



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

---

**Centro de Desarrollo de Productos Bióticos**

---

**CARACTERIZACIÓN DE SOLUCIONES  
FORMADORAS DE PELÍCULAS ELABORADAS CON  
HARINA Y ALMIDÓN DE CEBADA**

**T E S I S**

Que para obtener el grado de Maestría en  
Ciencias en Desarrollo de Productos Bióticos

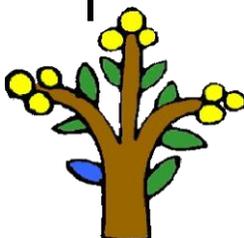
**PRESENTA**

I.Q. Isaí Mendoza Brito

**Directoras de tesis**

Dra. Perla Osorio Díaz

Dra. María del Carmen Núñez Santiago



Yautepec, Morelos.

Enero 2012.

El presente trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Control de Calidad del Departamento de Desarrollo Tecnológico del Centro de Desarrollo de Productos Bióticos (CeProBi) del Instituto Politécnico Nacional (IPN) bajo la dirección de la Dra. Perla Osorio Díaz y la Dra. María del Carmen Núñez Santiago.

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) y a la Secretaría de Investigación y Posgrado (SIP-IPN) por las becas otorgadas para la realización de estos estudios.



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Yautepec, Morelos siendo las 12:30 horas del día 22 del mes de Noviembre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CeProBi para examinar la tesis titulada:

"Caracterización de soluciones formadoras de películas elaboradas con harina y almidón de cebada"

Presentada por el alumno:

Mendoza	Brito	Isaí						
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)						
		B	0	9	1	3	8	6

Con registro:

aspirante de:

Maestría en Ciencias en Desarrollo de Productos Bióticos

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Dra. Perla Osorio Díaz

Dra. María del Carmen Núñez Santiago

Dr. Luis Arturo Bello Pérez

Dra. Alma Angélica del Villar Martínez

M. en C. Claudia Andrea Romero Bastida

Dra. Rosalja América González Soto

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. Antonio Ruperto Jiménez Aparicio



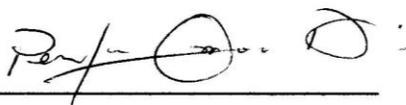
*Handwritten mark*

## DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD

Yautepec, Morelos; a 6 de Enero del 2012

Con base en el artículo 57 fracción I del reglamento de Estudios de Posgrado vigente y en la Sección IV del Código de Ética del IPN, hacemos constar que el trabajo de tesis **“Caracterización de soluciones formadoras de películas elaboradas con harina y almidón de cebada”** es responsabilidad de las C. Dra. Perla Osorio Díaz y Dra. María del Carmen Núñez Santiago y del C. I.Q. Isai Mendoza Brito y que ni los datos experimentales ni el texto han sido usados para obtener otro grado académico en el país o en el extranjero. Cualquier colaboración o cita textual fue declarada y reconocida en el documento.

ATENTAMENTE



Dra. Perla Osorio Díaz  
Directora de Tesis



Dra. María del Carmen Núñez Santiago  
Directora de Tesis



I.Q. Isai Mendoza Brito  
Alumno



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de **Yautepec, Morelos** el día **6** del mes de **Enero** del año **2012**, el que suscribe **Isaí Mendoza Brito** alumno del Programa de **Maestría en Ciencias en Desarrollo de Productos Bióticos** con número de registro **B091386**, adscrito al **Centro de Desarrollo de Productos Bióticos**, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la **Dra. Perla Osorio Díaz** y **Dra. María del Carmen Núñez Santiago** y cede los derechos del trabajo intitulado **“Caracterización de soluciones formadoras de películas elaboradas con harina y almidón de cebada”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **Carretera Yautepec-Jojutla, Km. 6, calle CEPROBI No. 8, Col. San Isidro, Yautepec, Morelos, México. C.P. 62731, Apartado Postal 24. Teléfonos: (735) 394 20 20, 394 18 96, (55) 57 29 69 00 Ext. 82500 / 82505. Fax 82512, 82521**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

*Isaí Mendoza Brito*

---

**I.Q. Isaí Mendoza Brito**

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por permitirme concluir esta etapa de mi vida personal y profesional.

A mi comité tutorial: Dra. Perla Osorio Díaz, Dra. María del Carmen Núñez Santiago, Dr. Luis Arturo Bello Pérez, M. en C. Claudia Andrea Romero Bastida, Dra. Alma Angélica del Villar Martínez y a la Dra. Rosalía A. González Soto, por sus observaciones, sugerencias y apoyo para el mejoramiento de este trabajo.

Al Dr. Luis Arturo Bello Pérez, por brindarme la confianza para formar parte del grupo de investigación.

A la Dra. María del Carmen Núñez Santiago, por su valiosa ayuda y tiempo para resolver mis dudas y por el aprendizaje recibido, así como sus consejos y apoyo moral en momentos difíciles.

A la Dra. Perla Osorio Díaz, por su sinceridad y sus observaciones en diferentes etapas de este proceso, para el mejoramiento de mi formación profesional.

A mis compañeros y amigos, Victor, Mario, Fer, Chucho, Lau, Fan, Lupita, Viri, Vicky, Sandra, Yadi, Luz, Alma, y hasta los que demostraron no serlo, por permitirme conocerlos y aprender de ustedes diferentes cosas y ejemplos.

A todas aquellas personas que durante mi trayecto como estudiante de la maestría me hicieron ver mis errores y defectos voluntaria o involuntariamente.

## DEDICATORIA

A mis Padres y hermanos, porque han sido mi motor y mi razón para seguir adelante, por apoyarme y darme confianza y ánimos en todo momento para conseguir estos logros juntos, esto también es gracias a ustedes y para ustedes. Los quiero mucho.

A LEMM♥, por brindarme su apoyo y cariño incondicional desde siempre, por ser para mí un ejemplo a seguir y una inspiración cuando se desean lograr y hacer bien las cosas, así como enseñarme otra perspectiva de la vida y hacerme feliz. Te amo.

A Dios, por escucharme, guiarme, darme paciencia, confianza, fé, una familia llena de amor y una gran compañera, "todo eso en una sola vida, no puedo pedir más".

# ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE CUADROS	viii
ABREVIATURAS	ix
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xii
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISIÓN DE LITERATURA</b>	<b>2</b>
2.1 Generalidades de la cebada	2
2.1.1 Procesamiento del grano de cebada	3
2.1.2 Composición química del grano de cebada	4
2.1.2.1 Contenido de almidón del grano de cebada	4
2.1.2.2 $\beta$ -Glucanos en cebada	6
2.1.2.3 Proteínas en cebada	6
2.2 Estructura y composición química del almidón	7
2.2.1 Amilosa	8
2.2.2 Amilopectina	9
2.2.3 Organización de la estructura del gránulo de almidón	9
2.2.4 Estructura cristalina del almidón	12
2.2.5 Hidrólisis enzimática del almidón	13
2.2.6 Funcionalidad del almidón	15
2.2.6.1 Propiedades de digestibilidad del almidón	16

2.2.6.2 Propiedades térmicas del almidón	19
2.3 Soluciones formadoras de películas	21
2.3.1 Reología de fluidos	22
2.3.1.1 Viscosidad	22
2.3.2 Tensión superficial de soluciones	26
2.4 Recubrimientos y/o películas comestibles y sus componentes	28
2.4.1 Adición de los plastificantes en recubrimientos comestibles	29
2.4.2 Las proteínas como parte de los recubrimientos comestibles	30
2.4.3 Los lípidos como parte de los recubrimientos comestibles	31
2.4.4 Polisacáridos formadores de recubrimientos comestibles	31
2.4.4.1 Almidón como base de recubrimientos y/o películas	32
2.4.5 Técnicas de elaboración de películas	33
2.4.6 Caracterización de las propiedades funcionales de películas	34
2.4.6.1 Propiedades mecánicas y de barrera de películas	35
2.4.6.1.1 Mecanismo de transporte de masa	37
2.4.6.1.2 Permeabilidad a los gases	38
2.4.6.1.3 Permeabilidad al vapor de agua	39
2.5 Diseño de experimentos	41
<b>JUSTIFICACIÓN</b>	44
<b>OBJETIVOS</b>	45
2.6 Objetivo general	45
2.7 Objetivos específicos	45
<b>3. METODOLOGÍA</b>	46

3.1 Materiales	46
3.2 Metodología	46
3.2.1 Aislamiento del almidón	47
3.2.2 Obtención de las harinas	47
3.2.3 Análisis químico proximal	48
3.2.4 Análisis térmico	49
3.2.5 Diseño central compuesto y análisis de superficie de respuesta	49
3.2.6 Preparación de las soluciones formadoras de películas	51
3.2.7 Determinación de la viscosidad y tensión superficial	51
3.2.8 Preparación de películas	51
3.2.9 Determinación de la tensión a la fractura y porcentaje de elongación	52
3.2.10 Determinación de permeabilidad al vapor de agua	53
3.2.11 Análisis de digestibilidad	53
3.3 Análisis Estadístico	56
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSION</b>	57
4.1 Análisis químico proximal de harinas y almidones de cebada	57
4.2 Análisis térmico de harinas y almidones de cebada	59
4.3 Determinación de la viscosidad y tensión superficial de soluciones formadoras de películas	61
4.4 Determinación de las propiedades mecánicas y de barrera de películas de harina y almidón de cebada	71
4.5 Análisis de digestibilidad de harinas y almidones nativos, soluciones formadoras de películas y películas	74
<b>5. CONCLUSIONES</b>	78

<b>6. PERSPECTIVAS</b>	79
<b>7. LITERATURA CITADA</b>	80

## ÍNDICE DE FIGURAS

Número	Figura	Página
1	Partes que integran un grano de cebada (Sección longitudinal vertical). Fuente: Adaptado de BeMiller y Whistler (2009); Revista Mash (2009).	5
2	Estructura química de la (a) amilosa y la (b) amilopectina. Fuente: Adaptado de Tester y Karkalas (2004).	8
3	Diagrama de la estructura molecular de racimo o “cluster” de la amilopectina. Fuente: Adaptado de Buléon y col. (1998).	10
4	Representación esquemática de la estructura cristalina separada por láminas amorfas del gránulo de almidón. Fuente: Adaptado de Buléon y col. (1998).	10
5	Patrones de difracción de rayos X en diferentes almidones: tipo A (cereales), B (tubérculos) y C (leguminosas, tubérculos y semillas). Fuente: Adaptado de Spence y Jane (1999).	12
6	Empaquetamiento de las dobles hélices con la estructura polimórfica cristalina de la amilosa: tipo A o monoclinica (A) y tipo B o hexagonal (B). Fuente: Adaptado de Buléon y col. (1998).	13
7	Esquema de la formación de complejos amilosa-lípido durante el proceso de gelatinización. Fuente: Adaptado de Kawai y col. (2011).	19
8	Representación esquemática de los cambios en el almidón durante el calentamiento en exceso de agua.	20

	Fuente: Rooney y Huang (2001).	
9	Comportamiento de la viscosidad aparente independiente del tiempo en fluidos.	24
	Fuente: Adaptado de Sahim y Sumnu (2007).	
10	Geometría de cilindro concéntrico.	26
	Fuente: Adaptado de Sahim y Sumnu (2007).	
11	Imagen de la determinación de la tensión superficial de un líquido por el método de placa de Wilhelmy.	27
	Fuente: Compañía LAUDA (2011).	
12	Representación esquemática del proceso de difusión activada de una molécula permeante sobre un sistema polimérico de un recubrimiento o película.	38
	Fuente: Adaptado de Miller y Krochta (1997).	
13	Esquema general de trabajo.	46
14	Representación esquemática de la muestra para la evaluación de las propiedades mecánicas.	53
15	Efecto de la concentración de almidón y glicerol sobre la viscosidad de SFP de ACI (a) y ACP (b). Simbología de la concentración de almidón: 2% (○), 2.29% (□), 3% (Δ), 3.71% (☆), 4% (◇). Nomenclatura de la concentración de glicerol: 20% (rojo), 22.83% (azul), 30% (naranja), 37.07% (verde) y 40% (negro).	64
16	Efecto de la concentración de almidón y glicerol sobre la viscosidad de SFP de HCI (a) y HCP (b). Simbología de la concentración de almidón: 2% (○), 2.29% (□), 3% (Δ), 3.71% (☆), 4% (◇). Nomenclatura de la concentración de glicerol: 20% (rojo), 22.83% (azul), 30% (naranja), 37.07% (verde) y 40% (negro).	65
17	ASR de viscosidad de soluciones de ACI (a), HCI (c), ACP (b) y HCP (d).	66

18	ASR de tensión superficial de soluciones de ACI (a), HCl (c), ACP (b) y HCP (d).	68
----	--	----

## ÍNDICE DE CUADROS

Número	Cuadro	Página
1	Características de gránulos de almidón de diferentes fuentes botánicas.	11
2	Esquema experimental del diseño central compuesto para dos factores.	50
3	Composición química de muestras de harina y almidón de cebada.	58
4	Propiedades térmicas de gelatinización de muestras de harina y almidón de cebada.	61
5	Coefficientes del modelo polinomial de predicción de las variables de respuesta.	69
6	Análisis de varianza de los coeficientes del modelo de regresión polinomial.	70
7	Propiedades mecánicas y de barrera de películas de harina y almidón de cebada.	73
8	ADR, ADL y AR de harinas y almidones nativos, películas y soluciones formadoras de películas de cebada integral y perlada.	76

## ABREVIATURAS

ACI	Almidón de cebada integral
ACP	Almidón de cebada perlada
ADL	Almidón de digestión lenta
ADR	Almidón de digestión rápida
AR	Almidón resistente
ASR	Análisis de superficie de respuesta
AT	Almidón total
b.s.	Base seca
CDB	Calorimetría diferencial de barrido
DCC	Diseño central compuesto
SFP_ACI	Solución formadora de película de almidón de cebada integral
SFP_ACP	Solución formadora de película de almidón de cebada perlada
SFP_HCI	Solución formadora de película de harina de cebada integral
SFP_HCP	Solución formadora de película de harina de cebada perlada
FDT	Fibra dietaria total
GP	Grado de polimerización
HCI	Harina de cebada integral
HCP	Harina de cebada perlada
HR	Humedad relativa
PVA	Permeabilidad al vapor de agua
PVOH	Alcohol polivinílico
P_ACI	Película de almidón de cebada integral

P_ACP	Película de almidón de cebada perlada
P_HCI	Película de harina de cebada integral
P_HCP	Película de harina de cebada integral
$T_i$	Temperatura inicial (°C)
$T_f$	Temperatura final (°C)
TF	Tensión a la fractura (MPa)
$T_p$	Temperatura pico (°C)
TS	Tensión superficial (mN/m)
%E	Porcentaje de elongación
Letras griegas	
$\mu$	Viscosidad (Pa.s)
$\dot{\gamma}_{yz}$	Velocidad de deformación ( $s^{-1}$ )

## RESUMEN

El uso de polímeros sintéticos para la protección, envasado y conservación de productos ha crecido enormemente en los últimos años, sin embargo, este incremento ha creado serios problemas en el ambiente como consecuencia de la resistencia que presentan estos materiales para ser degradados e integrados por los microorganismos presentes en la naturaleza. Es por eso que cada vez es más importante utilizar materias primas alternativas, que sustituyan en forma parcial o total estos materiales y que reduzcan el nivel de daño producido al medio ambiente. En el presente trabajo se elaboraron y caracterizaron soluciones formadoras de películas de almidón y harina de cebada en base a sus propiedades fisicoquímicas, reológicas y de digestibilidad. Se estudió el efecto del perlado, la concentración de almidón y harina de cebada y la concentración de glicerol, en la viscosidad y la tensión superficial de las soluciones mediante el análisis de superficie de respuesta aplicando un diseño central compuesto. Se midió la viscosidad en un reómetro AR-1000-TA Instruments en un barrido de velocidad de deformación de 0.1 a 300 s<sup>-1</sup>. La tensión superficial se midió aplicando el método de Wilhelmy. Para la selección de la formulación de las soluciones se aplicó un diseño central compuesto, considerando un arreglo factorial 2<sup>2</sup> (las variables fueron la concentración de almidón y la concentración de glicerol, y los niveles fueron de 2 a 4% y 20 a 40%, respectivamente) con 3 repeticiones en el punto central, 4 puntos axiales o estrella, 4 puntos intermedios, obteniendo un total de 11 experimentos. El proceso de perlado afectó el contenido químico proximal de las muestras de harinas, ya que durante este proceso se remueven la cascarilla y partes del grano que contienen fracciones de algunos componentes. Tanto la viscosidad como la tensión superficial de las soluciones no se vieron afectadas por el proceso de perlado, pero sí se estableció que el almidón y la harina son las que determinan ambas propiedades y el glicerol no tuvo ningún efecto. Por otra parte las propiedades térmicas se vieron claramente afectadas por los componentes no amiláceos presentes en las harinas, este comportamiento se atribuye a que tanto los lípidos como las proteínas actúan como una barrera física que inhibe el proceso de gelatinización del almidón. Para evaluar su posible aplicación en la conservación de alimentos, se elaboraron películas que se caracterizaron por sus propiedades de digestibilidad, mecánicas y de barrera. Con base en lo reportado por algunos autores y considerando que una viscosidad cercana a los 0.7 Pa.s es la óptima para evitar la sedimentación de las partículas sólidas dispersas en soluciones formadoras de películas, se eligió una velocidad de deformación promedio de 1 s<sup>-1</sup> y se determinó la formulación para elaborar las películas; esta fue de 3 g de almidón y 30% de glicerol con respeto a la cantidad de almidón presente en la muestra. De acuerdo con los resultados obtenidos, el perlado afectó directamente las propiedades mecánicas y de barrera. En cuanto al análisis de digestibilidad los resultados sugieren que la organización de la estructura polimérica en la mezcla tanto de soluciones como de películas afectó la actividad enzimática y por lo tanto la tasa de digestibilidad.

Palabras clave: almidón de cebada, harina de cebada, soluciones formadoras de películas, películas biodegradables, diseño central compuesto, análisis de superficie de respuesta.

## ABSTRACT

The use of synthetic polymers to protection, packaging and preservation of products has grown enormously in recent years, however, this increase has created serious environmental problems due to the resistance of these materials to be degraded and integrated by microorganisms present in the nature. Because of this, it is very important to use alternative raw materials, to replace these materials partially or totally to reduce the level of damage produced to the environment. In the present work, starch and flour from barley were used to prepare film-forming solutions; these solutions were characterized in their physicochemical, rheological and digestibility properties. The effect of grain pearled and the concentration of starch, flour and glycerol were studied on the viscosity and surface tension of film-forming solutions; it was applied a response surface methodology and a central composite design. Viscosity was measured in a rheometer AR-1000-TA Instruments at a shear rate sweep from 0.1 to 300 s<sup>-1</sup>. The surface tension was measured using the Wilhelmy method. For the formulation of the film-forming solutions a central composite design was applied, considering a factorial arrangement 2<sup>2</sup> (the variables were the starch and glycerol concentrations, and the levels were 2 to 4% (w/w) and 20 to 40% (w/w), respectively) with 3 replicates at the central point, 4 axial points or star, 4 intermediate points, obtaining a total of 11 experiments. The chemical composition of the flour was affected by the process of pearled, during this process the husk and some portions of the grain with different fractions of others components were removed. It was established that the starch and flour were determinants in the viscosity and surface tension of film-forming solutions, and these properties were not affected by the process of pearled neither the glycerol concentration. On the other hand, thermal properties were clearly affected by non-starch components present in the flour; this behavior is attributed to both lipids and proteins, which act as physical barriers that inhibit the process of starch gelatinization. To evaluate its possible application in food preservation, films were produced and characterized by their digestibility, mechanical and barrier properties. Based on some authors and considering that a viscosity close to 0.7 Pa.s is optimal to prevent sedimentation of solid particles dispersed in film-forming solutions, we chose an average strain rate of 1 s<sup>-1</sup> and determined the formulation to develop films; this was 3 g of starch and 30% of glycerol with respect to the amount of starch present in the sample. According to the results obtained, pearled process affected directly the mechanical and barrier properties. In digestibility results, the organization of the polymeric structure in the mixture in the film-forming solutions and in the biodegradable films affected enzymatic activity and therefore the rate of digestibility.

Key words: barley starch, barley flour, film-forming solutions, biodegradable films, central composite design, response surface analysis.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los problemas de contaminación del medio ambiente, originados por el desecho y acumulación de materiales de empaque de origen sintético como los plásticos producidos a partir del petróleo, han incrementado el interés por el desarrollo de películas y/o recubrimientos elaborados a partir de polímeros biodegradables, que presenten propiedades mecánicas y de barrera similares a la de los plásticos sintéticos. Las macromoléculas empleadas en la elaboración de películas biodegradables son: lípidos (grasas animales o vegetales), proteínas (gelatina, colágeno, caseína, etc.) y polisacáridos (almidón, celulosa, gomas, etc.), (Díaz-Sobac y col., 2002). Dentro de éstos últimos, el almidón es el polisacárido más empleado en la elaboración de películas debido a que es renovable, económico, abundante y relativamente fácil de manipular (Lourdin y col., 1995). Las películas de almidón se usan principalmente para disminuir el intercambio gaseoso entre el medio ambiente y el producto; sin embargo, el carácter hidrofílico de estas películas les confiere un aspecto quebradizo causado por las altas fuerzas intermoleculares (Krochta y Mulder-Johnston, 1997). Es por esta razón, que se utilizan aditivos como los plastificantes (glicerol, sorbitol o polietilén glicol), que sirven para aumentar la flexibilidad de las películas (Yang y Paulson, 2000). La tendencia actual es utilizar mezclas de diferentes macromoléculas, ya que se promueve que las ventajas de cada uno mejoren las características de la película final. Un ejemplo de estas mezclas son las harinas, donde los diferentes componentes se encuentran de forma conjunta en el sistema (Tapia-Blácido y col., 2005). Las harinas se obtienen principalmente de cereales, que al ser mezcladas con aditivos pueden mejorar aún más las propiedades funcionales y estructurales de las películas. Hoy en día, se requiere buscar fuentes botánicas de las cuáles se pueda aislar el almidón o bien utilizar a las harinas como un sistema donde se encuentre presente e interactúe con otros componentes de la mezcla. El estudio de las soluciones formadoras de películas es importante debido a que son el paso previo antes de la formación de recubrimientos y/o películas, ya que su caracterización está orientada a predecir y optimizar las condiciones del proceso y el comportamiento de los materiales en base a sus propiedades funcionales.

## 2. REVISIÓN DE LITERATURA

### 2.1 Generalidades de la cebada

La cebada (*Hordeum Vulgare Vulgare* L.) es un cereal antiguo e importante, perteneciente a la tribu Triticeae, familia Poaceae (FAO, 2007). Se tienen antecedentes del cultivo de la cebada en las culturas babilónica, egipcia y china, en donde el grano se cosechaba de forma silvestre. Se cree que las propiedades de la cebada se descubrieron de manera accidental, cuando al estar almacenada cierto tiempo, por las condiciones de humedad, esta germinaba y al ser empleada en la preparación de alimentos, mejoraba la textura y el sabor (COFUPRO, 2003).

En la actualidad, este cereal se produce en casi todo el mundo, destinándolo principalmente a dos tipos de mercado: como alimento para ganado y para producción de malta. En México, aproximadamente el 70% de la cebada que se produce es específica para ser utilizada por la industria maltera (dedicada a la elaboración de cerveza a través de la germinación del grano de cebada y obtención de maltosa), y el 30% restante corresponde a variedades que se utilizan fundamentalmente para alimentación de ganado (COFUPRO, 2003).

Como consecuencia de lo anterior, la producción de cebada en México ha aumentado en los últimos años, de tal forma que actualmente ocupa el quinto lugar en la producción nacional de granos, después del maíz, sorgo, trigo y frijol, desplazando de este lugar al arroz y el garbanzo. El 60% de la cebada producida se utiliza para la producción de malta destinada a la industria cervecera, 34% como alimento para ganado, 3% se estima en desperdicios, 2% para semillas y 1% para otros usos en alimentación humana. La producción de cebada en México se ubica en la zona centro del país en los estados de Hidalgo, Tlaxcala, México, Guanajuato, Puebla, Zacatecas, Michoacán y Querétaro (COFUPRO, 2003).

Históricamente, la cebada ha sido una fuente importante de alimento en muchas partes del mundo, incluyendo Medio Oriente, África del Norte y el norte y este de Europa (Irán,

Marruecos, Etiopía, Finlandia, Inglaterra, Dinamarca, Rusia y Polonia), y en Asia (Japón, India, Tíbet y Corea) (Newman y Newman, 2006).

La calidad del grano de cebada para consumo humano no ha sido bien establecida, por lo que es difícil para los fabricantes de alimentos seleccionar materias primas adecuadas para su uso en productos alimenticios específicos. Para los usos alimentarios, el grano de cebada primeramente es descascarillado para producir cebada perlada, y puede ser procesado para hacer sémola, hojuelas o harina (Chatterjee y Abrol, 1977). En los países occidentales, la cebada perlada, entera, en hojuelas, o molida, se usa en cereales, guisos, sopas, mezclas de harina de panadería y alimentos infantiles (Bhatty, 1993). En países de medio oriente y de África del Norte, la cebada perlada se utiliza en sopas, y como complemento en la elaboración de pan de avena (Bhatty, 1993). La harina de cebada, es elaborada a partir del grano perlado a través de su molienda, que puede ser en molino de martillo o de rodillos; esta harina se puede incorporar en productos de trigo, incluyendo el pan, pasteles, galletas, fideos y alimentos extrudidos (Newman y Newman, 1991).

