la Universidad de las Américas Puebla (UDLAP) por el apoyo financiero al proyecto (CB-2011-01-0169864) titulado: “Modelación Cuantitativa de la Inactivación Microbiana al Aplicar Luz Ultravioleta de Onda Corta en Combinación con Otros Factores”. A.S. López-Díaz agradece al CONACyT y a la UDLAP por el apoyo recibido para sus estudios doctorales; M.A. Ríos-Corripio agradece al CONACyT y a la UDLAP por el apoyo recibido para su estancia posdoctoral. Agradecemos al Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada del Instituto Politécnico Nacional (CIBA-IPN) y en especial al Dr. Marlon Rojas López por el apoyo recibido para la realización de los estudios de FTIR.

Referencias

- AOAC. (1995). *Official Methods of Analysis*. 16th ed. Gaithersburg, MD: AOAC International.
- ASTM. (1995). Standard test methods for water vapor transmission of materials (E96-95). En: Annual Book of ASTM Standards, (American Society for Testing and Materials), Pp. 697-704. Philadelphia, PA.
- Beristain-Bauza, S. C., Mani-López, E., Palou, E. y López-Malo, A. (2016). Antimicrobial activity and physical properties of protein films added with cell-free supernatant of *Lactobacillus rhamnosus*. *Food Control* 62, 44-51.
- Caicedo, C. H., Ayala, G., Agudelo, A. C. y Vargas, R. A. (2010). Effect of glycerol on the electrical properties, phase behavior and water vapor permeability in films based on potato starch. *Revista Colombiana de Física* 42, 439-448.
- CCC. (1996). *A Complete Course in Canning and Related Processes. Microbiology, Packaging, HACCP and Ingredients*. CTI Publications, Timonium, MD.
- D’Aquino, S., Palma, A., Schirra, M., Continella, A., Tribulato, E. y La Malfa, S. (2010). Influence of film wrapping and fludioxonil application on quality of pomegranate fruit. *Postharvest Biology and Technology* 55, 121-128
- Domínguez-Courtney, M. F. y Jiménez-Munguía, M. T. (2012). Películas comestibles formuladas con polisacáridos: propiedades y aplicaciones. *Temas Selectos en Ingeniería de Alimentos* 6, 110-121.
- Du, W. X., Olsen, C. W., Avena-Bustillos, R. J., McHugh, T. H., Levin, C. E., y Friedman, M. (2009). Effects of allspice, cinnamon, and clove bud essential oils in edible apple films on physical properties and antimicrobial activities. *Journal of Food Science* 74, M372-378.
- Dutta, P.K., Tripathi, S., Mehrotra, G.K. y Dutta, J. (2009). Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chemistry* 114, 1173-1182.
- Embuscado, M. E. y Huber K. C. (2009). *Edible Films and Coatings for Food Applications*. Editorial Springer, EE.UU.
- Ferrari, G., Maresca, P. y Ciccarone, R. (2010). The application of high hydrostatic pressure for the stabilization of functional foods: Pomegranate juice. *Journal of Food Engineering* 100, 245-253.
- Flores-Martínez, N. L., Valdez-Fragoso, A., Jiménez-Islas, H. y Pérez-Pérez, M. C. (2017). Physical, barrier, mechanical and microstructural properties of *Aloe vera*-gelatin-glycerol edible films incorporated with *Pimienta dioica* L. Merrill essential oil. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 16, 109-119.
- Francis, F. J. (1989). Food colorants: anthocyanins. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 28, 273-314.
- Gennadios A., Bradenburg A. H., Park J. W., Weller C. L. y Testin R. F. (1994). Water vapor permeability of wheat gluten and soy protein isolate films. *Industrial Crops and Products* 2, 189-195.
- Gennadios, A., Ghorpade, V. M., Weller, C. L. y Hanna, M. A. (1996). Heat curing of soy protein films. *Transactions of the ASAE-American Society of Agricultural Engineers* 39, 575-580.
- Gennadios, A., Rhim, J. W., Handa, A., Weller, C. L. y Hanna, M. A. (1998). Ultraviolet radiation affects physical and molecular properties of soy protein films. *Journal of Food Science* 3, 1-4.