### **2.1.1 Procesamiento del grano de cebada**

La cascarilla del grano de cebada es la primera parte del grano que es removida, después el grano se pule, es cortado en hojuelas o molido en sémola o harina antes de ser utilizada como ingrediente. El descascarillado, perlado y pulido de los granos de cebada se llevan a cabo por abrasión, este proceso se realiza mediante equipo o maquinaria que cuenta con material esmerilado en su interior, en donde el grano de cebada entero entra en contacto y por fricción se retira la cascarilla, obteniéndose un grano de superficie lisa (cebada perlada). Durante el perlado además de la cascarilla, también se remueven pequeñas porciones del salvado, germen y endospermo. Los granos de cebada cortados a lo largo del pliegue y posteriormente pulidos los hacen parecerse al grano de arroz pulido en el aspecto visual y tamaño, y también acelera la captación de agua, por lo tanto reduce el tiempo de cocción. Cuando la eliminación del salvado no es uniforme durante el perlado provoca que no se produzca una harina de cebada limpia y blanca. La producción de harina de cebada por

molienda con rodillos, según las condiciones de la molienda, permite obtener hasta 74% de rendimiento (Bhatty, 1986).

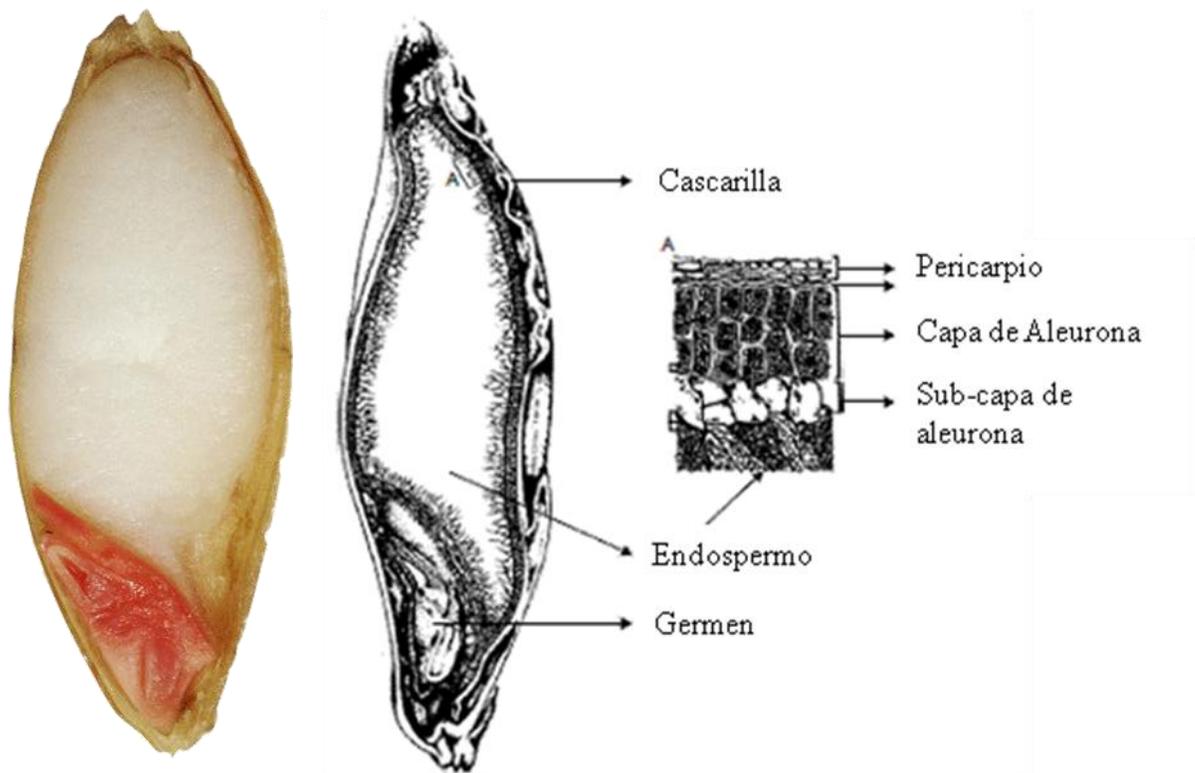
### **2.1.2 Composición química del grano de cebada**

El grano de cebada entero constituye alrededor de 65-68% de almidón, 10-17% proteínas, 9.4% de  $\beta$ -glucanos, 2-3% lípidos y 1.5-2.5% de minerales (K, Ca, Na, P, Mg, Fe, Zn, Mn, Cu) (Quinde y col., 2004). La fibra dietética total se encuentra en intervalos que van del 11 al 34%, de la cual la fibra dietética soluble puede variar de 3 a 20% (Fastnaught, 2001). En el grano de cebada descascarillada, la fibra dietética total se encuentre entre 11 a 20%, de 11 a 14% es fibra dietética insoluble y de 3 a 10% es fibra dietética soluble (Virkki y col., 2004). El perlado reduce el contenido de fibra insoluble, proteínas, cenizas y lípidos libres, pero aumenta el contenido de almidón y  $\beta$ -glucanos como consecuencia de la eliminación de las capas exteriores, incluyendo la cascarilla (palea y lema), el salvado (pericarpio, testa) y el germen (el embrión), siendo estos últimos más ricos en fibra insoluble, proteínas, cenizas y lípidos, pero pobres en almidón y  $\beta$ -glucanos con relación al endospermo (Quinde-Axtell y col., 2006). En la figura 1 se muestran las partes que integran el grano de cebada, donde el embrión (teñido de rojo) y el endospermo (área clara) contienen la mayor cantidad de almidón; también se observa la cascarilla, que cubre la superficie del grano protegiendo el embrión y el endospermo, siendo esta la parte que se elimina durante el perlado.

#### **2.1.2.1 Contenido de almidón del grano de cebada**

El principal constituyente del grano de cebada, ya sea entero o perlado es el almidón, el cual le confiere propiedades funcionales a los productos que se elaboran con este cereal. Por otro lado, se ha propuesto su uso para aislar este polisacárido y usarlo como materia prima en diversos productos (Copeland y col., 2009). El almidón de cebada puede contener de 0 a 5% de amilosa en las variedades denominadas cerosas o “waxy”, de 20 a 30% en almidones normales y hasta 45% en almidones de cebada altos en amilosa (Bhatty y Rosnagel, 1998). La cebada, el trigo y el maíz, así como los almidones de bajo contenido de amilosa presentan temperaturas más bajas de formación de pastas, con una mayor viscosidad. De igual manera,

presentan un mayor poder de hinchamiento, fragilidad y estabilidad de los gránulos durante el ciclo de congelación-descongelación, que los almidones con mayor contenido de amilosa (Zheng y Sosulski, 1998). En consecuencia, los productos alimenticios o preparados con granos o harina de cebada con diferentes contenidos de amilosa presentan una amplia variación en las propiedades y calidad del producto.



**Figura 1.** Partes que integran un grano de cebada (Sección longitudinal vertical).

Fuente: Adaptado de BeMiller y Whistler (2009); Revista Mash (2009).

### **2.1.2.2 $\beta$ -glucanos en cebada**

Los  $\beta$ -D-glucanos son homopolisacáridos lineales de glucosa, con aproximadamente 70% de enlaces  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) y 30% de enlaces  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 3), y se encuentran en las paredes celulares del endospermo y en la capa de la aleurona de la cebada, junto con 20% de arabinoxilanos y proteína (Henry, 1987). Son los componentes predominantes en la fibra dietética del grano de cebada (Cui y col., 2000). Los  $\beta$ -glucanos en las paredes celulares del endospermo pueden ser unidos por enlaces covalentes a las proteínas, formando moléculas grandes de  $10^7$  Daltons (Da) (MacDougall y Selvendran, 2001). El grano de cebada contiene 2-10% de  $\beta$ -glucanos (Henry, 1987). El contenido de  $\beta$ -glucanos del grano de cebada está determinado principalmente por factores genéticos (Powell y col., 1985) y en menor relación por factores ambientales durante el desarrollo del grano (Stuart y col., 1988).

Los beneficios para la salud por el consumo de  $\beta$ -glucanos (contenidos en la cebada) son: la reducción de niveles de colesterol y glucosa en sangre, así como por su efecto en el incremento de la saciedad, y por lo tanto, son recomendables para el control de enfermedades cardíacas y diabetes tipo 2 (Cavallero y col., 2002).

### **2.1.2.3 Proteínas en cebada**

El primer aminoácido limitante en el grano de cebada, y en general en los cereales, es la lisina, la cual es removida junto con la aleurona y el germen durante la molienda del grano. El segundo aminoácido limitante en el grano de cebada es la treonina. La cascarilla constituye el 10% del total del grano y tiene bajo contenido de proteínas, pero estas proteínas son relativamente altas en lisina al igual que las proteínas del germen; el endospermo tiene aproximadamente 3.2% de proteínas, de los cuáles los aminoácidos más abundantes son el ácido glutámico (aprox. 35%) y la prolina (aprox. 12%) (Hoseney, 1994). El endospermo del grano de cebada es rico en proteínas de almacenamiento como la prolamina, la cual constituye cerca del 40% del total de proteínas presentes en el grano, y tiene un contenido muy bajo en lisina (Newman y McGuire, 1985). Hasta el momento, pese a que se han realizado muchos

estudios de la cebada, los esfuerzos no se han orientado hacia la mejora de las propiedades funcionales y nutricionales de las proteínas, esto es debido al poco interés sobre la cebada como alimento para consumo humano y debido a que las propiedades funcionales de las proteínas de cebada no son las adecuadas para la elaboración de productos de panificación fermentados y horneados (Fox y col. 2007).

## **2.2 Estructura y composición química del almidón**

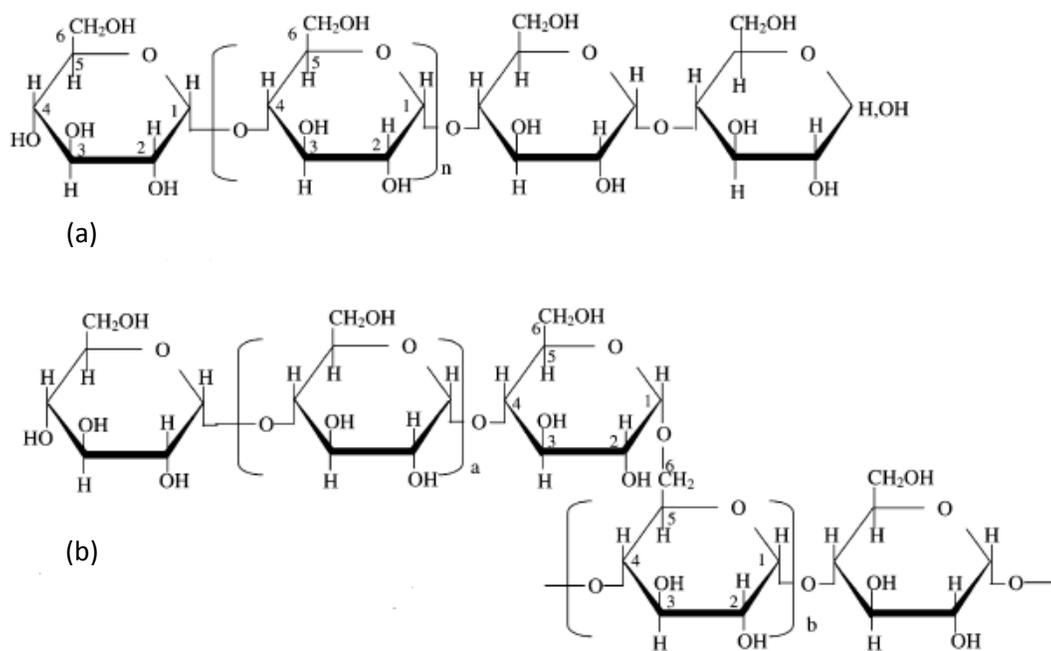
El almidón es el carbohidrato de almacenamiento principal en las plantas. Se deposita en forma de gránulos insolubles, semi-cristalinos en los tejidos de almacenamiento (granos, tubérculos, raíces) y en menor medida, en la mayor parte vegetativa de los tejidos de las plantas. El almidón está formado por dos polímeros de D-glucosa: la amilosa, esencialmente lineal con enlaces  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) entre las glucosas, y la amilopectina, que tiene cadenas de glucosa unidas por enlaces  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) dispuestos en una estructura muy ramificada con enlaces  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6). El contenido de humedad de los gránulos de almidón nativo es por lo general de alrededor del 10%. La amilosa y la amilopectina constituyen 98-99% del peso seco de los gránulos nativos, y el resto comprende pequeñas cantidades de lípidos, minerales y fósforo en forma de fosfatos esterificados a los hidroxilos de la glucosa (Lindeboom y col., 2004). Los gránulos se pueden encontrar individualmente o agrupados en forma de gránulos compuestos; en el trigo, la cebada y el centeno se encuentran en distribución de tamaño bimodal (dos poblaciones). Esta diversidad en la forma de los gránulos de almidón y su composición molecular tienen influencia en la funcionalidad (Copeland y col., 2009).

De acuerdo con Buléon y col. (1998), existen tres tipos de materiales asociados con los almidones: partículas de materiales de pared celular, componentes de superficie (removidos por procedimientos de extracción) y componentes internos. Algunos componentes de superficie asociados con el almidón son proteínas, enzimas, aminoácidos y ácidos nucleicos, algunos de ellos pueden ser removidos sin alterar la integridad del gránulo como las proteínas y los lípidos. Los lípidos representan una fracción importante, desde el punto de vista funcional, asociada internamente con los gránulos de almidón. La presencia de lípidos internos es una característica de los almidones de cereales. El contenido lipídico de los almidones

nativos tiene una alta correlación con el contenido de amilosa, a mayor contenido de amilosa el contenido de lípidos es mayor (Copeland y col., 2009). En almidón de cebada entre mayor es la cantidad de ácidos grasos el contenido de lípidos insaturados se incrementa (South y col., 1991).

### 2.2.1 Amilosa

La amilosa tiene un peso molecular de aproximadamente  $10^5$  a  $10^6$  Da, correspondiente a un grado de polimerización (GP) de 1,000-10,000 unidades de glucosa, unidas con enlaces  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) principalmente, menos del 0.5% corresponde a enlaces  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6), lo que resulta en un bajo grado de ramificaciones, y una estructura con 3-11 cadenas con aproximadamente 200 a 700 residuos de glucosa por molécula (Figura 2a). Debido al bajo grado de ramificaciones, la amilosa tiende a formar agregados semi-cristalinos insolubles (Copeland y col., 2009).



**Figura 2.** Estructura química de la (a) amilosa y la (b) amilopectina.

Fuente: Tester y Karkalas (2004).

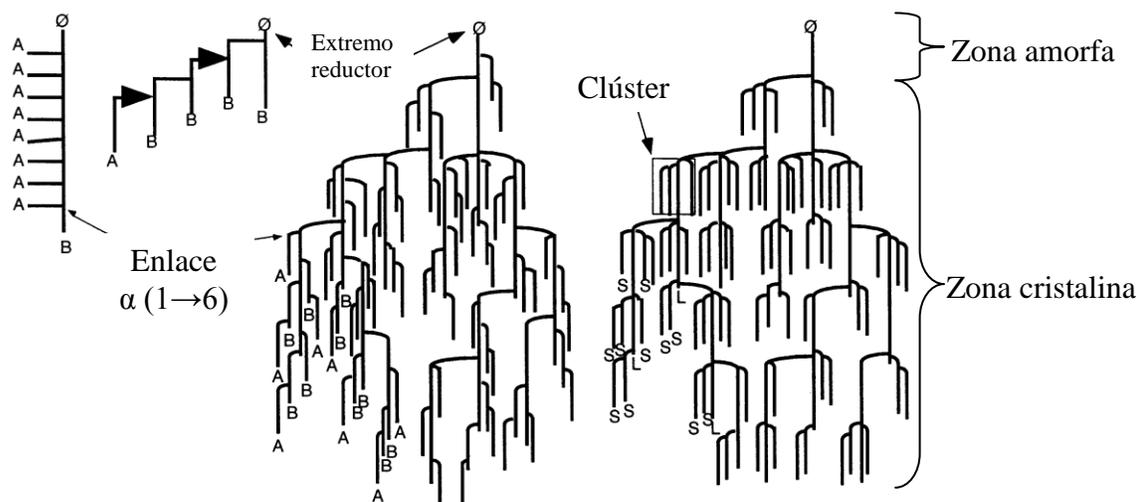
### 2.2.2 Amilopectina

La amilopectina es un polímero con un peso molecular de cerca de  $10^8$  Da y un GP que llega a ser superior a un millón de unidades de glucosa. La amilopectina tiene alrededor de 5% de enlaces  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6) en sus glucosas y el resto unidas por enlaces  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) (Figura 2b), dándole un aspecto ramificado, en forma de estructura de árbol y una estructura molecular compleja que puede variar sustancialmente entre los diferentes almidones con respecto a la colocación y la longitud de las ramificaciones (Copeland y col., 2009). Las ramificaciones de la amilopectina se pueden clasificar de acuerdo con su patrón de sustitución: las cadenas A que se definen como cadenas cortas no sustituibles, las B son cadenas largas y sustituidas por otras cadenas y las C que es el extremo reductor y hay sólo una por molécula de amilopectina. Otra clasificación de las ramificaciones de la amilopectina es por el tipo de cadena: cortas (S) que se encuentran en la parte externa (tipo A) o interna (tipo B), con GP entre 14-18, y largas (L) (tipo B) con GP entre 45-55 y pocas cadenas (tipo B) con GP de alrededor de 60. Las cadenas tipo A y B son las más externas y forman dobles hélices (cristales), las cadenas tipo A se unen a las tipo B por enlaces  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6) y éstas a su vez se unen a otras tipo B o a la cadena principal de la amilopectina o a cadenas tipo C que sólo contiene el residuo terminal reductor, las ramificaciones son agrupadas en entidades llamadas “clusters” (Figura 3). La variabilidad natural en las moléculas de amilosa y amilopectina es debido a la complejidad de la biosíntesis del almidón (Buléon y col., 1998). La organización radial de las moléculas de amilopectina en el gránulo presenta anillos de crecimiento que rodean al hilio y están compuestos por regiones amorfas y cristalinas (Figura 4) (French, 1984).

### 2.2.3 Organización de la estructura del gránulo de almidón

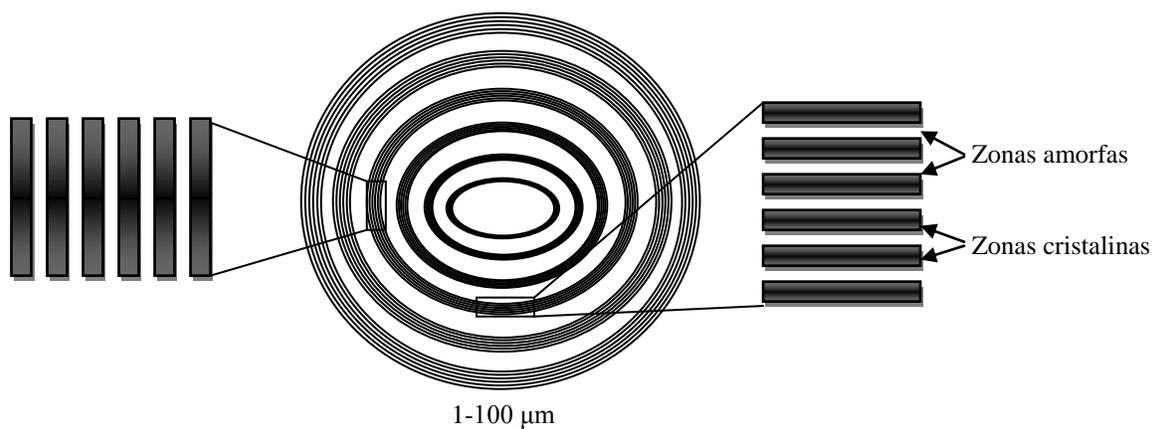
El almidón es sintetizado en forma de gránulos de tamaño y forma que dependen de la fuente botánica, dentro de organelos celulares llamados amiloplastos en diferentes partes de las plantas. Es bien sabido que las variaciones en gránulos, como el tamaño (1-100  $\mu\text{m}$  de diámetro), forma (esférico, lenticular, poligonal), distribución (uni o bi-modal), si se encuentran en forma individual (simple) o asociados (compuesto), y la composición ( $\alpha$ -glucanos, lípidos, humedad, proteína y minerales) reflejan el origen botánico (Cuadro 1)

(Tester y Karkalas, 2004), además de que pueden variar mucho en cuanto al contenido, la estructura y la organización de las moléculas de amilosa y amilopectina, así como el grado de cristalinidad (Lindeboom y col., 2004).



**Figura 3.** Diagrama de la estructura molecular de racimo o “cluster” de la amilopectina.

Fuente: Adaptado de Buléon y col. (1998).



**Figura 4.** Representación esquemática de la estructura semicristalina separada por láminas amorfas del granulo de almidón.

Fuente: Adaptado de Buléon y col. (1998).

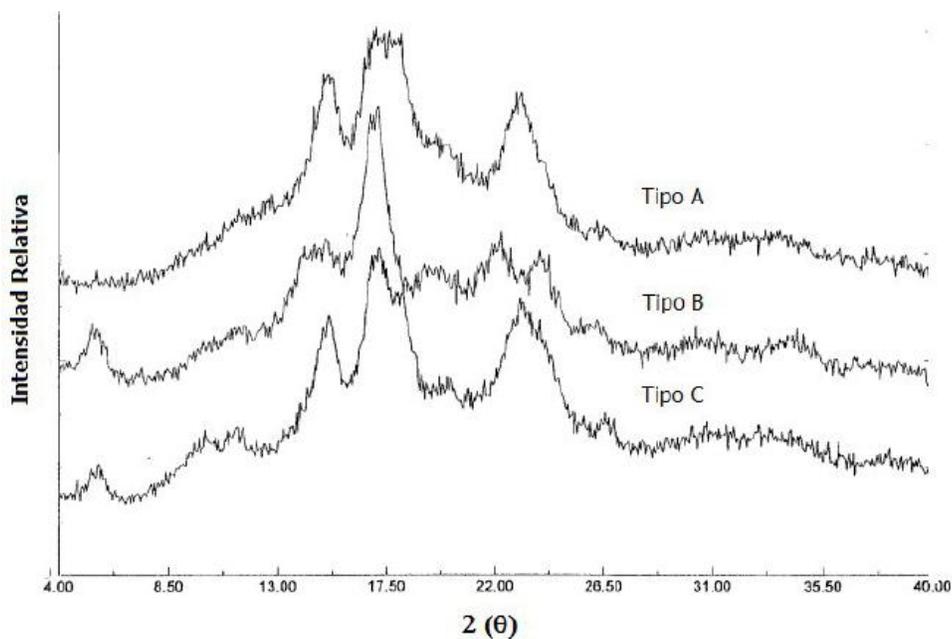
**Cuadro 1.** Características de gránulos de almidón de diferentes fuentes botánicas.

<b>Almidón</b>	<b>Tipo</b>	<b>Forma</b>	<b>Distribución</b>	<b>Tamaño de granulo (µm)</b>
<b>Cebada</b>	Cereal	Lenticular (tipo A), esférico (tipo B)	Bimodal	15-25, 2-5
<b>Maíz (ceroso y normal)</b>	Cereal	Esférico, poliédrico	Unimodal	2-30
<b>Amilomaíz</b>	Cereal	Irregular	Unimodal	2-30
<b>Mijo</b>	Cereal	Poliédrico	Unimodal	4-12
<b>Avena</b>	Cereal	Poliédrico	Unimodal	3-10 (sencillo), 80 (compuesto)
<b>Chícharo</b>	Leguminosa	Rentiforme	Unimodal	5-10
<b>Papa</b>	Tubérculo	Lenticular	Unimodal	5-100
<b>Arroz</b>	Cereal	Poliédrico	Unimodal	3-8 (sencillo), 150 (compuesto)
<b>Centeno</b>	Cereal	Lenticular (tipo A), esférico (tipo B)	Bimodal	10-40, 5-10
<b>Sorgo</b>	Cereal	Esférico	Unimodal	5-20
<b>Tapioca</b>	Raíz	Esférico/lenticular	Unimodal	5-45
<b>Triticale</b>	Cereal	Esférico	Unimodal	1-30
<b>Trigo</b>	Cereal	Lenticular (tipo A)	Bimodal	15-35, 2-10

Fuente: Tester y col. (2006).

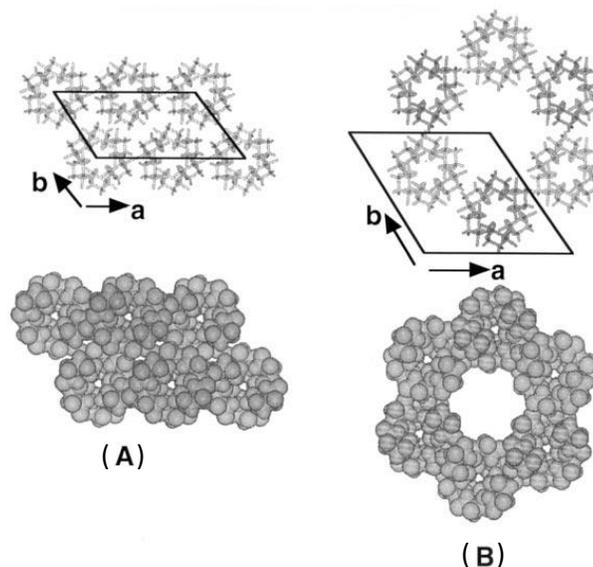
## 2.2.4 Estructura cristalina del almidón

La difracción de rayos X se ha empleado para determinar los patrones de cristalinidad en el almidón, los cuales se deben al arreglo de las cadenas de la amilopectina. Los almidones de cereales presentan patrones de cristalinidad de tipo A, los tubérculos y los almidones altos en amilosa tipo B, y las leguminosas, raíces y algunos frutos y tallos tipo C, aunque se cree que los patrones tipo C (Figura 5) son una combinación de los tipos A y B (Sevenou y col., 2002). Las dobles hélices con las dos formas polimórficas son esencialmente idénticas con respecto a la estructura helicoidal, sin embargo, el empaquetamiento de las dobles hélices con la estructura polimórfica cristalina tipo A se presenta en forma monoclinica (Figura 6) y es relativamente compacta con un bajo contenido de agua (8 moléculas de agua), mientras que la estructura polimórfica de tipo B, que se presenta en forma hexagonal, tiene una mayor apertura que contiene un núcleo helicoidal hidratado (36 moléculas de agua) (Figura 6) (Rindlav-Westling y col., 1997; Buleón y col., 1998).



**Figura 5.** Patrones de difracción de rayos X en diferentes almidones: tipo A (cereales), B (tubérculos) y C (leguminosas, tubérculos, semillas).

Fuente: Adaptado de Spence y Jane (1999).



**Figura 6.** Empaquetamiento de las dobles hélices con la estructura polimórfica cristalina de la amilosa, tipo A o monoclinica (A) y tipo B o hexagonal (B).

Fuente: Adaptado de Buléon y col. (1998).

### 2.2.5 Hidrólisis enzimática del almidón

La hidrólisis es la transformación de polisacáridos, como el almidón, en monosacáridos como la glucosa. La hidrólisis está involucrada en el proceso de digestión de grandes moléculas para pasar a pequeñas en el tracto digestivo, por la acción de enzimas específicas y en el caso del almidón es de particular interés para la nutrición humana (Spiridon y col., 2008).

Los productos de esta conversión van desde glucosa hasta dextrinas de alto peso molecular. Además de reducir y modificar al almidón, el proceso de hidrólisis afecta la viscosidad de las dispersiones de almidón. Jayasekara y col. (2003), estudiaron la hidrólisis del almidón en mezclas con polivinil alcohol y glicerol, observando que tanto el almidón como el glicerol fueron fraccionados, mientras que el polivinil alcohol permaneció sin cambios. Demostraron que el entrecruzamiento de la mezcla reduce la absorción de agua y la tasa de hidrólisis por acción de  $\alpha$ -amilasa, encontrando que ésta hidrólisis se presenta de tres maneras:

por la erosión en la superficie de la mezcla, por difusión de las enzimas a través de la mezcla o la combinación de las dos formas anteriores, actuando de manera simultánea.

La susceptibilidad de los gránulos de almidón a la hidrólisis enzimática dependerá de factores como: el origen botánico, la fuente de  $\alpha$ -amilasa, la dispersión del almidón, si se encuentra gelatinizado o suspendido como gránulos de almidón intactos. Cristales tipo A tienden a ser más resistentes a la digestión enzimática que los cristales tipo B debido a que su conformación se encuentra más compacta. La gelatinización es uno de los procedimientos aplicados para incrementar la susceptibilidad de los almidones a la hidrólisis por amilasas (Leloup y col., 1990).

Existen grupos de enzimas degradadoras de las cadenas poliméricas del almidón: las amilasas que hidrolizan enlaces glucosídicos  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4), las glucanosiltransferasas que hidrolizan enlaces glucosídicos  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) y  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6), y las desramificantes que hidrolizan enlaces glucosídicos  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6). A su vez, por su acción las amilasas se pueden dividir en tres clases: las endoamilasas, exoamilasas y las isoamilasas (BeMiller y col., 2009).

Las endoamilasas ó  $\alpha$ -amilasas son capaces de romper enlaces glucosídicos  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) presentes en la parte interior de la cadena de amilosa o amilopectina en forma aleatoria, produciendo oligosacáridos lineales y ramificados de diferentes longitudes. Las exoamilasas ó  $\beta$ -amilasas tienen un mecanismo de acción el cuál actúa sobre los extremos no reductores de las cadenas de los polímeros de almidón. A su vez, estas enzimas se dividen en exoamilasas que producen  $\beta$ -maltosas y  $\beta$ -dextrinas límite, de alto peso molecular resultado de la hidrólisis de los enlaces  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6), y las amiloglucosidasas que producen  $\beta$ -D-glucosas, estas exoamilasas pueden catalizar la hidrólisis de enlaces  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) y  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6) glucosídicos y actúan desde el extremo reductor dando lugar a productos finalmente más sencillos o cortos como unidades de glucosa (Gupta y col., 2003).

El fraccionamiento del almidón produce hidrolizados o productos independientes de los catalizadores usados (ácidos, enzimas) o del grado de este fraccionamiento. Dentro de

estos productos se encuentran: la glucosa, maltosa y dextrinas. Estos hidrolizados presentan propiedades físicas, funcionales, energéticas y organolépticas, que son características de cada tipo de producto (Teague y Brumm, 1992).

La superficie de los gránulos de almidón se ve afectada de diferentes maneras por la acción de las enzimas, por erosión de la superficie del gránulo o por secciones (exo-corrosión), o actuando en canales u orificios producto de la porosidad del gránulo (endo-corrosión), estos cambios han sido analizados utilizando diferentes técnicas, algunas de ellas son: microscopía de luz polarizada, microscopía electrónica de barrido (Apinan y col., 2007) y por microscopía confocal de barrido láser principalmente (Zhang y col., 2006).

La elaboración de películas o recubrimientos comestibles a base de almidón y otros polisacáridos en la industria alimentaria han ido incrementando en los últimos años, porque además de proteger los productos del medio externo, estos son biodegradables. La adición de agentes como el glicerol, le confiere a las películas elasticidad, aunque reduce la TF y a su vez, este tipo modificación sobre la estructura del biopolímero repercute en la susceptibilidad enzimática de estos materiales (Hernández y col., 2008).

### **2.2.6 Funcionalidad del almidón**

El almidón constituye una excelente materia prima para modificar la textura y consistencia de los alimentos (Biliaderis, 1991). La mayoría del almidón que se consume en los alimentos ha sufrido algún tipo de procesamiento, que normalmente consiste en un tratamiento térmico en presencia de humedad, sufre deformación o cizallamiento y posteriormente un enfriamiento. Durante el calentamiento los gránulos de almidón se gelatinizan, pierden su cristalinidad y por lo tanto su organización estructural. Al enfriarse el almidón forma geles y continuando el proceso se forman agregados semicristalinos, llevándose a cabo la retrogradación. Entender este proceso y la estructura del gránulo de almidón nativo sirven para predecir y entender las propiedades funcionales del almidón procesado (Copeland y col., 2009). De acuerdo al proceso de gelatinización del almidón Jenkins y Donald (1998), describen este proceso desde que el agua se incorpora, entrando por

la parte amorfa de los anillos de crecimiento del gránulo, provocando un cierto grado de hinchamiento y por lo tanto la tensión de ruptura comienza a ser transmitida a través de las moléculas de las zonas amorfas a las cristalinas. Las moléculas de amilosa se comienzan a lixiviar de los gránulos, ya que son las primeras que se desorganizan, y la viscosidad de la pasta resultante se incrementa a un máximo, la cual corresponde al punto en el que los gránulos de almidón permanecen aún intactos. Este máximo hinchamiento es seguido por una disminución de la viscosidad de la pasta, debido a la ruptura de los gránulos de almidón, donde las moléculas se dispersan en la fase acuosa. La velocidad y el grado de hinchamiento y degradación dependen del tipo y la cantidad de almidón, el gradiente de temperatura, el esfuerzo de corte aplicado y la composición de la mezcla, por ejemplo, la presencia de lípidos y proteínas (Debet y Gidley, 2006). La funcionalidad del almidón depende del peso molecular promedio de la amilosa y la amilopectina, así como de la organización molecular de estos glucanos dentro del gránulo. Los almidones nativos se utilizan porque regulan y estabilizan la textura y por sus propiedades espesantes y gelificantes (Cousidine, 1982). Sin embargo, la estructura nativa del almidón puede ser menos eficiente debido a las condiciones del proceso (por ejemplo: temperatura, pH y presión) reduciendo su uso en otras aplicaciones industriales, debido a la baja resistencia a esfuerzos de corte, descomposición térmica, alto nivel de retrogradación y sinéresis. El almidón también es muy utilizado en la industria alimentaria como aditivo. Tiene múltiples funciones entre las que cabe destacar: adhesivo, ligante, enturbiante, formador de películas, estabilizante de espumas, como conservador para el pan y gelificante (FAO, 1998). Una utilización muy interesante del almidón es la preparación de embalajes de espuma, una alternativa biodegradable a los envases de poliestireno (FAO, 1998).

#### **2.2.6.1 Propiedades de digestibilidad del almidón**

El almidón es uno de los carbohidratos principales presentes en alimentos básicos como pan, pastas, tortillas y fideos; es un ingrediente importante como parte de los alimentos procesados, además de que sus características han permitido emplearlos en la elaboración de recubrimientos y películas comestibles, por lo tanto, es necesario conocer su tasa de digestibilidad. La hidrólisis enzimática del almidón es uno de los procesos digestivos más

importantes en los humanos. Comienza desde que el alimento es introducido en la boca y fraccionado, por la masticación e inicia un proceso de hidrólisis del almidón por las enzimas ( $\alpha$ -amilasas) presentes en la saliva, estas enzimas son fácilmente degradadas por las condiciones ácidas del estómago. La mayor parte de la hidrólisis del almidón se lleva a cabo por la  $\alpha$ -amilasa pancreática que se libera en el intestino delgado (Lehmann y Robin, 2007); el bolo alimenticio continúa su paso hacia el intestino grueso donde es sustrato para las enzimas de la microflora del colon. Englyst y Cummings (1987), comprobaron que existe una digestión incompleta del almidón en el intestino delgado denominándolo así como almidón resistente (AR), este se define como la suma del almidón y productos de la degradación del almidón que no son absorbidos en el intestino delgado en individuos sanos (Asp, 1992; Singh y col., 2010). La digestibilidad del almidón se ha estudiado para conocer sus diferentes fracciones. Englyst y col. (1992) sugirieron un método *in vitro* mediante la simulación de las condiciones en el estómago e intestino delgado y la medición de la glucosa liberada a diferentes tiempos, de ésta manera los clasificaron en:

- Almidón de digestión rápida (ADR): cantidad de glucosa liberada después de 20 min. Dentro de este tipo se encuentran alimentos digeridos en el intestino delgado de manera rápida y completa, ricos en almidón, recientemente cocinados.

- Almidón de digestión lenta (ADL): cantidad de glucosa liberada entre los 20 y 120 min. Dentro de este tipo en general se encuentran los cereales enteros y leguminosas, los cuales son digeridos lentamente pero de manera completa en el intestino delgado.

- Almidón indigerible, en donde se encuentra el almidón resistente (AR) que se obtiene de la diferencia entre almidón total (AT) y la sumatoria de ADR y ADL, y estos han sido clasificados de la siguiente manera:

- AR<sub>1</sub>: Es el almidón que se encuentran en los gránulos intactos junto con otros elementos de la planta de la cual proviene, este tipo de almidón es físicamente inaccesible a la digestión por encontrarse atrapado en una matriz celular, como en las semillas de leguminosas (Tovar, 1994).

-AR<sub>2</sub>: Es aquel que ha sido purificado de forma que se consume como almidón sólo en forma granular, se encuentra en estado nativo o no gelatinizado, por ejemplo el de las papas crudas o plátanos inmaduros (Englyst y Cummings, 1987).

-AR<sub>3</sub>: Aquel que ha perdido la forma granular ya que está completamente gelatinizado y retrogradado, está presente en alimentos cocinados y almacenados a temperatura ambiente o refrigerados (Noah y col. 1998).

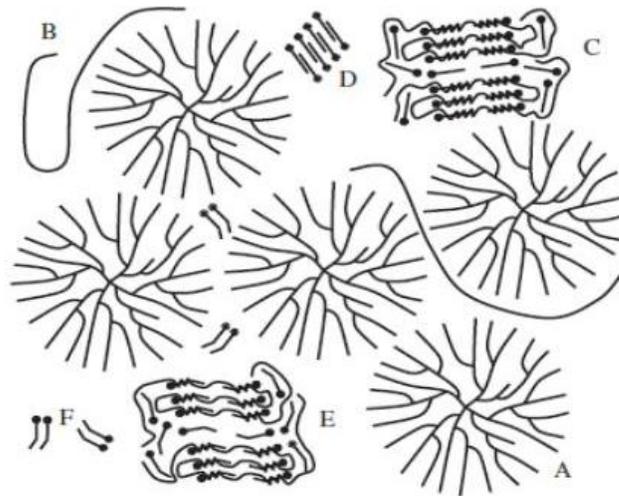
-AR<sub>4</sub>: No puede considerarse un producto natural, ya que se obtiene mediante procesos de modificación química, enzimática o física (Haralampu, 2000).

Como la fibra dietética, el AR tiene efectos fisiológicos benéficos para la salud humana, dentro de los que se consideran la regulación digestiva, atenuación de los niveles de colesterol y glucosa en sangre.

La digestibilidad del almidón se ve afectada por diversos factores y la interacción entre ellos, tales como: los complejos amilosa-lípido, la presencia de proteínas, la cristalinidad, la presencia de poros y canales en los gránulos de almidón nativo, la fuente botánica, el tamaño de gránulo (Vasanthan y Bhatta, 1996), y por otros factores importantes como: los efectos de las técnicas de elaboración como los tratamientos térmicos, cocción por extrusión, autoclave, etc. (Bello-Pérez y Paredes-López, 2009; Singh y col., 2010). En el caso de los complejos formados con lípidos, la cadena de amilosa del almidón muestra un giro natural que proporciona una conformación helicoidal con seis unidades de anhidro glucosa. Los grupos hidroxilo de la glucosa se encuentran presentes en la superficie de la parte exterior de la hélice, mientras que la cavidad interna es un tubo hidrofóbico donde se presentan los complejos amilosa-lípido por fuerzas de van der Waals (Zhou y col., 2007). Kawai y col. 2011 esquematizaron (Figura 7) la manera en cómo se forman los complejos amilosa-lípido en una mezcla de almidón y ácidos grasos al ser sometidos al proceso de gelatinización, donde A es la amilopectina amorfa, B la amilosa amorfa, C complejos de amilosa-ácidos grasos saturados, D

cristal de ácido graso saturado, E complejos de amilosa y ácidos grasos insaturados, F ácidos grasos insaturados.

En el caso de las proteínas, fracciones de albuminas, globulinas y gluteninas forman complejos proteína-proteína atrapando gránulos de almidón y formando una barrera física para que las enzimas digestivas actúen directamente sobre el almidón, disminuyendo la tasa de digestibilidad y la respuesta glucémica (Ezeogu y col., 2008).



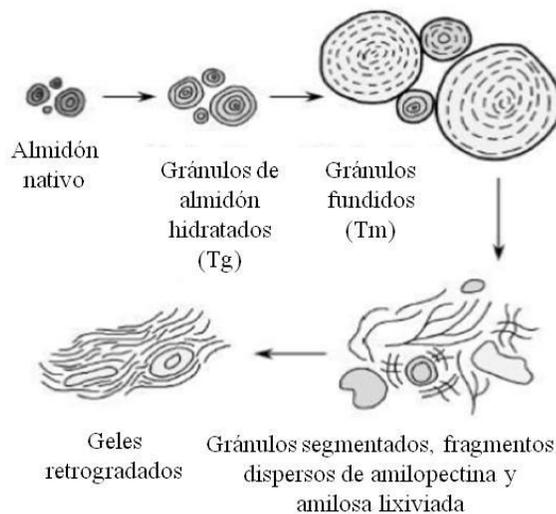
**Figura 7.** Esquema de la formación de complejos amilosa-lípido durante el proceso de gelatinización.

Fuente: Adaptado de Kawai y col. (2011).

### 2.2.6.2 Propiedades térmicas del almidón

La estabilidad térmica es una determinante importante sobre las propiedades funcionales de productos alimenticios que contienen polisacáridos como el almidón, debido a que los cambios estructurales en estos compuestos son causados por la aplicación de energía en forma de calor afectando su funcionalidad. Los tratamientos térmicos son tradicionalmente empleados para preparar los alimentos. Para analizar los cambios en las propiedades físicas y químicas de los materiales en función de la temperatura es necesario aplicar una técnica

termo-analítica como la calorimetría diferencial de barrido (CDB) (Henshaw y col., 2003). Ésta técnica permite estudiar la estructura y las transiciones de fase del almidón puro y en sistemas alimenticios complejos, a través de los cambios de flujo de calor durante el calentamiento de la muestra en un intervalo de temperatura (Biliaderis, 1992). Durante este comportamiento se observan diferentes temperaturas en la endoterma registrada. La temperatura pico es la temperatura donde se registran los valores más altos de absorción de calor, en esta transición es donde se pierde la estructura cristalina de los gránulos de almidón, por lo tanto una temperatura más alta indica un arreglo cristalino más estable (Biliaderis y col., 1991); a medida que el material se desorganiza completamente, la endoterma regresa a su línea base, esto debido a que no hay más transiciones de fase que puedan estar presentes. La energía necesaria para desorganizar la estructura del almidón se conoce como entalpía de gelatinización. A medida que la temperatura aumenta, se produce la transición de fase de primer orden, hay una liberación de energía producto del rompimiento de los enlaces, como la desorganización de la estructura cristalina de la amilopectina, la cual es compensada por el equipo en la muestra referencia, formándose la endoterma de esta transición de fase. Se pueden encontrar transiciones de fase endotérmicas o exotérmicas, esto dependiendo de la naturaleza de la muestra. El área que se encierra entre la línea base y la línea de la muestra brinda información sobre la entalpía del proceso (Tester, 2000).



**Figura 8.** Representación esquemática de los cambios en el almidón durante el calentamiento en exceso de agua.

Fuente: Adaptado de Rooney y Huang (2001).

El gránulo de almidón es considerado como un polímero semicristalino, el cual se presenta en estado vítreo ( $T_g$ ) donde las moléculas pierden su organización estructural y el polímero se vuelve gomoso (Figura 8). Dependiendo del contenido de humedad del sistema, el almidón puede ser gelatinizado, en exceso de humedad, o se puede presentar una fusión de los cristales de la amilopeptina a mayor temperatura (Rooney y Huang, 2001). La  $T_g$  proporciona información acerca del comportamiento durante el procesamiento y de la estabilidad durante el almacenamiento de los productos que contienen almidón.

### **2.3 Soluciones formadoras de películas**

La amplia funcionalidad del almidón ha permitido emplearlo principalmente como base en la elaboración de recubrimientos y/o películas comestibles; sin embargo, cuando son elaborados por la técnica de vaciado en placa, un paso previo en la preparación de éstos, son las soluciones formadoras de películas.

Las soluciones formadoras de película (SFP) son una mezcla homogénea de dos o más sustancias o materiales, que por sus características químicas y estructurales tienen la capacidad de formar una matriz debido a la cohesión existente entre sus componentes. En algunos sistemas, la incorporación de materiales no solubles, tales como fibras, permiten tener dispersiones con sólidos en suspensión (fase dispersa) en un medio líquido (fase continua) donde se encuentran solubilizados los componentes que formarán la matriz.

La concentración de la solución y la naturaleza de los ingredientes que la componen constituyen los factores principales que definen sus características o propiedades físico-químicas. En la literatura existen pocos trabajos relacionados con el estudio de las características y propiedades de las SFP. Peressini y col. (2003) estudiaron las propiedades reológicas de soluciones elaboradas con metilcelulosa, glicerol y almidón de maíz, empleando un diseño central compuesto para establecer una metodología que permita la comprensión del efecto de los componentes en el sistema. López y col. (2008) analizaron la capacidad de formación de película de soluciones elaboradas a base de almidón de maíz acetilado y glicerol, a través del estudio de las propiedades reológicas y mecánicas, y encontraron que la

concentración del glicerol es un factor importante que influye principalmente en las propiedades mecánicas.

De acuerdo a la literatura citada previamente, el estudio de las propiedades reológicas de las SFP es importante debido a que durante la técnica de vaciado en placa o en la elaboración de recubrimientos, el control de la viscosidad es necesario para garantizar la homogeneidad en el espesor de la solución. Adicionalmente se considera que la medición de la TS también es importante en el estudio de estas soluciones como consecuencia de la necesidad de garantizar su adhesión sobre la superficie de los materiales en lo que se requiere aplicar. En la siguiente sección se introduce a los conceptos básicos de la medición de ambas propiedades.

### **2.3.1 Reología de fluidos**

La reología es la ciencia que estudia la continuidad y deformación de los materiales o cuerpos aparentemente continuos y coherentes, incluyendo el flujo. Actualmente, la reología se considera como parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que fluyen. Algunas de las propiedades reológicas más importantes son: La viscosidad aparente (relación entre esfuerzo de corte y velocidad de corte), coeficientes de esfuerzos normales, viscosidad compleja (respuesta ante esfuerzos de corte oscilatorio), módulo de almacenamiento y módulo de pérdidas (comportamiento viscoelástico lineal) y funciones complejas de viscoelasticidad no lineal (Rao, 2007).

#### **2.3.1.1 Viscosidad**

La viscosidad es la propiedad de un fluido que involucra la resistencia que opone al flujo y puede ser definida como el cociente del esfuerzo de corte o cizallamiento ( $\sigma$ ) entre la velocidad de corte o deformación ( $\gamma$ ), por lo que puede ser medida mediante pruebas de flujo estacionario (Rao, 2007).

Newton propuso la ecuación y definió la viscosidad como la relación entre el esfuerzo de cizalla y el gradiente de velocidad (Ec. 1):

$$\tau_{yz} = -\mu \frac{dv_z}{dy} = -\mu \dot{\gamma}_{yz} \quad (1)$$

Donde:

$\tau_{yz}$ = Esfuerzo de corte (Pa)

$\mu$ = Viscosidad (Pa·s)

$\dot{\gamma}_{yz}$  = Velocidad de corte o deformación ( $s^{-1}$ )

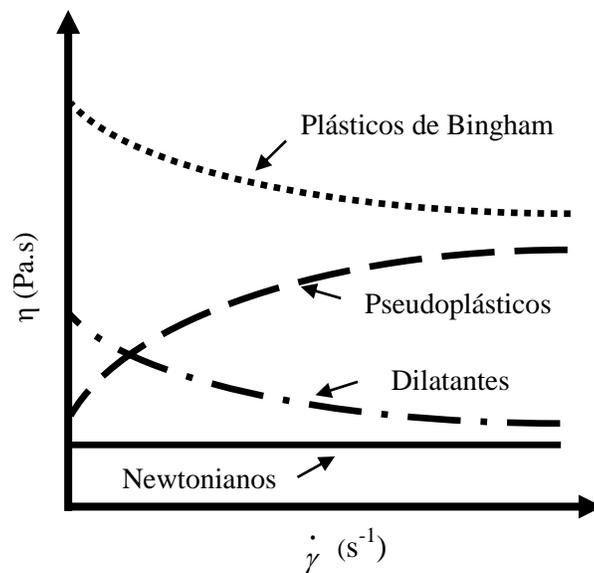
El esfuerzo de corte y la velocidad de corte con dos subíndices: “z” representa la dirección de la fuerza, “y” representa la dirección normal en la superficie en la que la fuerza está actuando. El signo negativo se introduce en la ecuación, porque el gradiente de velocidad es negativa, es decir, la velocidad disminuye en la dirección de la transferencia de momento.

Cuando la viscosidad es constante para una cierta temperatura, se dice que el fluido es Newtoniano (Figura 9). Algunos fluidos no cumplen esta ley de la proporcionalidad y se le denominan “No-Newtonianos”, dentro de los cuales los independientes del tiempo se clasifican de acuerdo con la dependencia de la viscosidad con respecto a la velocidad de deformación:

- Fluidos reofluuidificados por cizalla: la viscosidad disminuye al aumentar el gradiente de velocidad. Normalmente son sustancias compuestas por macromoléculas alargadas que se orientan según una dirección al aplicarles un esfuerzo determinado. A este comportamiento corresponden las mermeladas, zumos, disoluciones de tensioactivos, caucho, pinturas, etc.
- Fluidos dilatantes: la viscosidad aumenta al incrementar el gradiente de velocidad. Se comportan así porque están compuestas por moléculas enmarañadas, que al cizallarlas aún más se enmarañan. Existen pocos o nulos ejemplos de este tipo de fluidos.

- Plásticos de Bingham: es necesario superar un cierto valor umbral de esfuerzos de corte para que el sistema comience a fluir, es decir, algunos líquidos no fluyen hasta que alcanzan un esfuerzo cortante límite, por debajo de él se comportan como un sólido, alcanzando ese límite entonces fluyen linealmente, por ejemplo: soluciones concentradas, mantequilla, mayonesa, chocolate, mostaza, pasta de dientes, asfalto, salsa catsup, etc.