- Guerrero-Beltrán, J. A., Welti-Chanes, J. y Barbosa-Cánovas, G. V. (2009). Ultraviolet-C light processing of grape, cranberry and grapefruit juices to inactivate *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Food Process Engineering* 32, 916-932.
- Hernández-Carrillo, J. G., Valdez-Fragoso, A., Welti-Chanes, J. y Mújica-Paz, H. (2015). Tracing phenolic compounds through manufacturing of edible films from orange and grapefruit peels. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 14, 567-578.
- Influence of film wrapping and fludioxonil application on quality of pomegranate fruit. *Postharvest Biology and Technology* 55, 121-128.
- Krochta J. M. (1992). Control of mass transfer in food with edible-coatings and films. En: *Advances in Food Engineering*, (R. P. Singh y M. A. Wirakartakusumah, eds.), Pp. 517-537. CRC Press, Florida.
- LaCIE. (2012). Libro blanco de la gestión del color. Disponible en: <http://www.prodesgrafica.com/userfiles/file/LACIE%20colormanagement.es.pdf>. Accesado: 20 mayo 2016.
- Ledezma-Delgadillo, A., Carrillo-González, R., San Martín-Martínez, E., Jaime-Fonseca, M. R. y Chacón-López, M. A. (2016). Nanocápsulas de urea en quitosano y ácido polimetacrílico y su aplicación en cultivo hidropónico de lechuga (*Lactuca sativa* L). *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 15, 423-431.
- Leopold, L. F., Leopold, N., Diehl, H. A. y Socaciu, C. (2011). Quantification of carbohydrates in fruit juices using FTIR spectroscopy and multivariate analysis. *Journal of Spectroscopy* 26, 93-104.
- Liu, C. C., Tellez-Garay, A. M. y Castell-Perez, M. E. (2004). Physical and mechanical properties of peanut protein films. *LWT-Food Science and Technology* 37, 731-738.
- López-García, F., Jiménez-Martínez, C., Guzmán-Lucero, D., Maciel-Cerda, A., Delgado-Macuil, R., Cabrero-Palomino, D., Terrés-Rojas, E. y Arzate-Vázquez, I. (2017). Physical and chemical characterization of a biopolymer film made with corn starch and nopal xocostle (*Opuntia joconosotle*) mucilage. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 16, 147-158.
- Mali, S., Sakanaka, L. S., Yamashita, F. y Grossmann, M. V. E. (2005). Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers* 60, 283-289.
- McHugh, T. H., Huxsoll, C. C. y Krochta, J. M. (1996). Permeability properties of fruit puree edible films. *Journal of Food Science* 61, 88-91.
- Möller, H., Grelier, S., Pardon, P. y Coma, V. (2004). Antimicrobial and physicochemical properties of chitosan-HPMC-based films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52, 6585-6591.
- Monter-Miranda, J. G., Tirado-Gallegos, J. M., Zamudio-Flores, P. B., Rios-Velasco, C., Ornelas-Paz, J. de J., Salgado-Delgado, R., Espinosa-Solis, V. y Hernández-Centeno, F. (2016). Extracción y caracterización de propiedades fisicoquímicas, morfológicas y estructurales de quitina y quitosano de *Brachystola magna* (Girard). *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 15, 749-761.
- Navarro, N. (2007). Efecto de la Composición de Recubrimientos Comestibles a Base de Hidroxipropilmetilcelulosa y Cera de Abeja en la Calidad de Ciruelas, Naranjas y Mandarinas. Tesis de Doctorado en Tecnología de Alimentos, Universidad Politécnica de Valencia, España.
- Nawapat, D. y Thawien, W. (2013). Effect of UV-treatment on the properties of biodegradable rice starch films. *International Food Research Journal* 20, 1313-1322.
- Ortega, G., Bermello, A., Guerra, M. Michelena, G., Castillo, G., Armenteros, S., Mieres, G., Carreras, E., Crespo, D., Matos, S. y Legrá, S. (2007). Estudios de separación y caracterización de pigmento en caldos de fermentación de *Botryodiplodia theobromae*. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar* 41, 27-34.
- Pala, C. U. y Toklucu, A. K. (2011). Effect of UV-C light on anthocyanin content and other quality parameters of pomegranate juice. *Journal of Food Composition and Analysis* 24, 790-795.

- Park, S. Y., Marsh, K. S. y Rhim, J. W. (2002). Characteristics of different molecular weight chitosan films affected by the type of organic solvents. *Journal of Food Science* 67, 194-197.
- Reddy, N. y Yang, Y. (2010). Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry* 118, 702-711.
- Reddy, N., Jiang, Q. y Yang, Y. (2012). Preparation and properties of peanut protein films crosslinked with citric acid. *Industrial Crops and Products* 39, 26-30.
- Rinaudo, M. (2006). Chitin and Chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science* 31, 603-632.
- Rodríguez-Marín, M. L., Alvarez-Ramírez, J. y Bello-Perez, L. A. (2016). Influence of storage time on mechanical properties of films made with montmorillonite/flour (unripe banana and rice) blends. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 15, 433-439.
- Rojas-Graü, M., Avena-Bustillos, R., Friedman, M., Henika, P., Martín-Belloso, O. y McHugh, T. (2006). Mechanical, barrier and antimicrobial properties of apple puree edible films containing plant essential oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 9262-9267.
- Sagoo, S., Board, R. y Roller, S. (2002). Chitosan inhibits growth of spoilage micro-organisms in chilled pork products. *Food Microbiology* 19, 175-182.
- Sothornvit, R., y Rodsamran, P. (2008). Effect of a mango film on quality of whole and minimally processed mangoes. *Postharvest Biology and Technology* 47, 407-415.
- Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inglaterra.
- Tewari, J. e Irudayaraj, J. (2004). Quantification of saccharides in multiple floral honeys using Fourier transform infrared microattenuated total reflectance spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52, 3237-3243.
- Trejo, V., Aragón, N. y Miranda, P. (2001). Estimación de la permeabilidad al vapor de agua en películas a base de quitosán. *Revista de la Sociedad Química de México* 45, 01-05.
- Vardin, H., Tay, A., Ozen, B. y Mauer, L. (2008). Authentication of pomegranate juice concentrate using FTIR spectroscopy and chemometrics. *Food Chemistry* 108, 742-748.
- Weadock, K., Olson, R. M. y Silver, F. H. (1983). Evaluation of collagen crosslinking techniques. *Biomaterials, Medical Devices, and Artificial Organs* 11, 293-318.
- Wittaya, T. (2012). *Protein-Based Edible Films: Characteristics and Improvement of Properties*. INTECH Open Access Publisher, Croacia.