Se les denomina fluidos tixotrópicos aquellos donde la viscosidad disminuye con el tiempo de aplicación del esfuerzo y fluidos reopécticos aquellos donde la viscosidad aumenta con el tiempo de aplicación del esfuerzo (Sahim y Sumnu, 2007).



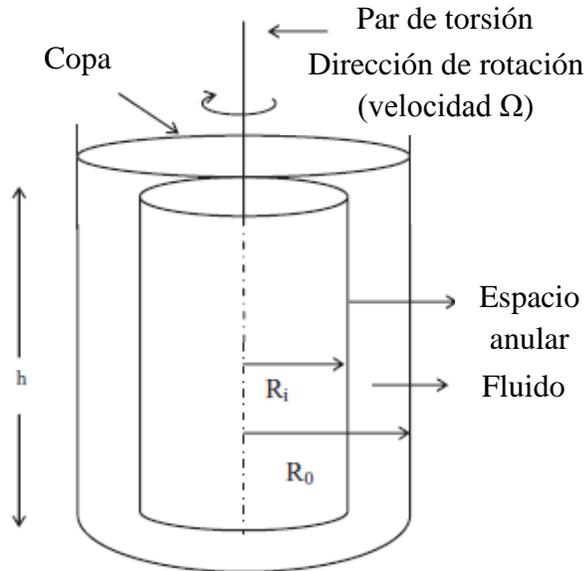
**Figura 9.** Comportamiento de la viscosidad aparente independiente del tiempo en fluidos.  
Fuente: Adaptado de Sahim y Sumnu (2007).

Los viscosímetros más comúnmente utilizados para la medición de la viscosidad son los rotacionales con diversas geometrías que incluyen cilindros concéntricos así como cono y placa. En los viscosímetros rotacionales, la muestra (fluido) es cizallada dentro de las dos partes del dispositivo por medio de la rotación. En la agitación, la velocidad de deformación es proporcional a la velocidad de rotación, y el esfuerzo de corte es directamente proporcional al par de torsión (Figura 10). Por lo tanto, a partir de la medición del par de torsión y de la velocidad de rotación para una geometría dada, es posible calcular el esfuerzo, la velocidad de

deformación y por ende la viscosidad. La geometría de cilindros cónicos concéntricos consiste en un cilindro externo o copa de radio  $R_0$ , donde se coloca la muestra; y un cilindro interno de radio  $R_i$ , que rotará a una cierta velocidad y registrará un par de torsión (Figura 10), produciendo un espacio anular entre ambos. Así, para analizar la dependencia de la viscosidad con respecto a la velocidad de cizalla, es necesario hacer un barrido de esta última en un determinado intervalo (Sahim y Sumnu 2007).

La viscosidad de dispersiones acuosas que contienen almidón es principalmente afectada por la concentración del mismo y otros factores como la presencia de componentes solubles (hidrocoloides, proteínas, solutos) o insolubles (lípidos) y el esfuerzo de cizalla (Rao, 2007). Estas dispersiones generalmente son no-Newtonianas y su viscosidad es el resultado del volumen hidrodinámico ocupado por las partículas de almidón hinchado (principalmente amilopectina). Cuando existe la cantidad suficiente de amilosa, pueden hacerse dispersiones más consistentes con tendencia a la gelificación y rápida retrogradación (Hwang y Kokini, 1991).

Según Cuq y col. (1995), el conocimiento de las propiedades reológicas en dispersiones formadoras de películas por pruebas dinámicas y estacionarias, es importante para el diseño y procesamiento de películas. Algunos estudios mencionan que una viscosidad baja se logra con la presencia de una concentración de macromoléculas baja. Una viscosidad cercana a 0.7 Pa.s a una velocidad de rotación de 6.28 rad.s en una DFP es la óptima para evitar sedimentación de partículas sólidas dispersas. Además, la finalidad de ajustar la viscosidad de una solución es para controlar el espesor y asegurar que la solución se adhiera a la superficie (Peressini y col., 2003).



**Figura 10.** Geometría de cilindro concéntrico.

Fuente: Adaptado de Sahim y Sumnu (2007).

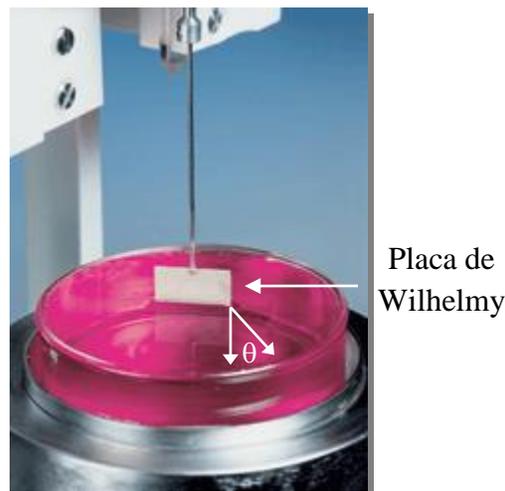
### 2.3.2 Tensión superficial de soluciones

La medición de la tensión superficial (TS) de soluciones empleadas como recubrimientos principalmente de frutos, se considera un factor importante debido a que se requiere asegurar tanto la adhesión a la superficie como la capacidad de cubrir completamente el producto. Una SFP o recubrimiento debe presentar un valor bajo de TS y un ángulo de contacto mínimo para asegurar el recubrimiento del producto. Según Hagenmaier y Baker (1993) para un recubrimiento céreo, un valor de TS de 29,2 mN/m fue lo suficientemente bajo como para cubrir la superficie de la uva.

Por definición la TS es la energía libre por unidad de área o el trabajo requerido para extender una superficie bajo condiciones isotérmicas, también se define como la fuerza por unidad de longitud de una superficie que se opone a la expansión de una superficie. Las fuerzas de atracción entre moléculas iguales se define como cohesión y las fuerzas de atracción entre diferentes moléculas se conoce como adhesión. Así, en el caso de SFP interesa conocer las fuerzas de adhesión de esta sobre una superficie. La unidad normalmente

empleada es dina/cm que es equivalente al mN/m (Sahim y Sumnu, 2007). En el equilibrio, el valor de la TS no se modifica bajo condiciones exteriores constantes. Así, para determinar su valor es necesario alterar el equilibrio y medir la fuerza resultante. Los métodos para medir la tensión superficial-interfacial se pueden clasificar en tres: los basados en la medición de una fuerza (método del anillo y método de placa Wilhelmy), los que son basados en la medición de la presión (método de la elevación capilar y método de presión de burbuja), y los que se basan en las medidas geométricas o de deformación de una interfase en un campo gravitacional (método de la gota pendiente, método de la gota colocada y método de la gota giratoria) (Sahim y Sumnu, 2007).

En el método de placa de Wilhelmy, la medida de la fuerza se hace uniendo la placa a una balanza sensible de torsión con un dispositivo de elevación (Figura 11). La placa se pone en contacto con la superficie del líquido asegurando que el ángulo ( $\theta$ ) formado entre la superficie de la placa y el líquido sea pequeño. Posteriormente la placa se separa de la superficie de líquido hasta que exista una separación total. La fuerza necesaria para dicha separación queda registrada electrónicamente en el equipo. Este método no requiere correcciones por hidrostática como el método del anillo (Sahim y Sumnu, 2007).



**Figura 11.** Imagen de la determinación de la TS de un líquido por el método de placa de Wilhelmy.

Fuente: Compañía LAUDA (2011).

La TS de soluciones que presentan carbohidratos como el almidón son técnicamente importantes para su estudio debido a que tienen que poseer la capacidad para funcionar como selladores, recubrimientos o poder ser asperjados sobre una superficie. En el empaquetado de alimentos, una buena adhesión en el sellado es muy conveniente, para evitar alimentos contaminados. La TS es también un parámetro importante para la humectación. Una TS alta representa buenos resultados en el asperjado de la solución sobre una superficie (Zhang y col. 2011).

## **2.4 Recubrimientos y/o películas comestibles y sus componentes**

Técnicamente, se habla de recubrimientos cuando una solución aplicada sobre un producto, al secarse, forma una capa delgada. Una película es una capa preformada y posteriormente aplicada sobre el producto (Guilbert, 1986). En la práctica, se habla indistintamente de película o recubrimiento, haciendo referencia a una delgada capa de material que cubre la superficie del alimento, y que puede formarse mediante inmersión, pulverización o asperjado. Incluso puede emplearse como una envoltura continua que separa distintos componentes, mismos que pueden ser alimenticios, y a su vez, puede ser consumida como parte del producto (Guilbert, 1986; McHugh y Senesi, 2000). Sin embargo, el estudio de las propiedades mecánicas y de barrera en un recubrimiento no se puede realizar de manera *in situ*, por lo que se requiere la elaboración de películas para determinar estas propiedades. Así, en algunas secciones posteriores se hablará de la elaboración y medición de propiedades en películas.

Según Kester y Fennema (1986) los recubrimientos y/o películas comestibles tienen la función de retardar la migración de humedad, controlar el transporte de gases (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y etileno), retener componentes volátiles, servir de vehículo de aditivos, mejorar las propiedades mecánicas y de manejo del alimento, además de impartir una mayor integridad a la estructura del mismo.

Para la formación de un recubrimiento y/o película comestible se necesita, en primer lugar, de una solución que pueda constituir una matriz estructural con suficiente cohesión

(Debeaufort y col., 1998). La cohesión es el resultado de la capacidad de los polímeros de formar numerosas uniones moleculares fuertes entre cadenas poliméricas. Esta capacidad depende de la estructura del polímero y el tipo de enlace en su estructura, geometría, distribución de peso molecular y tipo y posición de los grupos laterales (Guilbert y col., 1995).

Cuando se combinan lípidos, proteínas y polisacáridos que pueden interactuar física y/o químicamente, se pueden obtener películas con mejores propiedades debido a que cada uno imparte alguna característica a la película final. Sin embargo, la compatibilidad de los componentes es un punto importante a considerar cuando se trata de una mezcla de biopolímeros, ya que se puede alterar drásticamente el funcionamiento de los compuestos de la película (Diab y col., 2001). Tapia-Blácido y col. (2007) estudiaron la contribución del almidón, proteínas y las fracciones de lípidos sobre las propiedades de películas elaboradas con harina de amaranto, a través de calorimetría diferencial de barrido (CDB), demostrando así que las interacciones proteína-lípido y proteína-proteína con el almidón son fuertemente asociadas en la matriz polimérica y contribuyen a tener buenas propiedades mecánicas. Debido a que estos materiales por si solos son frágiles, es necesario incluir un material para hacerlos más elásticos, dentro de los cuáles se consideran a los plastificantes (Baldwin y col., 1995).

#### **2.4.1 Adición de los plastificantes en recubrimientos comestibles**

Además del componente de naturaleza polimérica y de alto peso molecular (matriz), otros componentes importantes en los recubrimientos comestibles son los plastificantes, los cuales son componentes de bajo peso molecular, de baja volatilidad y con una naturaleza química similar a la del polímero formador del recubrimiento. Se usan para mejorar la flexibilidad y la funcionalidad de los recubrimientos. McHugh y Krochta (1994) describen los plastificantes como sustancias estables, no volátiles y con alto punto de ebullición. Cuando son incorporados a otro material, cambian sus propiedades físicas y/o mecánicas.

Entre los agentes plastificantes empleados más frecuentemente se encuentran: el glicerol, polietilenglicol, sorbitol, aceites, ácidos grasos y ceras, siendo el glicerol uno de los

más utilizados. Generalmente, se han usado plastificantes como el glicerol en las formulaciones a base de polisacáridos y de proteínas para incrementar la flexibilidad de los recubrimientos. De esta manera, se aumenta el volumen libre o la movilidad molecular de los polímeros, reduciendo los enlaces de hidrógeno internos entre las cadenas de polímeros y aumentando el espacio intermolecular. Se cree que los grupos polares (-OH), a lo largo de las cadenas del plastificante, forman puentes de hidrógeno entre el polímero y el plastificante, reemplazando así las interacciones polímero-polímero. El tamaño molecular, la configuración y el número total de los grupos hidroxilo funcionales del plastificante puede afectar las interacciones entre el plastificante y el polímero (Yang y Paulson, 2000). Adicionalmente los plastificantes afectan la capacidad de atracción de agua del sistema y generalmente suelen aumentar la permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua de los recubrimientos comestibles (Sothornvit y Krochta, 2000).

#### **2.4.2 Las proteínas como parte de los recubrimientos comestibles**

Una de las tendencias actuales es el empleo de las proteínas, incluidas en mezclas con otros polisacáridos como el almidón, para mejorar las propiedades funcionales de la primera dentro de los recubrimientos comestibles, ya que su interacción tienen un papel muy significativo en la estructura y estabilidad en los mismos. La manipulación de las proteínas es un factor clave en el desarrollo de recubrimientos comestibles, debido a que la estabilidad de las propiedades funcionales de las proteínas depende de factores como: la fuente y el método de obtención; al igual que varias condiciones externas: la temperatura (Sothornvit y Krochta, 2000), pH (Baldwin, 1995), fuerza iónica y la constante dieléctrica del medio en que se encuentra (Moguel y col. 1996). En el caso específico de la temperatura, cuando las películas proteicas se exponen a altas temperaturas se afecta la fuerza de cohesión, ya que las moléculas son inmovilizadas provocando defectos en el recubrimiento, como fracturas y perforaciones en la superficie de los mismos (Sothornvit y Krochta, 2000).

Las fuentes más comunes son: gelatina (Coughlan y col. 2004; Sothornvit y Krochta, 2000), caseína, soya, gluten de trigo (Guilbert, 1986) y colágeno. En el caso de recubrimientos comestibles que contiene gelatina, estos han ofrecido buenas propiedades mecánicas y una

baja PVA (Coughlan y col. 2004), sin embargo, es necesario la adición de plastificantes para reducir las interacciones entre cadenas de la proteína durante la deshidratación del recubrimiento, impartándole flexibilidad a la película y en consecuencia un mejor manejo de la misma (Sothornvit y Krochta, 2000). Las películas de zeína tienen buenas propiedades de barrera a la humedad y pueden restringir el transporte de O<sub>2</sub>, al igual que las películas de gluten de trigo, que adicionalmente sirven como barrera al CO<sub>2</sub>, sin embargo tienen alta permeabilidad al vapor de agua (Guilbert, 1986).

### **2.4.3 Los lípidos como parte de los recubrimientos comestibles**

Los lípidos se emplean como una barrera al vapor de agua por sus características hidrofóbicas. Los recubrimientos elaborados a partir de lípidos incluyen a las ceras naturales, semejantes a la candelilla y cera de abeja, parafinas, aceites minerales y ácido oleico. La polaridad relativamente baja de los compuestos lipídicos y su capacidad para formar una red molecular densa y ordenada tras un enfriamiento apropiado, explican las excelentes propiedades de barrera contra la humedad de los recubrimientos de lípidos y sus derivados (Soliva y Martín, 2001). No obstante, su uso de forma individual, sin mezclar con otras sustancias, presentan limitaciones debido a que la mayoría carecen de suficiente integridad y estabilidad estructural. Por ello, suelen requerir la presencia de una matriz que actúe como soporte. En este sentido, estudios sobre recubrimientos comestibles utilizando mezclas de compuestos lipídicos y proteínas o carbohidratos (material de soporte), se han realizado con la finalidad de aprovechar las características propias de cada material, mejorando las propiedades funcionales (principalmente de barrera) de las películas (García y col., 2000).

### **2.4.4 Polisacáridos formadores de recubrimientos comestibles**

Dentro del grupo de polisacáridos que pueden ser empleados como formadores de recubrimientos comestibles están incluidos: la celulosa, pectinas, almidón nativo, alginatos, quitosano, carragenina y gomas vegetales. Su inclusión en los recubrimientos permite obtener buenas propiedades de barrera a los gases; sin embargo, su funcionalidad como barrera contra la pérdida de humedad es pobre debido a su naturaleza hidrofílica (Baldwin y col., 1995).

Entre las ventajas potenciales de los recubrimientos a base de polisacáridos se pueden mencionar: no son tóxicas, generalmente son de bajo costo y pueden emplearse para extender la vida de anaquel en alimentos, sin alto riesgo de desarrollar condiciones de anaerobiosis. Por lo que su aplicación en la agricultura ha sido importante, debido a su capacidad para modificar la atmósfera interna del producto de una manera similar a las atmósferas controladas (Nisperos-Carriedo, 1994).

El polisacárido más empleado en la elaboración de recubrimientos es el almidón, debido a que es el más abundante en la naturaleza, y por lo tanto es económico y puede ser consumido junto con el material donde se aplica.

#### **2.4.4.1 Almidón como base de recubrimientos y/o películas**

El almidón debe mucho de su funcionalidad a dos de sus componentes mayoritarios: la amilosa y la amilopectina, así como la organización física de estas macromoléculas dentro de la estructura granular (French, 1984). En películas a base de almidón, la matriz o red se forma durante el secado de una solución gelatinizada mediante los puentes de hidrógeno que se establecen entre los grupos hidroxilo. La amilosa es la responsable de la capacidad de formación de películas, ya que proporciona mayor fuerza y más flexibilidad a las películas. Es por eso que se ha usado últimamente para la formación de películas tanto de fuentes convencionales (por ejemplo: maíz, papa) como no convencionales (ejemplo: mango, plátano, okenia). Las estructuras ramificadas de la amilopectina generalmente conlleva a películas con pobres propiedades mecánicas (Tharanathan, 2003). El uso de almidones altos en amilosa o normales solubilizados, permitirá obtener soluciones que darán origen a una matriz estructural homogénea, sin embargo, cuando se utilizan almidones normales, donde no se solubiliza la amilopectina, se obtendrán soluciones formadoras de película con un arreglo estructural con partículas de almidón inmersas dentro del mismo. Los almidones también pueden usarse en su forma nativa o modificada. Esta modificación ayuda a mejorar alguna de las propiedades (mecánicas o de barrera) de los recubrimientos y/o películas.

Se han reportado numerosos trabajos sobre la elaboración de películas biodegradables formuladas a base de almidón y mezcladas con diferentes plastificantes (Mali y col., 2005; Bangyekan y col., 2007; Flores y col., 2007; Bourtoom y col., 2008; Galdeano y col., 2009), adicionadas con otros componentes como: lípidos (García y col., 2000), proteínas (Al-Hassan y Norziah, 2012), fibra (Müller y col., 2009), celulosa y sus derivados (Peressini y col., 2003; Dias y col., 2011), e inclusive cuando se encuentra contenido en películas elaboradas con harinas (Rayas y col., 1997; Tapia-Blácido y col., 2005; Saiah y col., 2009; Dias y col., 2011), lo que las hace que adquieran el término de películas comestibles, ya que sus componentes no son tóxicos y pueden ser ingeridos completamente como parte del producto. Hasta el momento existen pocos estudios sobre la digestibilidad del almidón incluido en películas comestibles (Hernández y col., 2008).

#### **2.4.5 Técnicas de elaboración de películas**

Las películas multicomponentes se han ido perfeccionando para obtener las máximas ventajas de los componentes involucrados en su formulación, por lo que en el momento de su preparación se busca también establecer la mejor interacción posible entre las moléculas bajo la acción de tratamientos físicos o químicos. La microestructura y el estado físico de la superficie de la película dependen en gran medida de la técnica de preparación; así de manera general, existen dos tipos de procesamiento para la elaboración de películas: los que se elaboran a nivel industrial, por extrusión o coextrusión, para obtener películas multicapas y/o laminadas, y los que se utilizan a nivel de investigación académica.

Cuando la formación de la película es a base de biopolímeros puede llevarse a cabo mediante alguno de los siguientes procesos (Debeaufort y col., 1998):

- ❖ **Coacervación simple:** Consiste en inducir la precipitación o gelificación de un hidrocoloide, que se encuentra dispersado en solución acuosa, mediante la evaporación del solvente, por la adición de un solvente no-electrolítico en el que el polímero no es soluble (por ejemplo un alcohol), por la adición de un electrolito que genere un efecto de precipitación de sales (“salting out”), o modificando el pH de la solución. Con este

proceso se consigue el rompimiento de las cadenas del polímero y su reordenación mediante enlaces iónicos o de puentes de hidrógeno, favoreciéndose el entrecruzamiento de las moléculas para finalmente formar una matriz.

- ❖ Coacervación compleja: Este proceso involucra la solubilización por separado de dos hidrocoloides de carga opuesta para después combinarlos, induciendo interacciones de neutralización y precipitación de la mezcla del biopolímero.
- ❖ Gelación o coagulación térmica: Se lleva a cabo mediante el calentamiento de la solución del biopolímero provocando su desnaturalización, gelificación o precipitación; o bien mediante un enfriamiento rápido de la solución en caliente del hidrocoloide para inducir una transición solido-gel.
- ❖ Técnica de vaciado en placa (*casting*): se emplea para obtener películas a partir de una solución, normalmente acuosa, que contenga el polímero formador base, como por ejemplo el almidón. Para esto es necesario llevar a un calentamiento de la solución o dispersión formadora de la película, posteriormente se vierte en soportes o placas, y es secado a determinadas condiciones de temperatura y humedad relativa, para finalmente desprenderlas del soporte (Debeaufort y col., 1998).

Cuando la muestra contiene sólidos en suspensión es recomendable el uso de la técnica de vaciado en placa, ya que este proceso de formación de películas, asegura la homogeneidad de los componentes no solubles presentes en la dispersión.

#### **2.4.6 Caracterización de las propiedades funcionales de películas**

El uso apropiado de las películas para prolongar la conservación de la calidad de los alimentos depende fundamentalmente de sus propiedades mecánicas y de barrera, debido a que estas propiedades determinan el paso de sustancias a través de la película que afectan la integridad del alimento, así como proporcionan una protección mecánica que evita el deterioro

del producto. Por lo tanto, es importante conocer los parámetros que se requiere para caracterizar las películas poliméricas, así como los métodos disponibles para cuantificarlos (Miller y Krochta, 1997).

#### 2.4.6.1 Propiedades mecánicas y de barrera de películas

Las propiedades mecánicas determinan el comportamiento de los materiales al ser sometidos a diferentes esfuerzos o durante la aplicación de una carga sobre éstos (tensión a la fractura, porcentaje de elongación y módulo de elasticidad), que pueden estar influenciados por diferentes factores como: el espesor de la muestra, la humedad relativa y temperatura.

En la determinación de la tensión a la fractura (TF), se sigue la evolución del esfuerzo normal originado por la resistencia del material, en forma de probeta, a la fractura. Durante ésta, se observa que al llegar a la carga de cedencia, la muestra sufre una reducción del área en su sección transversal, ocasionando lo que se define como “cuello de botella”. Cuando este llega a un área mínima, se presenta una ruptura y se registra la carga máxima de resistencia de la probeta. La TF es la relación de la carga máxima soportada durante la prueba de tensión entre el área de la sección transversal original :

$$TF = \frac{\text{Esfuerzo máximo}}{\text{Área de sección transversal}} \quad (2)$$

El porcentaje de elongación (%E) se define como la capacidad que tiene el material para deformarse antes de llegar al punto de ruptura, se obtiene restando la longitud final de la probeta menos la longitud inicial de la misma y el resultado se divide entre la longitud inicial y se multiplica por cien:

$$\% E = \frac{L_f - L_i}{L_i} \times 100 \quad (3)$$

Donde:

$L_f$  = longitud final (mm) y,

$L_i$  = longitud inicial (mm)

El módulo de elasticidad ó módulo de Young, determina la rigidez de un material. Se define como la capacidad de resistencia a la deformación, esto indica la capacidad que tiene el material a ser deformado elásticamente. Describe la relación del esfuerzo con la deformación dentro de la región elástica:

$$\text{Módulo de elasticidad} = \frac{\Delta \text{ Esfuerzo}}{\Delta \text{ Elongación}} \quad (4)$$

Jiménez y col. (2009) reportaron la TF, %E y los módulos de elasticidad en películas elaboradas a base de una mezcla de harina de amaranto y alcohol polivinílico (PVOH) con diferentes grados de hidrólisis, observando que las mezclas que tienen un grado de hidrólisis completa tuvieron mejor resistencia a la tensión y considerable elongación que las mezclas con poli vinil alcohol con hidrólisis parcial. Este comportamiento lo atribuyeron a que el alto grado de hidrólisis incrementa la cantidad de grupos hidroxilos presentes en la molécula de PVOH, permitiendo la formación de interacciones por puentes de hidrógeno entre los grupos -OH del PVOH y grupos -OH del almidón y/o con grupos polares de las proteínas presentes en la harina de amaranto, reforzando la estructura de la película (Siddaramaiah y col. 2004).

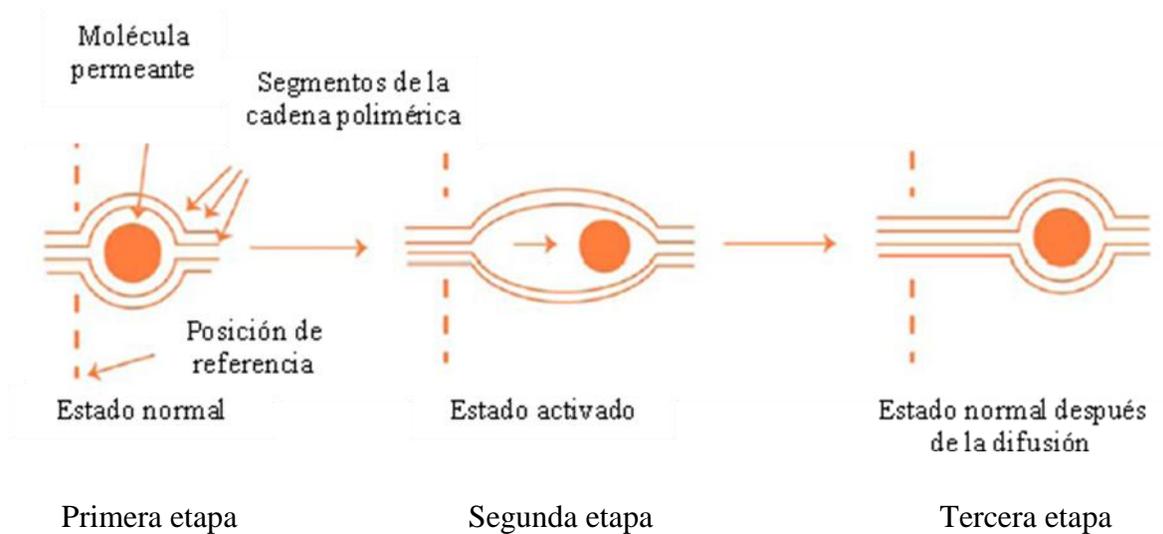
López y col. (2008) estudiaron la capacidad de formación de películas en almidón de maíz acetilado, empleando glicerol como plastificante, a través del estudio de las propiedades mecánicas de las mismas, ellos encontraron que altas concentraciones de glicerol (1.5 % p/p), mejoraron el comportamiento mecánico de las películas, porque los valores de TF disminuyeron e incrementaron el %E. Lo que significa, que la adición de plastificante a las películas a base de almidón acetilado producen un incremento en la flexibilidad de las películas y su resiliencia.

Con estos ejemplos, se puede observar que la inclusión de grupos hidroxilos de los compuestos presentes en las películas y su interacción con la molécula de glicerol, permiten obtener cadenas poliméricas más abiertas, es decir, con mayores espacios intermoleculares, y por lo tanto, más flexibilidad en las mismas.

#### **2.4.6.1.1 Mecanismo de transporte de masa**

Son varias las propiedades funcionales de una película que se relacionan con su resistencia al transporte de gases, vapor o solutos. Así entonces, la permeabilidad se define como: la resistencia al flujo de un penetrante o permeante a través de la matriz polimérica de una película, impulsado por un gradiente de presión y concentración (Greener y Fennema, 1994). El transporte de una molécula permeante (vapor de agua o gas) puede ocurrir por dos mecanismos:

- **Difusión activada:** El cual ocurre en ausencia de fracturas, poros u otras imperfecciones de la superficie de la película. En la primera etapa o estado normal (Figura 12) la molécula permeante se encuentra entre los segmentos de la cadena polimérica. En la segunda etapa o estado activado, se presenta la solubilización del permeante, provocando la difusión del mismo a través de toda la película, impulsada por el gradiente de concentración o presión. Finalmente, en la tercera etapa, la liberación del permeante se presenta en el lado opuesto de la película (Miller y Krochta, 1997).
- **Difusión capilar:** Se presenta en materiales porosos o que tienen imperfecciones como canales o fisuras. En este caso se considera que no existe interacción entre la barrera y el agente penetrante, y por consiguiente el paso de las sustancias es libre (Miller y Krochta, 1997).



**Figura 12.** Representación esquemática del proceso de difusión activada de una molécula permeante sobre un sistema polimérico de un recubrimiento o película.

Fuente: Adaptado de Miller y Krochta (1997).

#### 2.4.6.1.2 Permeabilidad a los gases

La permeabilidad a los gases es una propiedad de barrera, que se define como la cantidad de una sustancia (en masa o en volumen), que atraviesa una película de un determinado espesor, por unidad de superficie, tiempo y concentración (ASTM-D-1434-1983). La incorporación de plastificantes en la elaboración de películas, es necesaria para disminuir las fuerzas tensoriales entre las cadenas de los polímeros y de esta manera mejorar las propiedades mecánicas. Sin embargo, estos compuestos son por lo general de naturaleza hidrofílica, lo que causa un aumento de la permeabilidad al vapor de agua. Por lo anterior se han usado agentes o sustancias hidrofóbicas tales como las ceras, aceites, barnices y resinas alcalinas, para ayudar a mejorar la resistencia a la humedad del ambiente (Wilhelm y col., 2003).

La permeabilidad a los gases puede ser vista como un factor negativo o positivo dependiendo de la aplicación y la naturaleza del gas permeante. Además del oxígeno otros gases importantes de acuerdo a la aplicación de que se trate, son el bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ),

etileno, alcoholes y nitrógeno. En el caso de ser necesario liberar gases producidos por reacciones metabólicas del alimento, (respiración de frutos después de ser cosechados) es deseable una alta permeabilidad del material de empaque. Por ejemplo, la difusión de los productos de respiración de frutas y vegetales, como el etileno y  $\text{CO}_2$ , al exterior del empaque, los cuales están involucrados directamente con los procesos de maduración y senescencia. El uso de películas de polietileno de baja densidad (PEBD) o películas delgadas de cloruro de polivinilo (PVC) plastificado, en ocasiones no son lo suficientemente permeables para evitar la formación de atmósferas bajas en oxígeno y ricas en  $\text{CO}_2$  y etileno, lo cual puede provocar anaerobiosis o sobremaduración. Para estas aplicaciones se han tenido que desarrollar películas con microporos o microperforaciones, que permiten mayor intercambio de gases y son capaces de mantener una atmósfera modificada adecuada para minimizar las reacciones fisiológicas en los tejidos vegetales. Por otra parte, si se requiere que el contenido del empaque no sufra alteraciones (alimentos altos en grasas insaturadas) por la entrada de gases como el oxígeno, es deseable una baja permeabilidad. Para productos que se ven afectados por la presencia de este gas, la reducción o la remoción total, junto con la prevención de su ingreso al interior, puede llegar a minimizar los efectos oxidativos y por consecuencia, prolongar la vida útil del alimento manteniendo su calidad (Butler, 2002). El oxígeno tiene un papel crucial en la vida de anaquel de los alimentos, ya que participa en el desarrollo de microorganismos, cambios de color en carne fresca y cruda, oxidación de lípidos, y en la respiración de frutas y vegetales (Robertson, 2006).

#### **2.4.6.1.3 Permeabilidad al vapor de agua**

La permeabilidad al vapor de agua (PVA) es otra propiedad de barrera importante en las películas plastificadas, ya que determina que tan permeable al paso de moléculas de vapor de agua es la muestra. Para la determinación de esta propiedad es importante establecer las condiciones de humedad relativa y de temperatura, ya que algunos materiales son de naturaleza hidrofílica, y como consecuencia cuando se aumenta la actividad de agua, se produce un hinchamiento de la matriz polimérica. Esto conlleva a un incremento en la difusión de las moléculas de agua, y como consecuencia una disminución en esta propiedad de barrera (Mehyar y Han, 2004).

La permeabilidad de las películas o recubrimientos comestibles se ve afectada por factores tales como: la polaridad de los componentes, la naturaleza estructural del biopolímero, la naturaleza del permeante, y la homogeneidad en la dispersión del material en el recubrimiento. El espesor de la película también es un factor importante que afecta los valores de permeabilidad. La transferencia de vapor de agua en un recubrimiento emulsificado disminuye al incrementar la hidrofobicidad, ya que el paso de vapor de agua ocurre preferentemente a través de la matriz hidrofílica (Mehyar y Han, 2004). La agregación de humedad ocasiona pérdida de textura por el ablandamiento de productos secos crujientes como las galletas o humedecimiento de productos en polvo, además de condiciones favorables para el desarrollo de hongos y levaduras y por consecuencia una apariencia indeseable del producto para el consumidor. No obstante, una evaporación excesiva a través del material de empaque puede ocasionar la deshidratación del alimento o puede favorecer la oxidación de lípidos presentes. Para prevenir este problema se puede usar una película con la apropiada permeabilidad al vapor de agua (Vermeiren y col., 1999). En el caso de frutas y hortalizas, la pérdida de agua es uno de los factores principales que limitan la comercialización de los productos en fresco. Puede ocasionar cambios indeseables en la apariencia tales como marchitamiento, ablandamiento de tejidos, pérdida de peso y cambios en el sabor. Esto también induce estrés hídrico, acelerando la senescencia. La mayoría de las frutas y hortalizas no pueden ser comercializadas cuando pierden entre 5 – 10% de peso fresco (Lee y col., 1995). Es por esto, que se deben de empaquetar en un material o película con una permeabilidad apropiada para evitar o minimizar este tipo de problemas.

Las películas de almidón presentan buenas propiedades de permeabilidad a los gases ( $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$ ); sin embargo, la propiedad de barrera al vapor de agua es baja, esto se debe al carácter hidrofílico que tienen éstas películas, para lo cual se recurre a estrategias tecnológicas, como son las modificaciones químicas, que disminuyen el carácter hidrofílico, aumentando la hidrofobicidad: lo cual se logra modificando los grupos funcionales de la unidad anhidro glucosa de la molécula de almidón, que se encuentra en los carbonos 2, 3, y 6, los cuales son susceptibles de sufrir modificaciones. Otra de las estrategias consiste en utilizar un agente lipídico, el cual, por su estructura molecular, actúa favorablemente en la

disminución del carácter hidrofílico final de la película. De acuerdo con Baldwin (1991), a este tipo de películas se les clasifica con el nombre de películas compuestas, ya que presentan materiales de diversa naturaleza.

## **2.5 Diseño de experimentos**

El diseño de experimentos es una herramienta para mejorar el rendimiento de los sistemas y de los procesos, mejorando la calidad del producto sin aumentar el costo (Baş y Boyaci, 2007). Se debe usar además como una metodología que permita plantear distintas estrategias para seleccionar, controlar, analizar e interpretar diferentes condiciones de estudio en un fenómeno natural de una manera objetiva y sistemática (Castaño, 2001).

Conjuntamente con los diseños experimentales se encuentra el análisis de superficie de respuesta (ASR), que involucra a su vez una serie de técnicas estadísticas y matemáticas útiles para el desarrollo, mejora y optimización de procesos, en los que está influenciada una respuesta de interés por varias variables y el objetivo es optimizar la respuesta. El ASR tiene una aplicación importante en el diseño, el desarrollo y la formulación de nuevos productos, así como en la mejora del diseño de productos ya existentes. En él se define el efecto de las variables independientes, solas o en combinación, en los procesos. Además de analizar los efectos de las variables independientes, esta metodología experimental genera un modelo matemático que describe la química o los procesos bioquímicos (Anjum y col. 1997).

Reconociendo los objetivos de la experimentación, es necesario identificar los mecanismos que afecten a los mismos y finalmente seleccionar las respuestas que incrementen la posibilidad de entenderlos. Al ser bien seleccionada la variable de respuesta, se tendrá mayor posibilidad de que la relación con los factores bajo estudio sea simple y de orden bajo, asegurando que la información obtenida por el experimento sea clara respecto a los efectos principales a través de métodos de análisis. La función de respuesta se puede representar con una ecuación polinomial. El éxito en una investigación basado en un ASR depende de que la respuesta se pueda ajustar al polinomio de primero o segundo grado seleccionado (Baş y Boyaci, 2007).

Una de las ventajas del ASR sobre realizar un experimento en forma normal, es que ofrece una gran cantidad de información de un grupo de datos experimentales y no es necesario realizar una gran cantidad de experimentos para explicar el comportamiento de un sistema, por lo que conjuntamente ahorra tiempo. Además, es posible observar y analizar el efecto de la interacción de los parámetros independientes sobre la respuesta y utilizar esta información sobre la planeación y optimización de un proceso. Una de las desventajas del ASR es ajustar los datos a un polinomio de segundo orden que se adecúe y represente los resultados como experimentalmente fueron obtenidos (Baş y Boyaci, 2007).

La significancia global del modelo sirve para conocer si este es adecuado o se ajusta con respecto al comportamiento de las variables de respuesta en el experimento. Es decir, si tanto la parte lineal como la de segundo orden permiten explicar la variabilidad observada en la respuesta. Si la hipótesis nula se rechaza se dice que el modelo es útil. Una vez que se tiene planteado el modelo, el propósito es evaluar globalmente si éste es adecuado para el proceso estudiado, esto equivale a probar la hipótesis nula ( $H_0$ ) (Castaño, 2001).

La representación gráfica de la predicción de la ecuación del modelo puede ser obtenida por la construcción de un entramado de puntos teóricos en tres dimensiones, que muestra la relación entre la respuesta y las variables independientes con base a un grupo de datos experimentales (Baş y Boyaci, 2007).

En la práctica existen investigaciones que se basan en el diseño de experimentos y el ASR para dar explicación a los procesos o sistemas. Peressini y col. (2003) explicaron las propiedades reológicas de soluciones formadoras de película de una mezcla de almidón-metilcelulosa a través de la aplicación de un diseño experimental basado en el ASR, los resultados permitieron identificar un procedimiento razonable para la optimización de las condiciones para cualquier aplicación de esas soluciones. Mali y col. (2005) evaluaron las propiedades térmicas y mecánicas de películas preparadas con almidón de camote. Con base en un diseño experimental y analizando los resultados por medio de un ASR, concluyeron que en el intervalo de las concentraciones de glicerol utilizadas (1.30, 1.65 y 2.00 g / 100 g de

DFP), éste se comportó como un plastificante normal, es decir, entre mayor es la cantidad de glicerol menor es la TF y mayor el %E. A través de la metodología por ASR, Wang y col. (2008) evaluaron el efecto del pH y la adición de aceite de maíz sobre las propiedades de películas elaboradas con proteína aislada de avena, encontrando que el aumento del pH produjo un incremento en la TF, PVA y la permeabilidad al oxígeno. Esto lo atribuyeron a las reacciones de oxidación de los grupos tiol sobre la proteína, que ocurren durante el calentamiento y el aumento del pH, originando la formación de enlaces disulfuro intermoleculares y cadenas más flexibles; mientras que la incorporación de aceite de maíz tuvo un efecto lineal positivo sobre el %E y un efecto cuadrático sobre la PVA y la permeabilidad al oxígeno, esto como consecuencia de la incorporación de lípidos que rodean a las proteínas haciendo una matriz polimérica más flexible e hidrofóbica.

## JUSTIFICACIÓN

En los últimos años, ha existido interés en la investigación sobre la elaboración y el uso de recubrimientos y/o películas comestibles, los cuáles son definidos como capas finas y continuas de materiales que se encuentran situadas, sobre o entre, los alimentos o componentes de los mismos; para producir una capa natural de biopolímeros basados en materiales con propiedades específicas. Su función es proporcionar una barrera a la transferencia de materia (agua, gas y lípidos), para servir como portador de ingredientes alimenticios y aditivos (pigmentos, sabores, etc.), o para proporcionar una protección mecánica. Generalmente la formación de recubrimientos y/o películas es a partir de polisacáridos, como el almidón, proteínas y lípidos, debido a las ventajas funcionales que en conjunto presentan. Estos componentes normalmente están presentes en los cereales, por lo que sería conveniente evaluar si la proporción en la que se encuentran de manera natural es adecuada para la elaboración de películas y/o recubrimientos. Hasta el momento no hay estudios sobre el uso del almidón de cebada y menos aún de la harina de cebada en la elaboración de películas biodegradables, es por eso que este cereal destaca como una nueva fuente botánica no convencional de investigación como parte del interés en diversificar su uso, además de que a diferencia de otros cereales contiene  $\beta$ -Glucanos, compuestos a los cuáles se les atribuye importantes propiedades nutricionales. La cebada (*Hordeum vulgare L.*) es el quinto cereal más producido a nivel mundial (después del maíz, avena, arroz y soya) y es el grano menos utilizado en términos de consumo humano. La cebada es un cereal que para su consumo o procesamiento se le debe de remover la cascarilla y el salvado, aumentando el costo de producción y donde se recupera no más del 60-70% del grano, por lo que al usar la cebada integral en forma de harina, se podría obtener una película con mejores propiedades y más económica. Las soluciones formadoras de películas son un paso previo antes de la elaboración de las películas, es por eso que se propone su estudio a partir de harina de cebada integral y perlada para conocer las características de los materiales antes de ser empleados como recubrimientos y/o películas comestibles.

## OBJETIVOS

### 2.6 Objetivo general

Caracterizar soluciones formadoras de películas elaboradas a partir de almidón y harina de cebada, mediante el estudio de sus propiedades fisicoquímicas, reológicas y de digestibilidad, para determinar si es factible el uso de este grano en la elaboración de películas y/o recubrimientos comestibles.

### 2.7 Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar almidón y harina obtenidos a partir de grano de cebada, mediante el análisis bromatológico y propiedades térmicas.
- ✓ Aplicar un diseño central compuesto rotacional y un análisis de superficie de respuesta, para obtener las formulaciones del diseño en la preparación de soluciones formadoras de películas de cada muestra y determinar el efecto de las variables independientes sobre las de respuesta.
- ✓ Medir la digestibilidad de la formulación óptima seleccionada de las soluciones formadoras de películas, para determinar el efecto de los componentes sobre estas propiedades.
- ✓ Medir las propiedades térmicas, de digestibilidad, mecánicas y de barrera de la formulación óptima seleccionada de las películas elaboradas a partir de almidón y harina de cebada para determinar si es factible el uso de este cereal en la elaboración de dichas películas.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1 Materiales

Se empleó grano de cebada de la variedad M-16<sub>H</sub> (*Hordeum sativum* Jess) perlado e integral, proporcionado por la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Se utilizó glicerol (Fermont) como plastificante de peso molecular 92.10 g mol<sup>-1</sup> (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>).

#### 3.2 Metodología

La Figura 13 muestra el esquema general de trabajo que resume el planteamiento experimental. A continuación se describe cada uno de los métodos del esquema.

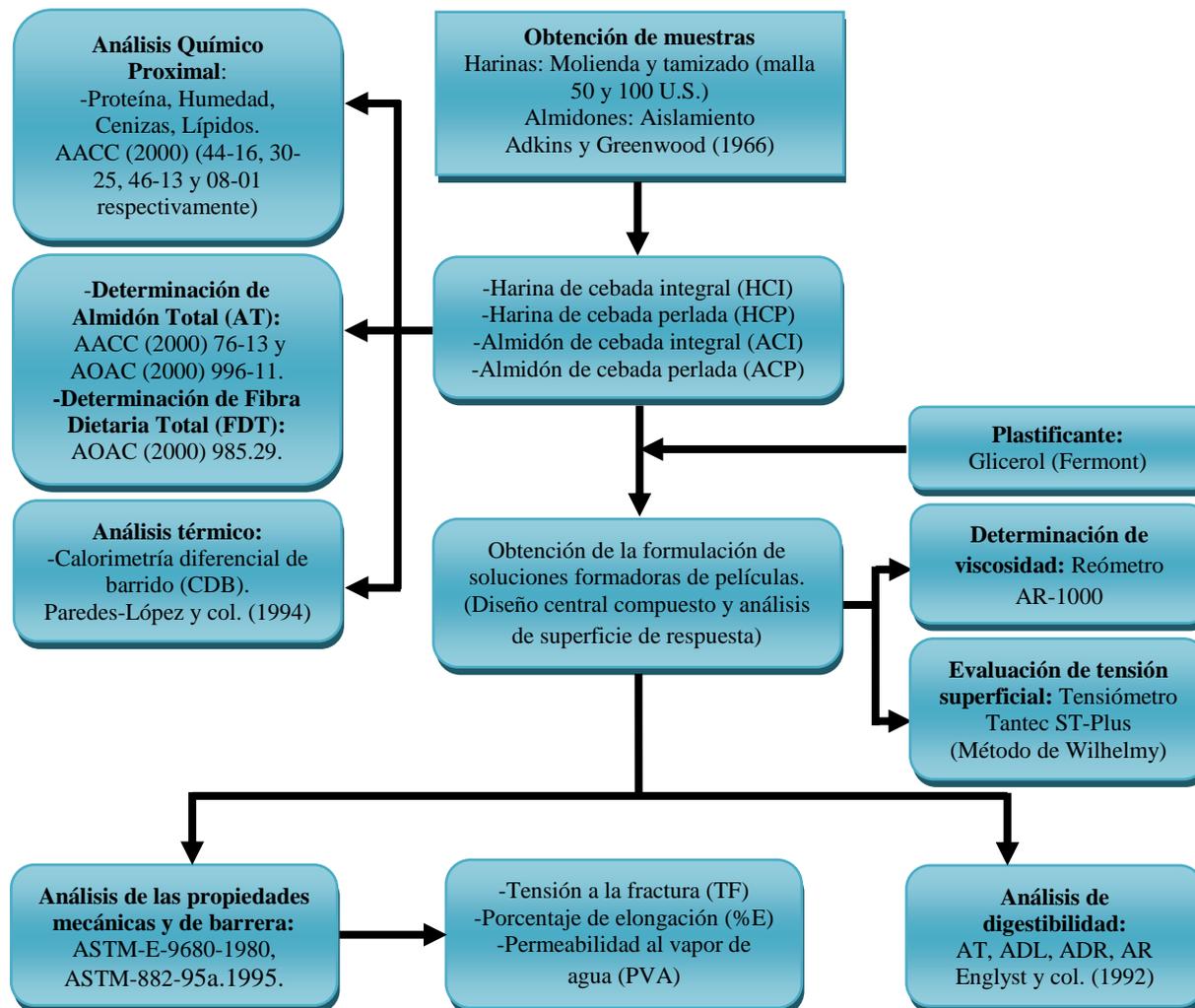


Figura 13. Esquema general de trabajo.

### **3.2.1 Aislamiento del almidón**

El aislamiento del almidón se llevó a cabo con base en el método propuesto por Adkins y Greenwood (1966) con modificaciones: los granos de cebada se lavaron con agua destilada para eliminar polvo y material adherido. Posteriormente se remojaron en una solución reguladora de acetato de sodio 0.02 M (pH 6.5), conteniendo cloruro de mercurio 0.01 M. La relación solución-grano fue de 2:1 (v/p). La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente con agitación eventual durante 24 h. Las semillas suavizadas se drenaron y se lavaron nuevamente con agua destilada, posteriormente se molieron en una licuadora casera (Black & Decker, mod. BL10471, Boston, E.U.A), a velocidad máxima durante 2 min para después tamizarse en mallas número 40 (0.422 mm), 100 (0.152 mm), 200 (0.075 mm), 250 (0.66 mm) y 325 (0.044 mm) US (USA Standart Sieves, por sus siglas en inglés) sucesivamente. En cada malla el residuo se lavó con agua destilada hasta que se observó que el agua de salida era transparente. La suspensión obtenida se dejó reposar durante 24 h para precipitar el almidón por gravedad, descartando el agua de lavado. El residuo blanco se suspendió en una solución acuosa de NaCl 0.1 M mezclada con tolueno en una relación 7:1 (v/v), la cual se mantuvo en agitación constante durante 18 h a temperatura ambiente. Posteriormente se centrifugó a 9000 g por 15 min. El sobrenadante (tolueno) que contenía proteínas y grasa se descartó. En el precipitado se obtuvieron dos capas, una superior de color gris donde se encontraban proteínas, lípidos y almidón y la capa inferior donde se encontraba la mayor parte del almidón a recuperar. Las capas se separaron y se eliminó la capa superior gris. El almidón aislado se dejó secar a temperatura ambiente por 24 h para eliminar los residuos de tolueno y posteriormente se secó a 40 °C por 48 h.

### **3.2.2 Obtención de las harinas**

Tanto el grano de cebada perlada como el integral, limpios de polvo e impurezas, fueron molidos directamente en un molino eléctrico analítico (Tekmar, mod. A-10, Staufen, Alemania) y tamizados en mallas 50 (0.297 mm) y 100 (0.152 mm) US respectivamente, moliendo completamente los granos sin descartar residuos para obtener un alto rendimiento en la molienda.

### 3.2.3 Análisis químico proximal

La humedad, los lípidos, las proteínas y las cenizas se determinaron de acuerdo a los métodos oficiales de la AACC (2000) 44-16, 30-25, 46-13 y 08-01 respectivamente. La determinación de fibra dietaria total de las muestras se realizó por el método 985.29 de la AOAC (2000).

La pureza del almidón se determinó mediante la técnica de almidón total (AT) basada en los métodos oficiales de la AACC (2000) 76-13 y de la AOAC (2000) 996-11: el almidón se solubiliza con 2 mL de KOH 2M y se usa 0.1 mL de  $\alpha$ -amilasa termoestable y 0.1 mL de amiloglucosidasa, incubándose a 50 °C durante 30 min con agitación continua para su hidrólisis. El contenido de glucosa se midió con el reactivo de glucosa oxidasa-peroxidasa (GOD-POD) (Megazyme, K-TSTA, Irlanda) añadiendo 1.0 mL de reactivo por cada alícuota de 0.1 mL de la solución diluida, se incubó a 50 °C durante 20 min y se leyó a una absorbancia a 510 nm. La determinación de la cantidad de AT en base al contenido de glucosa es un método indirecto colorimétrico, donde la glucosa presente en la muestra reacciona con la enzima glucosa-oxidasa (GOD), produciendo peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) + gluconato, y el  $H_2O_2$  a su vez reacciona con la peroxidasa (POD) para producir quinona + agua. La quinona es un pigmento orgánico, de color rojo principalmente, y dependiendo de la concentración es la intensidad del mismo. El cálculo de la cantidad de AT se realizó por medio de la siguiente ecuación:

$$AT = Abs \times \left( \frac{F}{W} \right) \times 100 \times 0.9 \quad (5)$$

Donde:

Abs= Absorbancia registrada (nm)

F= 100 / (Absorbancia de 1 mg glucosa / 1 mL GOD-POD)

W= Peso en base seca de la muestra (mg)

0.9= factor de conversión de glucosa

### 3.2.4 Análisis térmico

Se determinaron la temperatura y la entalpía ( $\Delta H$ ) de gelatinización de las harinas y almidones de cebada en un calorímetro diferencial de barrido (CDB) (TA Instruments, modelo 2010, New Castle, USA) previamente calibrado con Indio (In), siguiendo el método propuesto por Paredes-López y col. (1994). Se pesaron 2 mg de muestra (base seca) directamente en charolas de aluminio y se le adicionaron 7  $\mu\text{L}$  de agua desionizada dejando reposar las charolas de aluminio herméticamente selladas por 1 h antes de realizar el análisis. Como referencia, se utilizó una charola de aluminio vacía herméticamente sellada. Las muestras se sometieron a un programa de calentamiento en un intervalo de temperatura de 10 a 150 °C, con incrementos de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ . Se registró la temperatura de inicio ( $T_i$ ), la temperatura pico o máxima ( $T_p$ ) y la temperatura final ( $T_f$ ), así como la  $\Delta H$ , donde la  $T_p$  se consideró como la temperatura de gelatinización. Los termogramas se analizaron utilizando el programa OS/2 (TA Instruments, USA) versión 2.1.

### 3.2.5 Diseño central compuesto y análisis de superficie de respuesta

Para encontrar la formulación óptima de las soluciones formadoras de películas se analizó el efecto de la concentración de glicerol y la concentración de almidón (variables independientes) sobre la viscosidad y la TS (variables de respuesta), para lo cual se utilizó un diseño central compuesto que correspondió a un arreglo factorial  $2^2$ , con 3 repeticiones en el punto central, 4 puntos axiales o estrella, 4 puntos intermedios, acumulando un total de 11 experimentos. Las concentraciones utilizadas fueron: para el almidón de 2 a 4% y para el glicerol de 20 a 40%. Es importante aclarar que la concentración de glicerol está referida a 100 g de almidón. En el Cuadro 2 se presentan los valores codificados de los niveles de los factores seleccionados y sus respectivos valores experimentales ( $-\alpha$ , -1, 0, 1,  $\alpha$ ), donde  $\alpha = 1.414$  (Castaño, 2001).

Para obtener el gráfico de ASR se planteó una ecuación o modelo de regresión que se ajustara al diseño experimental, obteniendo de cada parte de la ecuación los parámetros o

coeficientes que describen el comportamiento de las variables dependientes durante el experimento. El modelo seleccionado, correspondió a una ecuación de segundo orden:

$$E(Y) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (6)$$

Donde E(Y) es el valor de la respuesta esperada,  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{22}$  y  $\beta_{12}$  son los parámetros o coeficientes del modelo y  $x_1$  y  $x_2$  son los valores experimentales de las variables independientes (Castaño, 2001).

Los parámetros del modelo se estimaron por medio de la solución de un arreglo matricial (11x6) con los datos experimentales, posteriormente se realizó un análisis de varianza para cada coeficiente para determinar si esa variable independiente contribuye en la explicación del comportamiento de la variable de respuesta.

**Cuadro 2.** Esquema experimental de diseño central compuesto para dos factores

Experimento	Valores codificados		Valores experimentales	
			% Almidón	% Glicerol*
1	-1	-1	2.29	22.93
2	1	-1	2.29	37.07
3	-1	1	3.71	22.93
4	1	1	3.71	37.07
5	-1.414	0	3	20
6	1.414	0	3	40
7	0	-1.414	2	30
8	0	1.414	4	30
9	0	0	3	30
10	0	0	3	30
11	0	0	3	30

\* Referido a 100 g de almidón.

### **3.2.6 Preparación de las soluciones formadoras de películas**

Las SFP se prepararon de acuerdo con el método propuesto por Mali y col. (2002) con algunas modificaciones: el almidón (2 a 4%) o la harina (ajustando el peso para contener 2 a 4% de almidón), se mezcló con glicerol (20 a 40 g / 100 g de almidón) en las diferentes concentraciones del diseño, con agua destilada para obtener lotes con un peso total del 100 g. Las dispersiones se calentaron de 30 a 95 °C en una parrilla de calentamiento con agitación magnética. La velocidad de calentamiento fue de 4 °C min<sup>-1</sup>. Una vez alcanzados los 95 °C se mantuvo esta temperatura por 10 min. Finalmente las soluciones se dejaron enfriar a temperatura ambiente para su posterior medición de viscosidad y TS.

### **3.2.7 Determinación de la viscosidad y tensión superficial**

La viscosidad se midió en un reómetro de esfuerzo controlado (AR-1000 N, TA Instruments, New Castle, USA), con una geometría de cilindros cónico concéntricos, (espacio anular = 5920 μm, altura del cilindro sumergido = 42.0 mm, volumen de muestra = 13.5 mL). Se realizó un barrido de velocidad de deformación de 0.1 a 300 s<sup>-1</sup> en forma logarítmica, a temperatura constante de 25 °C, la cual se controló mediante un baño de recirculación (Haake, Alemania). La TS se midió en un tensiómetro (Tantec, mod. ST-PLUS, Schaumburg, IL, USA) aplicando el método de Wilhelmy y ocupando un volumen de muestra de 5 mL, a una temperatura de 21 °C.

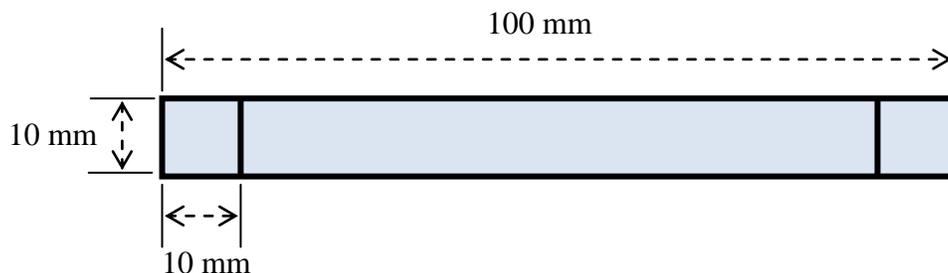
### **3.2.8 Preparación de las películas**

La formulación para la preparación de las películas de cada una de las muestras se seleccionó tomando en consideración lo reportado por autores como Cuq y col. (1995), los cuales afirman que una viscosidad cercana a los 0.7 Pa.s es la óptima para evitar la sedimentación de las partículas sólidas dispersas en soluciones formadoras de películas y considerando a su vez, la viscosidad a una velocidad de deformación promedio de 1 s<sup>-1</sup>, se seleccionó la formulación de 3% de almidón y 30% de glicerol con respecto a la cantidad de almidón presente en la muestra.

Las películas se prepararon de acuerdo con el método propuesto por Mali y col. (2002) con algunas modificaciones: las SFP se elaboraron como se describió previamente en la sección 3.2.6. Una vez alcanzados los 95 °C durante 10 min, estas se vaciaron sobre cajas de vidrio recubiertas de plástico antiadherente de 20 x 20 cm, asegurándose de formar una capa uniforme, posteriormente se sometieron a un proceso de secado durante 72 h a una temperatura de 40 °C. Una vez concluido el proceso de secado, las películas formadas se separaron manualmente y se almacenaron en un desecador en condiciones de humedad y temperatura controlada (57% HR,  $28 \pm 2$  °C).

### **3.2.9 Determinación de tensión a la fractura y porcentaje de elongación**

Para determinar la TF de las películas, las pruebas mecánicas fueron realizadas de acuerdo con el estándar ASTM-882-95a en un texturómetro (Stable Micro Systems, TAXT2i, Surrey, UK), usando una celda de carga de 25 kg. En esta prueba, las muestras fueron cortadas en rectángulos de 100 x 10 mm (Figura 14). Los rectángulos se acondicionaron previamente durante 2 días en un desecador con una humedad relativa de 57% para lo cual se empleó una solución salina saturada de NaBr. El espesor de cada uno de los rectángulos se determinó usando un micrómetro digital (Mitutoyo Co., mod. 293-230, Japón) en 10 posiciones aleatorias a lo largo del rectángulo, obteniéndose un valor promedio. Éste se utilizó para calcular el área de la sección transversal sobre la cual se ejerció la fuerza de tensión, el área es igual al espesor multiplicado por el ancho de cada película. Una vez determinado el espesor promedio de cada uno de los rectángulos, se colocaron entre las mordazas de sujeción del equipo. La separación entre las pinzas fue de 8 cm. Cada extremo se sujetó colocando 10 mm del rectángulo (Figura 15) en cada una de las pinzas de sujeción. La TF y el %E se calcularon de acuerdo a las ecuaciones (2) y (3) respectivamente.



**Figura 14.** Representación esquemática de la muestra para la evaluación de las propiedades mecánicas.

### 3.2.10 Determinación de permeabilidad al vapor de agua

La PVA, se determinó empleando el método gravimétrico estándar de la ASTM, E 96-80 (ASTM, 1980) conocido como el método de copa o celda de prueba, para lo cual las películas se cortaron en círculos con un radio de  $3.0 \pm 0.1$  cm, se equilibraron previamente en un desecador a una humedad relativa de 57% provista de una solución saturada de NaBr. En el interior de las celdas se colocaron 27 g de sílica gel, para generar una humedad relativa cercana al 0%. Posteriormente, las muestras cortadas se situaron cuidadosamente sobre la base de la celda de prueba y se le colocó la parte superior de la misma, para sellar la celda. Cada celda se colocó en un desecador, el cual contenía una solución saturada de NaCl que generaba una humedad relativa constante del 75%. Se registraron los cambios en el peso de las celdas cada hora durante al menos 8 h. Todas las pruebas se llevaron a cabo a una temperatura de 25 °C y se hicieron por triplicado.

### 3.2.11 Análisis de digestibilidad

Las fracciones de almidón total (AT), almidón de digestión lenta (ADL), almidón de digestión rápida (ADR) y almidón resistente (AR), se determinaron por la técnica de Englyst y col. (2003). Esta clasificación refleja las diferentes velocidades y tiempos de digestión y absorción de los productos en el intestino delgado. En el caso de la determinación de almidón de digestión lenta y rápida se pesaron 400 mg de cada muestra en matraces erlenmeyer de 50 mL. A cada matraz se le adicionaron 25 mg de goma guar y 5 canicas pequeñas. En el caso de

las muestras de harinas, almidones y películas se agregaron 4 mL de agua destilada a cada matraz y se colocaron en un baño de agua en ebullición durante un periodo de 30 min agitando continuamente. Se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se les agregó 5 mL de una solución de pepsina. Se incubaron en baño de agua a 37 °C en agitación continua por 30 min. Transcurrido el tiempo, a cada matraz se les agregaron 5 mL de acetato de sodio 0.25 M para detener la reacción y se dejaron enfriar a temperatura ambiente durante 10 min. Durante el tiempo de la última incubación se preparó una mezcla acuosa de enzimas, la cual contenía pancreatina, invertasa y amiloglucosidasa. De la mezcla de enzimas se agregaron 2.5 mL a cada matraz y se continuó con la agitación a 37 °C. Se prepararon tubos con 4 mL de etanol puro y 16 mL de agua destilada. Después de 20 (G20) y 120 (G120) min de reacción, se tomaron alícuotas y se colocaron en los tubos que contenían etanol y agua, mezclando con un vortex. Los tubos se centrifugaron a 1500 g durante 5 min. Se determinó la glucosa liberada con el método de glucosa oxidasa/peroxidasa (GOD/POD) (ELITech, A100745, Francia) tomando una alícuota de 50 µL de muestra y se llevaron a tubos de vidrio, agregando 1 mL del reactivo GOD/POD. Los tubos se incubaron en un baño de agua a 37 °C durante 10 min y se leyó a una absorbancia de 510 nm. Para la determinación de la glucosa y las fracciones de almidón se utilizaron las siguientes ecuaciones (Ec. 7 y 8):

$$\% \text{ glucosa} = \frac{Abs_m \times V_t \times C \times D}{Abs_s \times W_m} \times 100 \quad (7)$$

Donde:

Abs<sub>m</sub>= absorbancia de la muestra

V<sub>t</sub>= volumen total

C= concentración del estándar

D= factor de dilución

Abs<sub>s</sub>= absorbancia del estándar

W<sub>m</sub>= peso de la muestra

$$\begin{aligned}
 ADR &= (G20 - \text{glucosa libre}) \times 0.9 \\
 ADL &= (G120 - G20) \times 0.9 \\
 RS &= AT - (ADR - ADL)
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

Donde:

ADR= almidón de digestión rápida

ADL= almidón de digestión lenta

AR= almidón resistente

Para la determinación del AT de las muestras de harinas y almidones se pesaron 400 mg de muestra en matraces erlenmeyer de 50 mL, se adicionaron 12.5 mL de solución reguladora de acetato de sodio 0.1 M y se mezcló en un vortex (Barnstead International, USA). Posteriormente se agregaron 5 canicas pequeñas y se incubaron las muestras por 30 min en baño de agua a ebullición. Transcurrido el tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente y se agregaron 0.1 mL de la enzima invertasa (Sigma-Aldrich, 14504, Suiza), incubando nuevamente a 37 °C por 30 min. Para la determinación de glucosa libre, se tomó 1 mL de la muestra y se colocó en tubos que contenían 2 mL de etanol, se centrifugaron a 1500 g por 5 min, y del sobrenadante se tomó una alícuota de 1 mL y se mezcló en 5 mL de agua para cuantificar la glucosa por el método antes descrito.

Para la determinación de glucosa total, partiendo de la última incubación se agregó 50 µL de α-amilasa termoestable llevando a incubación por 15 min a 100 °C. Se agregó 5 mL de KOH 7M y se incubaron en baño de agua a 0° C por 30 min con agitación continua. Transcurrido el tiempo se tomó una alícuota de 1 mL en tubos de centrifuga que contenían 5 mL de ácido acético 0.5M, adicionando 0.1 mL de una solución de amiloglucosidasa (Sigma-Aldrich, A7095, Suiza). Los tubos se incubaron a 70 °C por 30 min y posteriormente a 100 °C por 10 min. Las muestras se dejaron enfriar y se le agregaron 20 mL de agua para llevarlos a centrifugación a 1500 g por 5 min. Del sobrenadante se tomaron 50 µL para la determinación de glucosa por el método antes descrito. El cálculo de AT se determinó por el residuo de la glucosa total menos la glucosa libre multiplicado por el factor 0.9.

### **3.3 Análisis estadístico**

Para determinar las diferencias estadísticas en los resultados obtenidos se aplicó un análisis de varianza de una vía (ANDEVA) con un nivel de significancia del 5% ( $\alpha=0.05$ ). Para la obtención de los resultados se utilizó el programa estadístico Sigma-Stat, versión 3.5 (Dundas Software TLD, Alemania, 2006). Cuando se encontraron diferencias significativas se aplicó la prueba de comparación múltiple de Tukey.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Análisis químico proximal de harinas y almidones de cebada

La composición química de las muestras de almidón y harina de cebada se muestra en el Cuadro 3. El análisis proximal se emplea para conocer los componentes químicos que se encuentran presentes en un alimento. En general, la composición química proximal de las harinas presentó diferencias estadísticas entre ellas ( $\alpha=0.05$ ). Estas diferencias son atribuidas al proceso de perlado durante la obtención de la harina de cebada perlada (HCP), donde se removieron además de la cascarilla también, partes del salvado, germen y endospermo, mismos que contienen fracciones de los componentes que se están cuantificando, como por ejemplo la fibra, que se encuentra principalmente en la cascarilla (palea y lema) y el salvado (pericarpio y testa), los lípidos y las proteínas, que se encuentran principalmente en el salvado y el embrión (Perdon y col., 2001; Quinde-Axtell y col., 2006). Por su parte, la harina de cebada integral (HCI) que no fue sometida al proceso de perlado no perdió dichos componentes. Las diferencias fueron más evidentes en el contenido de fibra dietaria total (FDT), cuyo valor para la HCI fue de 20.5% y un valor menor en la HCP que fue de 14%, como consecuencia de la eliminación de la cascarilla.

Por otra parte, el contenido de almidón total (AT) fue mayor en la HCP (76.2%) en comparación con la HCI (67.5%), como consecuencia de un efecto de dilución de la muestra. En la composición química proximal, los almidones mostraron diferencias estadísticas significativas ( $\alpha=0.05$ ) en el contenido de humedad, cenizas, lípidos y FDT. En el caso del almidón de cebada integral (ACI) el contenido de humedad fue de 6.6%, cenizas 1.3%, lípidos 0.8% y FDT con 2.1%, en comparación con la muestra de almidón de cebada perlada (ACP), en donde el contenido de humedad fue de 7.6%, cenizas 0.4%, lípidos 0.3% y FDT con 1.8%. Estas diferencias son atribuidas a que durante el proceso de aislamiento del almidón, a partir de la HCI no todos los componentes pudieron ser removidos, durante este proceso se determina la pureza del mismo.

En general las diferencias entre harinas y almidones son debidas a que las primeras se obtienen de la molienda del grano, donde se recuperan todos sus componentes con un alto rendimiento, y los almidones forman solamente una parte de esas harinas, los cuales son aislados y purificados, quedando una cantidad pequeña de proteínas, lípidos y cenizas, considerando también la FDT. Con respecto a la cantidad de AT, Czuchajowska y col. (1998) reportaron un contenido de 97.4% en muestras de almidón de cebada, valor mayor al obtenido en el presente estudio para los almidones integral y perlado (92.0 y 92.2%, respectivamente). Esta diferencia puede atribuirse a que son valores reportados de diferente variedad de cebada, o al método utilizado para aislar el almidón. Chávez-Murillo y col. (2008), reportaron un valor de humedad de 6.4% y de 90% de AT para la misma variedad de cebada que se utilizó en el presente estudio, valores muy similares a lo reportado en este trabajo que fue de 6.6% de humedad y 92% de AT en el ACI.

**Cuadro 3.** Composición química de harina y almidón de cebada (% , b.s.)<sup>A,B</sup>

Muestra	Humedad	Cenizas	Proteína <sup>C</sup>	Lípidos	AT	FDT
HCI	11.4 ± 0.2 <sup>a</sup>	6.8 ± 0.2 <sup>a</sup>	2.1 ± 0.0 <sup>a</sup>	2.0 ± 0.2 <sup>a</sup>	67.5 ± 0.5 <sup>a</sup>	20.5 ± 0.0 <sup>a</sup>
HCP	9.2 ± 0.1 <sup>b</sup>	6.2 ± 0.2 <sup>b</sup>	1.3 ± 0.0 <sup>b</sup>	2.2 ± 0.1 <sup>a</sup>	76.2 ± 0.0 <sup>b</sup>	14.0 ± 0.0 <sup>b</sup>
ACI	6.6 ± 0.1 <sup>d</sup>	1.3 ± 0.2 <sup>c</sup>	0.5 ± 0.0 <sup>c</sup>	0.8 ± 0.2 <sup>b</sup>	92.0 ± 0.3 <sup>c</sup>	2.1 ± 0.0 <sup>c</sup>
ACP	7.6 ± 0.1 <sup>c</sup>	0.4 ± 0.0 <sup>d</sup>	0.5 ± 0.0 <sup>c</sup>	0.3 ± 0.2 <sup>c</sup>	92.2 ± 0.1 <sup>c</sup>	1.8 ± 0.0 <sup>d</sup>

<sup>A</sup> = Promedio de tres repeticiones ± desviación estándar

<sup>B</sup> = Letras iguales en la misma columna indican que no hay diferencia estadística significativa ( $\alpha=0.05$ )

<sup>C</sup> =  $N \times 5.85$

AT= Almidón total; FDT= Fibra dietaria total; HCI= Harina de cebada integral; HCP= Harina de cebada perlada; ACI= Almidón de cebada integral; ACP= Almidón de cebada perlada.

El conocimiento de la proporción de los componentes presentes en las muestras, nos ayuda a predecir su comportamiento en las aplicaciones, como recubrimientos y/o películas comestibles. Las películas elaboradas con un alto contenido de almidón ofrecen resistencia a la tensión y tienen buena permeabilidad a los gases, pero pobre barrera a la humedad, debido a su naturaleza hidrofílica (Baldwin y col., 1995), Como consecuencia de la alta pureza de las

muestras de ACI y ACP, éstas podrían ser empleadas en la elaboración de estos productos, sin embargo, debido a las limitantes antes mencionadas, sería necesario incorporar un plastificante para mejorar sus propiedades. Por otra parte, las películas elaboradas con proteínas forman una buena matriz estructural, pero no resisten la difusión al vapor de agua (Gennadios y col., 1993). En el caso de los lípidos, su utilidad en la elaboración de recubrimientos y/o películas ha sido de gran interés, debido a su naturaleza hidrofóbica, sin embargo, no tienen integridad estructural (Baldwin y col., 1995).

Por lo anterior, una opción en la elaboración de estos recubrimientos es emplear materias primas con la mezcla de diversas macromoléculas, debido a que se podrían mejorar las propiedades de intercambio gaseoso, adherencia y de permeabilidad al vapor de agua. En este sentido, la muestra de HCP podría ser empleada en la elaboración de recubrimientos y películas debido a que contiene mayor cantidad de AT comparada con la muestra de HCI, y aun contiene otros elementos no amiláceos (proteína, lípidos y FDT), y por lo tanto las interacciones entre estos componentes podrían beneficiar en la integridad de la matriz polimérica y ofrecer buenas propiedades mecánicas y de barrera.

#### **4.2 Análisis térmico de harinas y almidones de cebada**

Las propiedades térmicas de las muestras de almidón y harina de cebada medidas por CDB y representadas mediante los valores de  $T_i$  (temperatura inicial),  $T_p$  (temperatura pico),  $T_f$  (temperatura final) y  $\Delta H$  (entalpía de gelatinización) se muestran en el Cuadro 4.

En el presente estudio las diferencias de los valores de  $\Delta H$  entre harinas y almidones son atribuidas al menor contenido de almidón característico de las harinas, ya que este valor está determinado en base al peso de la muestra. En el caso de la HCI y la HCP los valores de  $\Delta H$  fueron de 2.1 y 3.1 J/g<sub>muestra</sub> respectivamente, menores a los de las muestras de ACI y ACP con una  $\Delta H$  de 7.5 y 7.2 J/g<sub>muestra</sub> respectivamente. Por otra parte, en las muestras de harinas se encontraron diferencias estadísticas ( $\alpha=0.05$ ) en el valor de  $\Delta H$ , esto puede ser atribuido a la influencia de los otros componentes presentes en las harinas además del almidón (proteínas y fibra) que en el caso de las HCI estos componentes se encuentran en mayor proporción que en

la HCP, y debido a esto, hay más interacciones de estos componentes con el almidón y por lo tanto retienen más moléculas de agua causando una alta movilidad de las mismas durante el calentamiento, incrementando la energía cinética y disminuyendo la  $T_i$  de gelatinización y principalmente la  $\Delta H$  (Gimeno y col., 2004); el mismo comportamiento fue observado por Aguirre-Cruz y col. (2005) cuando agregaron goma xantana y carboximetilcelulosa a masa de maíz nixtamalizado, donde la  $\Delta H$  disminuyó conforme incrementaron la cantidad de hidrocoloides.

Chávez-Murillo (2008) reportó una  $T_i$  de 60.3 °C,  $T_p$  de 64.2 °C y  $T_f$  de 69.0 °C para almidón de cebada nativo de la misma variedad que en el presente trabajo (M-16<sub>H</sub>), las cuales son temperaturas muy similares a las reportadas en este estudio para la ACI con una  $T_i$  de 62.1 °C,  $T_p$  de 65.2 °C y  $T_f$  de 72.0 °C. Con respecto a las propiedades térmicas se ha reportado en harina de trigo  $T_i$  de 53.27 °C,  $T_p$  de 61.96 y  $\Delta H$  de 1.080 J/g<sub>muestra</sub> (Montoya y Giraldo, 2010), lo cual es similar a lo reportado en este estudio para las temperaturas de gelatinización de las harinas de cebada perlada e integral, no así, para la  $\Delta H$ , ya que en éste estudio se encontró un valor mayor. A su vez, Xue y Ngadi (2007), reportaron para harina de avena  $T_p$  de 65.54 °C y  $\Delta H$  de 2.26 J/g<sub>muestra</sub> y para harina de arroz  $T_p$  de 61.80 °C y  $\Delta H$  de 3.34 J/g<sub>muestra</sub>, valores muy similares a los reportados en este estudio. Según Srichuwong y Jane (2007) el pico en una endoterma refleja la pérdida de dobles hélices de la amilopectina; Kuakpetoon y Wang (2008) asociaron las altas temperaturas de inicio de gelatinización con un porcentaje mayor de cadenas largas de tipo B y un bajo porcentaje de cadenas cortas de tipo A. De acuerdo con Guilbert y col. (1995), la plastificación disminuye las fuerzas intermoleculares entre las cadenas de polímeros y por consecuencia la cohesión de sus componentes, lo que podría relacionar la presencia de lípidos en las harinas con una  $T_p$  menor.

**Cuadro 4.** Propiedades térmicas de gelatinización de muestras de harina y almidón de cebada<sup>A,B</sup>

Muestra	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH = J/g <sub>muestra</sub>
HCI	58.4 ± 0.2 <sup>b</sup>	63.3 ± 0.2 <sup>c</sup>	69.3 ± 0.6 <sup>b</sup>	2.1 ± 0.1 <sup>b</sup>
HCP	56.5 ± 0.1 <sup>c</sup>	62.7 ± 0.3 <sup>d</sup>	69.7 ± 0.3 <sup>b</sup>	3.1 ± 0.1 <sup>c</sup>
ACI	62.1 ± 0.1 <sup>a</sup>	65.2 ± 0.1 <sup>a</sup>	72.0 ± 1.6 <sup>a</sup>	7.5 ± 1.3 <sup>a</sup>
ACP	59.1 ± 0.5 <sup>b</sup>	64.1 ± 0.4 <sup>b</sup>	70.7 ± 1.2 <sup>a,b</sup>	7.2 ± 1.4 <sup>a</sup>

<sup>A</sup>= Promedio de tres repeticiones ± desviación estándar.

<sup>B</sup>= Letras iguales en la misma columna indican que no hay diferencia estadística significativa ( $\alpha=0.05$ )

T<sub>i</sub>= Temperatura inicial; T<sub>p</sub>= Temperatura pico; T<sub>f</sub>= Temperatura final; ΔH= Entalpía de gelatinización

### 4.3 Determinación de la viscosidad y tensión superficial de soluciones formadoras de película

Las Figuras 15 y 16 resumen los perfiles de viscosidad de las 11 formulaciones de SFP de película de almidón (Figura 15) y harina (Figura 16) de cebada. De acuerdo con las figuras, todas las dispersiones presentaron un comportamiento no Newtoniano característico de soluciones reofluídificadas por cizalla, donde la viscosidad disminuye con un incremento de la velocidad de deformación. Por otro lado, todas las curvas mostraron una dependencia con la concentración de almidón: a un mismo valor de deformación, una mayor concentración de almidón produjo un incremento en la viscosidad, mientras que las variaciones en la concentración de glicerol no produjeron cambios, por ejemplo, en las formulaciones con 3% de almidón de cebada integral (triángulos en las Figuras 15 y 16) mostraron valores sin diferencia significativa ( $\alpha=0.05$ ) de viscosidad, sin importar las diferentes concentraciones de glicerol (20, 30 ó 40%). Este comportamiento fue similar en todas las muestras, por lo que la viscosidad está determinada por la concentración de almidón presente en las dispersiones y no por el glicerol. Durante la elaboración de las dispersiones de almidón o harinas, estas se sometieron a un proceso de calentamiento en presencia de agua, así los gránulos de almidón presentes en las muestras se hincharon mientras algunos componentes, incluyendo la amilosa

y cadenas externas de amilopectina lixiviaron, resultando en partículas hinchadas (fase dispersa) inmersas en una fase continua (medio acuoso). Las partículas ocuparon un volumen hidrodinámico tal que éstas son las que determinaron el comportamiento reológico. Por su parte, el glicerol se mantuvo en la fase continua interaccionando con todos los componentes solubles presentes en la dispersión y con cadenas externas de amilopectina en la superficie de gránulos de almidón. Dada su baja concentración éste sufrió un efecto de dilución.

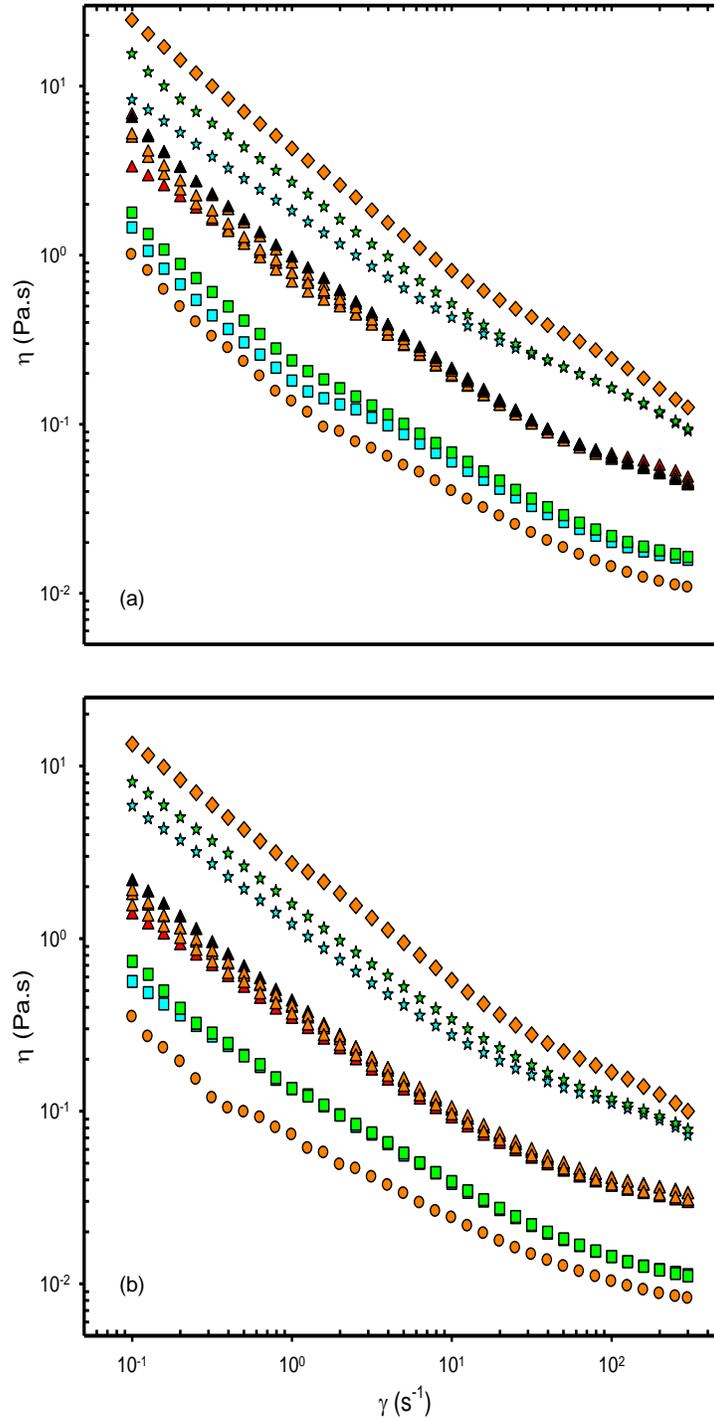
En general, las harinas produjeron dispersiones con valores más bajos de viscosidad que los almidones. Estas diferencias se pueden atribuir a que en las harinas existen componentes como la fibra, las proteínas y el almidón, que interaccionan con las moléculas de agua de la fase continua, lo cual provoca que en el caso del almidón, el hinchamiento de los gránulos durante el proceso de gelatinización se vea inhibido y el volumen hidrodinámico que ocupa este componente sea menor y como resultado de esto se obtenga una menor viscosidad con respecto a la viscosidad de dispersiones de almidón solo. Así, los lípidos presentes en la muestra llevan a cabo interacciones amilosa-lípido y las proteínas a su vez forman complejos proteína-proteína atrapando gránulos de almidón en su interior, formando así una barrera física que podría estar limitando la interacción del agua con el almidón. En el caso de la fibra, en los cereales existe una mayor proporción de fibra dietética insoluble en comparación con la soluble (Dreher, 1999), sin embargo, este tipo de polisacáridos retienen poca agua y su capacidad de hinchamiento es mínima, por lo que su contribución en la viscosidad es mucho menor que la de los gránulos de almidón.

Al analizar el efecto del perlado en las harinas de cebada, la Figura 16 muestra que la viscosidad en las dispersiones de harina integral es menor que la viscosidad de dispersiones de harina perlada, ya que durante el perlado se elimina la mayor cantidad de cascarilla del grano que contiene fibra, proteínas y lípidos. Por lo tanto, al disminuir la proporción de estos componentes de la fase continua, las interacciones entre el agua y el almidón se incrementan, permitiendo así un mayor hinchamiento de los gránulos y por ende una mayor viscosidad.

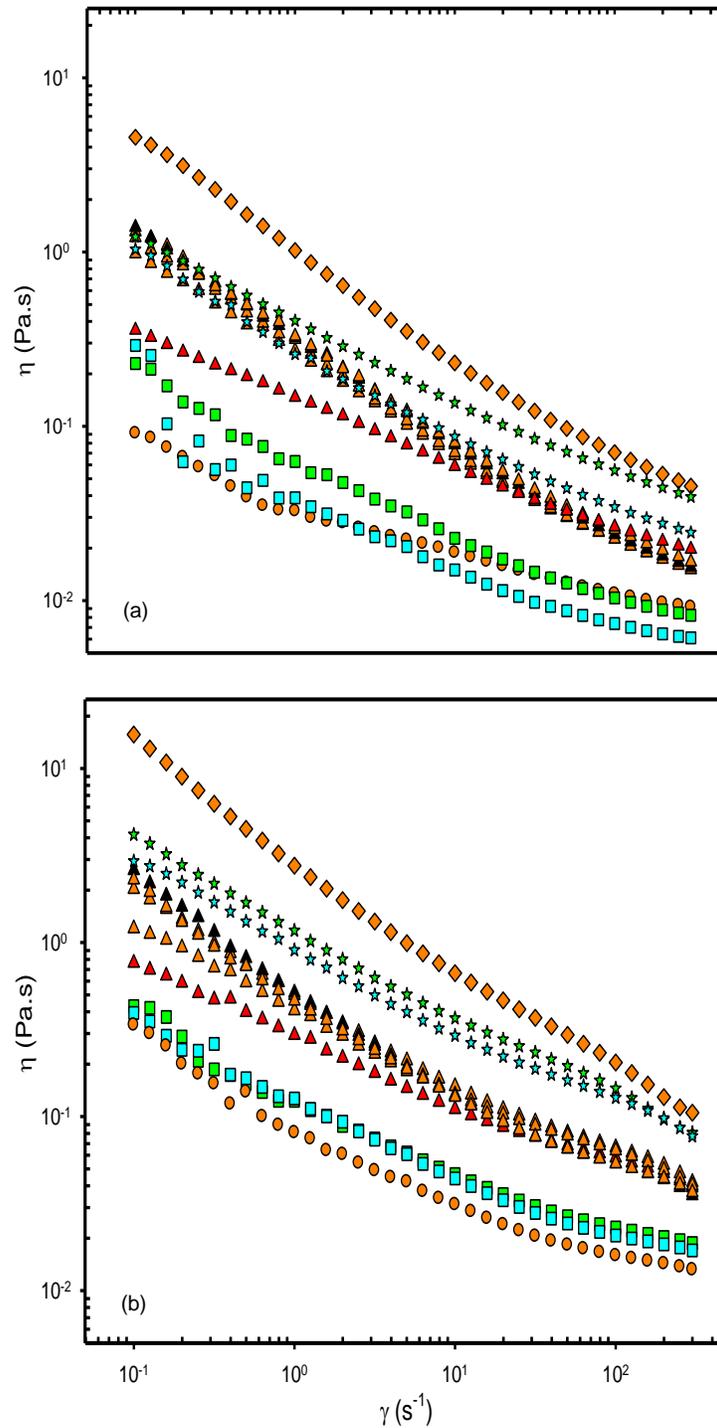
A partir de las Figuras 15 y 16, se eligieron los valores de viscosidad de cada curva a una velocidad de deformación promedio de  $1 \text{ s}^{-1}$  como referencia para el ASR. Esta

consideración se basa en que, a esa velocidad de deformación, la dispersión podría ser aplicada apropiadamente. Si se considera a una velocidad de deformación menor, el material tendría una viscosidad muy elevada y presentaría oposición al desplazamiento sobre el producto. Y en forma contraria, a una velocidad de deformación mayor, el material sería más fluido (presenta un valor de viscosidad más bajo) y podrían presentarse problemas de adhesión.

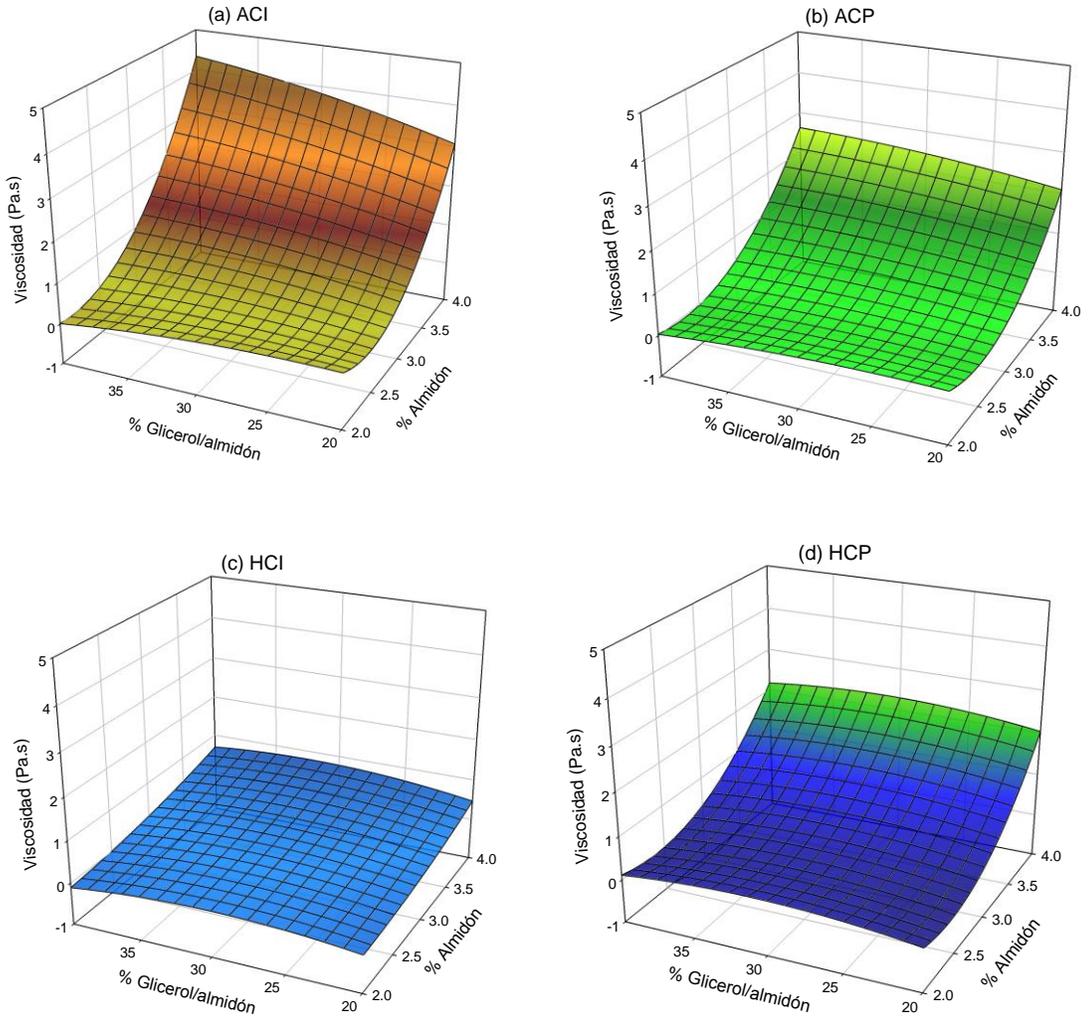
En el ASR, como se puede observar en la Figura 17, en todas las muestras, el aumento de la concentración de almidón produjo un incremento en la viscosidad de la dispersión, mientras que un cambio en la concentración de glicerol no tuvo efectos significativos ( $\alpha=0.05$ ).



**Figura 15.** Efecto de la concentración de almidón y glicerol sobre la viscosidad de SFP de ACI (a) y ACP (b). Simbología de la concentración de almidón: 2% ( $\circ$ ), 2.29% ( $\square$ ), 3% ( $\Delta$ ), 3.71% ( $\star$ ), 4% ( $\diamond$ ). Nomenclatura de la concentración de glicerol: 20% (rojo), 22.83% (azul), 30% (naranja), 37.07% (verde) y 40% (negro).



**Figura 16.** Efecto de la concentración de almidón y glicerol sobre la viscosidad de SFP de HCl (a) y HCP (b). Simbología de la concentración de almidón: 2% ( $\circ$ ), 2.29% ( $\square$ ), 3% ( $\Delta$ ), 3.71% ( $\star$ ), 4% ( $\diamond$ ). Nomenclatura de la concentración de glicerol: 20% (rojo), 22.83% (azul), 30% (naranja), 37.07% (verde) y 40% (negro).



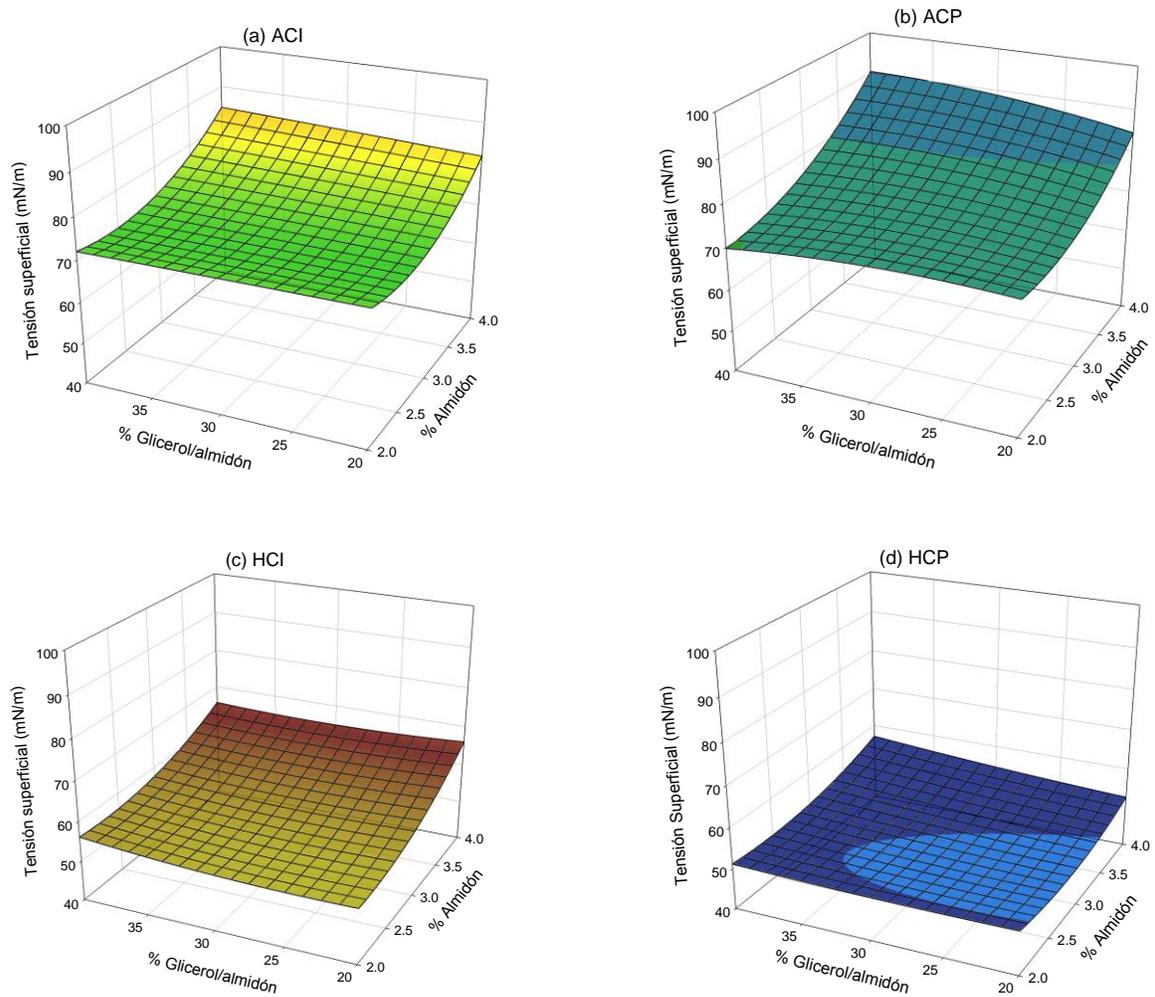
**Figura 17.** ASR de viscosidad de soluciones de ACI (a), HCI (c), ACP (b) y HCP (d).

Por otra parte, los valores de TS se resumen en la Figura 18. Como se puede observar en todas las muestras, al aumentar la concentración de almidón se incrementó el valor de TS, mientras que un aumento en la concentración de glicerol produjo un ligero incremento de la TS. Las dispersiones de almidón, tanto de cebada integral como perlada, presentaron valores de TS mayores que los obtenidos para las dispersiones de harina de cebada integral y perlada. Estas diferencias pueden ser atribuidas a que, independientemente del proceso de perlado, en las muestras de almidón, el agua presente en el medio continuo actúa de manera libre interaccionando con el almidón y provocando una gelatinización completa, aumentando así la TS. Este comportamiento es atribuido a las interacciones polares que realiza el agua presente en el medio con los componentes del almidón y el aumento de la cohesión entre moléculas, además de que no existen componentes con carácter no polar que afecten la cohesión de los componentes lixiviados del almidón con el agua y el glicerol. Por otra parte, la TS de las dispersiones de HCI y HCP, se vio afectada por los componentes no amiláceos presentes en las muestras, por ejemplo los lípidos con carácter hidrofóbico o no polar, que actúan como sustancias tensoactivas, limitando la cohesión entre los componentes, así como la gelatinización del almidón y su interacción con el glicerol, y por lo tanto, disminuyendo el valor de la TS.

De acuerdo con las Figuras 17 y 18, se puede observar, que tanto en la viscosidad como en la TS de dispersiones elaboradas con almidones o con harinas, la concentración de glicerol no afectó estas variables de respuesta de manera importante, pero sí lo hace la concentración de almidón en las dispersiones.

Una vez obtenidas las gráficas de superficie de respuesta, se obtuvieron los modelos polinomiales de dichas curvas. El Cuadro 5 resume los valores de las constantes del modelo polinomial de predicción de los resultados experimentales de la viscosidad y la TS de las dispersiones formadoras de películas. Como se puede observar, los valores de predicción de las ecuaciones del modelo se ajustan estadísticamente. En la ecuación de la viscosidad de ACP el valor de coeficiente de determinación ( $R^2$ ) fue de 0.9657, lo que indica que el modelo ajustado puede explicar el 96.57% de la variación total de los datos. Un comportamiento

similar se puede observar en los datos de TS, por ejemplo, el  $R^2$  para las soluciones de ACI fue de 0.9833 lo que indica que 98.33% de la variación del total de los datos se pueden explicar por medio de este modelo de regresión.



**Figura 18.** ASR de tensión superficial de soluciones de ACI (a), HCI (c), ACP (b) y HCP (d).

**Cuadro 5.** Coeficientes del modelo polinomial de predicción de las variables de respuesta.

Variable dependiente		Ecuación	R <sup>2</sup>	p
μ	HCI	$0.354 + 0.039_{[a]} + 0.243_{[gli]} - 0.165_{[a]}^2 + 0.060_{[gli]}^2 + 0.0267_{[a][gli]}$	0.8143	0.0653
	HCP	$0.584 + 0.041_{[a]} + 0.722_{[gli]} - 0.257_{[a]}^2 + 0.479_{[gli]}^2 + 0.0034_{[a][gli]}$	0.9052	0.0135
	ACI	$0.912 + 0.165_{[a]} + 1.246_{[gli]} - 0.250_{[a]}^2 + 0.744_{[gli]}^2 + 0.2036_{[a][gli]}$	0.9638	0.0013
	ACP	$0.462 + 0.056_{[a]} + 0.785_{[gli]} - 0.170_{[a]}^2 + 0.568_{[gli]}^2 + 0.0922_{[a][gli]}$	0.9657	0.0011
TS	HCI	$56.69 + 0.368_{[a]} + 3.869_{[gli]} - 0.343_{[a]}^2 + 1.883_{[gli]}^2 + 0.3500_{[a][gli]}$	0.9748	0.0005
	HCP	$50.63 + 0.881_{[a]} + 1.381_{[gli]} - 0.730_{[a]}^2 + 1.317_{[gli]}^2 + 0.4875_{[a][gli]}$	0.8167	0.0634
	ACI	$72.95 + 0.418_{[a]} + 3.929_{[gli]} - 1.286_{[a]}^2 + 3.385_{[gli]}^2 + 0.4000_{[a][gli]}$	0.9833	0.0002
	ACP	$76.65 + 0.744_{[a]} + 5.922_{[gli]} - 2.299_{[a]}^2 + 2.773_{[gli]}^2 + 0.9875_{[a][gli]}$	0.9723	0.0007

μ= viscosidad, TS= tensión superficial.

R<sup>2</sup>= coeficiente de determinación ajustado, p= valor de significancia.

[a]= concentración de almidón en la parte lineal, [gli]= concentración de glicerol en la parte lineal, [a]<sup>2</sup>= concentración de almidón en la parte cuadrática, [gli]<sup>2</sup>= concentración de glicerol en la parte cuadrática, [a][gli] = interacción entre la concentración de almidón y de glicerol.

Una vez obtenidos los coeficientes del modelo polinomial, se realizó un análisis de varianza para determinar la influencia de cada uno de los términos sobre el comportamiento total de la variable de respuesta (viscosidad y TS). El Cuadro 6 resume el análisis de varianza de los coeficientes de la ecuación del modelo de regresión polinomial seleccionado. Como se puede observar, en todas las dispersiones el coeficiente correspondiente al comportamiento lineal y cuadrático del almidón mostró diferencias estadísticas, lo que indica un efecto de la concentración del mismo sobre la viscosidad y TS. Por otra parte en todas las muestras se indican que hay interacción entre la concentración de almidón y de glicerol, este comportamiento puede ser apreciado gráficamente en las Figuras 17 y 18 donde se observa una ligera tendencia a incrementar tanto la viscosidad como la TS a medida que se aumenta la concentración de almidón y glicerol.

En este sentido la concentración de glicerol no tuvo un efecto significativo sobre las variables de respuesta, esto podría deberse a que el glicerol es una molécula pequeña

comparada con el almidón, además de que actúa como plastificante compitiendo a su vez por la formación de enlaces por puentes de hidrógeno con el agua, y en la formulación de la SFP la concentración del glicerol es mucho menor que la del agua, existiendo un efecto de dilución del mismo. Este mismo comportamiento fue observado por Chen y col. (2009) al caracterizar reológicamente y determinar la viscosidad de SFP de una mezcla de almidón de tapioca, glicerol y goma de hoja *tsiao-tsao*, encontrando que la concentración de glicerol a diferentes concentraciones (15, 25 y 40% con respecto a la cantidad de sólidos), en una mezcla con 2% de almidón + goma, no afecta la viscosidad de las soluciones. De igual manera, Moraes y col. (2009) estudiaron las propiedades térmicas y reológicas de SFP a base de una mezcla de gelatina, glicerol y polivinil alcohol. De la misma forma, en este sistema la concentración de glicerol utilizada (0 a 25 g glicerol / 100 g macromolécula) no afectó dichas propiedades, probablemente a un efecto de dilución en la concentración de glicerol usada, lo que produjo una mayor interacción de las macromoléculas con el agua y no con el glicerol.

**Cuadro 6.** Análisis de varianza de los coeficientes del modelo de regresión polinomial.\*

Variable de respuesta	Muestra	Coeficientes					
		$\beta_0$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{12}$
Viscosidad	HCI			>	>		>
	HCP		>	>	>		>
	ACI		>		>		>
	ACP		>	>	>		>
Tensión superficial	HCI		>		>	>	>
	HCP		>		>	>	>
	ACI		>		>		>
	ACP		>	>			>

$$* E(Y) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2$$

> = Influye en el experimento.

$\beta_n$  = coeficientes de regresión del modelo,  $x_1$  = concentración de almidón,  $x_2$  = concentración de glicerol.

#### **4.4 Determinación de las propiedades mecánicas y de barrera de películas de harina y almidón de cebada**

Las propiedades mecánicas y de barrera medidas en el presente estudio fueron: permeabilidad al vapor de agua (PVA), tensión a la fractura (TF) y porcentaje de elongación (%E).

Durante el proceso de elaboración de las películas, tanto de almidón como de harina de cebada, se seleccionó una formulación de 3% almidón y 0.3 g de glicerol / g de almidón de acuerdo al criterio de Cuq y col. (1995), los cuales afirman que una viscosidad cercana a los 0.7 Pa.s es la óptima para evitar la sedimentación de las partículas sólidas dispersas en SFP. En el Cuadro 7 se resumen los resultados de la PVA. En el caso de las películas elaboradas con almidón de cebada, la mayor permeabilidad podría deberse a la distribución homogénea de las interacciones dentro de la matriz de la película formada principalmente por el almidón, proteínas, lípidos y el glicerol, creando zonas hidrofóbicas continuas, con un sistema que impide la difusión del vapor de agua a través de las películas (Tapia-Blácido y col. 2007). Así mismo, las interacciones proteína-proteína incorporadas a la matriz polimérica de las películas ayudan a la formación de las mismas a través de asociaciones por enlaces iónicos y covalentes, así como puentes de hidrógeno y uniones hidrofóbicas (Pol y col., 2002). El contenido de fibra en las muestras de harinas podría ser quien determina la menor PVA registrada, esto podría atribuirse a que las largas cadenas poliméricas de la fibra podrían estar interfiriendo con las uniones de la amilosa que es responsable de crear la matriz estructural de la película. En el caso de las muestras analizadas en el presente trabajo entre mayor cantidad de componentes tienen las películas, como la fibra, lípidos y proteínas, menor es la PVA.

Dias y col. (2010) presentaron valores de las propiedades mecánicas y de barrera de películas elaboradas con almidón y harina de arroz (5% p/p) variando la cantidad de glicerol de 20% y 30%, y reportaron que la cantidad de glicerol afecta de manera directa las propiedades mecánicas de las muestras, en el caso de la PVA de películas elaboradas con almidón y harina de arroz y 30% de glicerol, los valores reportados fueron de  $8.66 \times 10^{-11}$  y  $1.76 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  respectivamente, datos muy similares a los obtenidos en este trabajo

para películas elaboradas con almidón y harina de cebada integral, en los cuáles se obtuvo  $4.15 \times 10^{-11}$  y  $1.93 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  respectivamente.

La PVA de los recubrimientos y/o películas comestibles es importante para aquellos alimentos que tienden a ganar o perder humedad. Los alimentos susceptibles a la humedad necesitan ser envasados en materiales con una alta barrera a este factor, por ejemplo, la ganancia de humedad en productos secos crujientes (galletas, tostadas) ocasiona la pérdida de textura por ablandamiento, o en el caso de productos en polvo (como la leche o café en polvo); además se pueden desarrollar las condiciones favorables para el desarrollo de hongos y levaduras y apariencias indeseables del producto para el consumidor (Vermeiren y col., 1999). La mayoría de los productos hortofrutícolas necesitan ser almacenados y transportados en empaques que puedan reducir las pérdidas de humedad, de lo contrario el producto se marchitaría y reduciría en tamaño. Por lo tanto, el empleo de películas y/o recubrimientos a base de almidón de cebada integral o perlada podría ser una opción en la conservación de los productos susceptibles a la ganancia de humedad o aquellos en donde la tasa de pérdida de humedad sea alta. En el caso de las películas a base de harinas, una de las aplicaciones podría ser para aquellos productos donde la pérdida de humedad sea menor, o sea, donde el producto tenga una baja tasa por pérdida de humedad, por ejemplo, la manzana, el ajo, el kiwi o el melón (Manual CCI, 2000).

En el presente trabajo se encontraron diferencias significativas en los valores de TF entre las muestras de harinas y almidones, en el caso de las películas de harina los valores obtenidos podrían atribuirse a una mayor cantidad de irregularidades a nivel microestructural como consecuencia, de la presencia de lípidos y principalmente de fibra, mismos que inhiben la formación y cohesividad de una matriz continua (Péroval y col. 2002).

Generalmente es demandada una película con una TF mayor, pues se requiere que proporcione una protección mecánica al producto, además de que los valores de deformación en una película pueden ser ajustados de acuerdo a la aplicación (estableciendo la cantidad de plastificante), de manera que el recubrimiento o película pueda adherirse al producto y ofrecer a su vez una protección tanto mecánica como de barrera.

**Cuadro 7.** Propiedades mecánicas y de barrera de películas de harina y almidón de cebada (3% almidón y 0.3 g de glicerol / g de almidón)<sup>A,B</sup>.

Muestra	TF (MPa)	E (%)	PVA (g m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> )
HCI	2.74 ± 0.23 <sup>c</sup>	39.54 ± 0.40 <sup>d</sup>	1.93 x 10 <sup>-10</sup> ± 1.57 x 10 <sup>-11a</sup>
HCP	2.31 ± 0.18 <sup>d</sup>	69.46 ± 0.72 <sup>c</sup>	9.06 x 10 <sup>-10</sup> ± 9.78 x 10 <sup>-12b</sup>
ACI	8.56 ± 0.38 <sup>a</sup>	104.61 ± 1.49 <sup>a</sup>	4.15 x 10 <sup>-11</sup> ± 1.55 x 10 <sup>-11c</sup>
ACP	5.63 ± 0.36 <sup>b</sup>	81.05 ± 0.95 <sup>b</sup>	2.61 x 10 <sup>-11</sup> ± 1.31 x 10 <sup>-11c</sup>

<sup>A</sup> = Promedio de tres repeticiones ± error estándar.

<sup>B</sup> = Letras iguales en la misma columna indican que no hay diferencia estadística significativa ( $\alpha=0.05$ ).

TF= Tensión a la fractura, E= Elongación, PVA= Permeabilidad al vapor de agua.

El porcentaje de elongación (%E) es un indicador de la flexibilidad y capacidad para incrementar la extensión de las películas. Los valores más altos de %E en las muestras de almidón de cebada integral y perlada (104.61 y 81.05% respectivamente) pueden atribuirse a que el glicerol sirve para aumentar la flexibilidad de las películas, debido a que presenta una estructura molecular de cadenas cortas más hábiles para incorporarse en la red polimérica de la muestra, y esto favorece su capacidad de formar puentes de hidrógeno entre el polímero y el plastificante, reemplazando las interacciones polímero-polímero por polímero-glicerol y la cohesividad entre los componentes (Mali y col, 2002), aumentando así el espacio molecular (Yang y Paulson, 2000). De acuerdo con los resultados obtenidos, se considera que el glicerol interactúa de forma más libre en los almidones de cebada haciendo las películas más flexibles que en las harinas de cebada, donde la cantidad de almidón total y la presencia de otros componentes afecta la interacción con el glicerol y por lo tanto la elongación de las mismas.

Días y col. (2010) reportan valores de TF de 1.6 MPa en el caso de películas de almidón de arroz y 1.3 MPa en el caso de películas de harina de arroz, en el presente trabajo

los resultados de TF de películas elaboradas con almidón y harina de cebada integral fueron mayores con 8.56 y 2.74 MPa, respectivamente. En el caso de los valores de %E en las mismas muestras Dias y col. (2010) reportan valores de 59.8% para muestras de almidón y 66.4% para harinas, en el presente trabajo se obtuvo un valor mayor para las muestras de películas de almidón de 104.61%, no así para las muestras de películas de harina de cebada integral, ya que el valor obtenido fue de 39.54%, esto podría deberse al alto contenido de fibra presente en la muestra de HCI, que limitan la interacción del glicerol con las cadenas de amilosa y amilopectina del almidón, provocando que la película sea menos elástica y más rígida, por lo que se ve afectado el valor de TF de 2.74 MPa, mayor al reportado por Dias y col. (2010) en películas de harina de arroz (1.3 MPa).

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, se observaron buenas propiedades mecánicas y de barrera en las películas elaboradas con almidón, por lo que, el almidón de cebada podría ser considerado como materia prima en la elaboración de películas y/o recubrimientos. Por otra parte, los mejores resultados de las propiedades mecánicas y de barrera entre las harinas, se obtuvieron para la HCP, y debido a que contiene la mayor parte de sus componentes, podría ser considerada también como materia prima económica en la elaboración de recubrimientos y/o películas.

#### **4.5 Análisis de digestibilidad de harinas y almidones nativos, dispersiones formadoras de películas y películas**

Se analizaron las diferentes fracciones de almidón por la técnica de Englyst y col. (1992). Los resultados se muestran en el Cuadro 8. El análisis de digestibilidad se realizó tanto a las SFP como a las películas para establecer el comportamiento en la digestibilidad del almidón, debido a los cambios estructurales de un sistema a otro, por el proceso de secado y formación de la película. En todas las muestras el contenido de ADL fue menor al contenido de ADR y AR.

En general las muestras preparadas con almidón (tanto en almidón nativos, películas como en SFP) no presentaron diferencias estadísticas ( $\alpha=0.05$ ) entre las preparadas con ACI y

ACP, en el porcentaje de ADR y AR; debido a que contienen la misma cantidad de almidón total y por lo tanto la misma pureza. Como se puede observar, las muestras de películas presentan los valores más bajos de AR, estos resultados se pueden atribuir a la alteración de la estructura granular del almidón llevada a cabo durante la gelatinización del mismo, durante el proceso de preparación y secado de las películas. La pérdida de la estructura granular del almidón permitió que las películas fueran más digeribles. Este mismo comportamiento fue reportado por Hernández y col. (2008) con películas de almidón de papa, plátano y sago, donde confirmaron sus resultados con el análisis de las películas por microscopía de luz polarizada, observando que en almidones nativos de esas muestras se presenta la característica cruz de malta, pero en las películas desaparece completamente.

En el presente trabajo, las muestras nativas, las películas y las dispersiones elaboradas a partir de harinas, presentaron valores menores de ADR, ADL y AR comparados con las muestras de almidón, estas diferencias indican que los componentes no amiláceos como proteínas, lípidos y fibra podrían estar afectando la hidrólisis de almidón, por una parte las fracciones de proteínas como las albúminas y globulinas forman complejos proteína-proteína por interacciones o enlaces disulfuro durante el proceso de gelatinización, dejando en su interior gránulos de almidón; así como los complejos formados por los lípidos con la amilosa presente en el almidón durante el mismo proceso, éstos dos factores afectan la tasa de digestibilidad (Ezeogu y col., 2008).

Holm y col. (1983) observaron que los complejos amilosa-lípido son hidrolizados y absorbidos en el tracto gastrointestinal en la misma medida que la amilosa libre, pero en un intervalo de tiempo más amplio, lo que podría justificar que la cantidad de ADL en muestras de harinas (tanto nativas, dispersiones y películas) sea menor.

En general las dispersiones presentaron los valores más bajos de ADR y los más altos de AR. En el caso de dispersiones elaboradas con harinas, la presencia de los demás componentes y la interacción con el glicerol no permiten la hidrólisis del almidón de manera completa, por lo que el ADR tiene un valor menor comparado con dispersiones de almidón. Por otra parte, la cantidad de AR es mayor en dispersiones de almidón, esto puede ser

atribuido a que durante el proceso de gelatinización del almidón presente en las muestras, la viscosidad en las dispersiones se incrementa, provocando que exista una limitante física que impide la difusión de las enzimas para actuar sobre el sustrato de manera completa durante el tiempo (120 min) de análisis.

**Cuadro 8.** ADR, ADL y AR de harinas y almidones nativos, películas y dispersiones formadoras de películas de cebada integral y perlada (b.s.) <sup>A,B</sup>.

<b>Muestra</b>	<b>ADR (%)</b>	<b>ADL (%)</b>	<b>AR (%)</b>
<b>HCI</b>	50.85 ± 0.34 <sup>d</sup>	2.02 ± 0.53 <sup>e</sup>	17.82 ± 0.36 <sup>g</sup>
<b>HCP</b>	50.83 ± 0.36 <sup>d</sup>	0.49 ± 0.42 <sup>f</sup>	28.42 ± 0.37 <sup>e</sup>
<b>ACI</b>	57.01 ± 0.69 <sup>a</sup>	4.80 ± 0.65 <sup>d</sup>	33.30 ± 0.61 <sup>c</sup>
<b>ACP</b>	54.73 ± 0.94 <sup>b</sup>	8.01 ± 0.42 <sup>c</sup>	33.39 ± 0.40 <sup>c</sup>
<b>SFP_HCI</b>	36.51 ± 0.40 <sup>g</sup>	5.31 ± 0.11 <sup>d</sup>	29.27 ± 0.10 <sup>d</sup>
<b>SFP_HCP</b>	41.69 ± 0.57 <sup>f</sup>	2.29 ± 0.49 <sup>e</sup>	35.76 ± 0.52 <sup>b</sup>
<b>SFP_ACI</b>	50.73 ± 0.48 <sup>d</sup>	2.04 ± 0.48 <sup>e</sup>	42.33 ± 0.32 <sup>a</sup>
<b>SFP_ACP</b>	51.56 ± 0.46 <sup>d</sup>	1.29 ± 0.32 <sup>e</sup>	43.28 ± 0.24 <sup>a</sup>
<b>P_HCI</b>	47.67 ± 0.45 <sup>e</sup>	8.83 ± 0.23 <sup>b</sup>	14.20 ± 0.22 <sup>h</sup>
<b>P_HCP</b>	47.03 ± 0.71 <sup>e</sup>	5.51 ± 0.61 <sup>d</sup>	26.72 ± 0.36 <sup>f</sup>
<b>P_ACI</b>	53.05 ± 0.38 <sup>c</sup>	11.39 ± 0.69 <sup>a</sup>	30.68 ± 0.33 <sup>d</sup>
<b>P_ACP</b>	54.73 ± 0.57 <sup>b</sup>	11.22 ± 0.36 <sup>a</sup>	30.17 ± 0.35 <sup>d</sup>

<sup>A</sup> = Promedio de tres repeticiones ± error estándar.

<sup>B</sup> = Letras iguales en la misma columna indican que no hay diferencia estadística significativa ( $\alpha=0.05$ ).

ADR: Almidón de digestión rápida, 20 min de hidrólisis. ADL: Almidón de digestión lenta, 120 min de hidrólisis. AR: Almidón resistente.

SFP\_HCI: Solución formadora de película de harina de cebada integral, SFP\_HCP: Solución formadora de película de harina de cebada perlada, SFP\_ACI: Solución formadora de película de almidón de cebada integral, SFP\_ACP: Solución formadora de película de almidón de cebada perlada.

En general estos materiales podrían ser usados en la elaboración de alimentos para consumo por deportistas de alto rendimiento cuya actividad física requiera de una ingesta inmediata de glucosa (ADR), y a su vez, les permitirá regular su sistema digestivo debido a que la segunda fracción en mayor cantidad es el AR, que de acuerdo a la literatura, actúa como fibra en el organismo, fermentándose en el colon y liberando productos como ácidos grasos de cadena corta: acetato, propionato y butirato. Este último inhibe el crecimiento de células tumorales, suministra energía a las células de la mucosa colónica y estimula el crecimiento y la diferenciación de éstas células (Velázquez y col., 1996).

## 5. CONCLUSIONES

- ✓ El proceso de perlado en la cebada afecta directamente la composición químico proximal de la harina, principalmente en la disminución del contenido de fibra dietaria total.
- ✓ Las muestras de almidón de cebada integral y perlada presentan propiedades térmicas similares.
- ✓ La viscosidad y la TS de SFP está determinada por la concentración de almidón y harina, sin embargo, la concentración de glicerol usada en el presente estudio no afectó estas propiedades.
- ✓ Las propiedades reológicas de las SFP de harina de cebada integral y perlada difieren con las de almidón de cebada integral y perlada, siendo menor en las harinas.
- ✓ Las propiedades de TS de las SFP de harina de cebada integral y perlada difieren con las de almidón de cebada integral y perlada, teniendo más fuerza las preparadas con almidón.
- ✓ El proceso de perlado favorece las propiedades mecánicas y de barrera de películas elaboradas con harina y almidón de cebada.
- ✓ Las propiedades de digestibilidad de las SFP de harina de cebada integral y perlada difieren con las de almidón de cebada integral y perlada, siendo menor en las harinas.

## 6. PERSPECTIVAS

El uso de recubrimientos comestibles constituye un nuevo enfoque de conservación para productos, ya que pueden modificar el intercambio gaseoso del producto, controlar la pérdida de agua y por consecuencia la deshidratación superficial de los tejidos vivos en el caso de los frutos, pueden ser portadores de agentes conservantes, además de ser una alternativa de envasado natural y biodegradable.

Hasta el momento, en el presente trabajo se analizó el efecto de la concentración de almidón y de plastificante en la formulación de las películas biodegradables basado en dos propiedades físicas de las SFP: viscosidad y TS, así como las propiedades de digestibilidad, mecánicas y de barrera.

Sin embargo, existen otros parámetros de importancia a considerar cuando se trata de recubrimientos aplicados sobre un fruto o producto alimenticio, como la evaluación de la permeabilidad al oxígeno, ya que ésta propiedad determinaría el periodo de vida útil del mismo, debido a que se requiere conservar las propiedades nutricionales, sensoriales y de sanidad, mejorando la calidad y aspecto del producto.

Conjuntamente con lo anterior, se requiere el análisis de pruebas de aplicación de la dispersión, ya sea por asperjado o por inmersión del fruto o producto alimenticio, para determinar el grado de adhesión y compatibilidad de los componentes de la formulación sobre la superficie del producto, que permitan una modificación adecuada de los gases internos, y sobre todo que no interaccionen con las características sensoriales del producto en cuestión.

En el mismo sentido el estudio del grosor del recubrimiento puede ser de gran importancia, ya que este aspecto determina el intercambio gaseoso durante la respiración de los tejidos del producto en el caso de frutas o vegetales, pudiendo causar acumulación de altos niveles de etanol y en consecuencia el desarrollo de malos olores.

## 7. LITERATURA CITADA

- AACC. **2000**. Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists, 10th Vol. II. St Paul, M.N.
- Adkins G.K. & Greenwood C.T. **1966**. The isolation of cereal starches in the laboratory. *Starch-Stärke*. 18:213-218.
- Aguirre-Cruz A., Méndez-Montevalvo G., Solorza-Feria J. & Bello Pérez L.A. **2005**. Effect of carboxymethylcellulose and xanthan gum on the thermal, functional and rheological properties of dried nixtamalised maize masa. *Carbohydrate Polymers*. 62: 222–231.
- Al-Hassan A.A. & Norziah M.H. **2012**. Starch-gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. *Food Hydrocolloids*. 26: 108-117.
- Anjum M.F., Tasadduq I. & Al-Sultan K. **1997**. Response surface methodology: A neural network approach. *European Journal of Operational Research*. 101: 65-73.
- AOAC. **2000**. Official Methods of Analysis, 10th Association of Official Analytical Chemist, Washington, D.C.
- Apinan S., Yujiro I., Hidefumi Y., Takeshi F., Myllarinen P. & Forssell P. **2007**. Visual observation of hydrolyzed potato starch granules by  $\alpha$ -amylase with confocal laser scanning microscopy. *Starch-Stärke*. 59: 543–548.
- Asp N.G. **1992**. Resistant starch. Proceeding Second Plenary Meeting of EURESTA. *European Journal of Clinical Nutrition*. 46.

- ASTM-D-1434-**1983**. Standard test method for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting.
- ASTM-D-882-95a-**1995**. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting.
- ASTM-E-9680-**1980**. Standard test methods of test for water vapor transmission of materials in sheet form.
- Baldwin E.A. **1991**. Edible coatings for fresh fruits and vegetables: past, present and future. In: Edible coatings and films to improved food quality. Krochta, J.M., Baldwin, E.A. and Nisperos-Carriedo, M.O. (Eds). Technomic Publishing, Lancaster, PA. 25-64.
- Baldwin E.A., Nispero-Carriedo M.O. & Baker R.A. **1995**. Edible coatings for lightly processed fruits and vegetables. *Horticultural Science*. 30: 35-40.
- Bangyekan C., Aht-Ong D. & Srikulkit K. **2006**. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. *Carbohydrate Polymers*. 63: 61-71.
- Baş D. & Boyacı H.I. **2007**. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. *Journal of Food Engineering*. 78: 836-845.
- Bello-Pérez L.A. & Paredes-López O. **2009**. Starches of some food crops, changes during processing and their nutraceutical potential. *Food Engineering. Reviews*. 1: 50-65.
- BeMiller J. & Whistler R.L. **2009**. Starch. Chemistry and Technology. (eds.) Academic Press., New York. 183-247, 603.
- Biliaderis C.G. **1991**. The structure and interactions of starch with food constituents. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*. 69: 60-78.

- Biliaderis C.G. **1992**. Structures and phase transitions of starch in food systems. *Food Technology*. 145: 98-109.
- Bhatty R.S. **1986**. Physicochemical and functional (breadmaking) properties of hullless barley fractions. *Cereal Chemistry*. 63: 31–35.
- Bhatty R.S. **1993**. Nonmalting uses of barley. In: MacGregor, A.W., Bhatty, R.S. (Eds.), *Barley: Chemistry and Technology*. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN. 355–417.
- Bhatty R.S. & Rossnagel B.G. **1998**. Comparison of pearled and unpearled Canadian and Japanese barleys. *Cereal Chemistry*. 75: 5–21.
- Bourtoom T. & Chinnan S.M. **2008**. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. *Food Science and Technology*. 41: 1633-1641.
- Buléon A., Colonna P., Planchot V. & Ball S. **1998**. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecule*. 23: 85-112.
- Butler B.L. **2002**. Cryovac® OS2000™ polymeric oxygen scavenging system. World Pack 2002. Improving the quality of life through packaging innovation. Proceedings of the 13th IAPRI conference on packaging. East Lansing Michigan, USA. 1:157.
- Castaño T.E. **2001**. Diseño de experimentos para el desarrollo tecnológico y mejora industrial. Ed. Just in Time Press, S.A. de C.V. México. 207-235.
- Cavallero A., Empilli S., Brighenti F. & Stanca A.M. **2002**. High (1→3,1→4)-β-Glucan Barley Fractions in Bread Making and their Effects on Human Glycemic Response. *Journal of Cereal Science*. 36: 59-66.

- Chatterjee S.R. & Abrol Y.P. **1977**. Protein quality evaluation of popped barley grains (Sattu). *Journal of Food Science and Technology*. 14: 247–250.
- Chávez-Murillo C.E., Wang, Y.J., & Bello-Pérez L.A. **2008**. Morphological, Physicochemical and Structural Characteristics of Oxidized Barley and Corn Starches. *Starch/Stärke*. 60: 634-645.
- Chen C.H., Kuo W.S. & Lai L.S. **2009**. Rheological and physical characterization of film-forming solutions and edible films from tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum. *Food Hydrocolloids*. 23: 2132-2140.
- COFUPRO. **2003**. Programa estratégico de Investigación y transferencia de tecnología de la cadena cebada. Coordinadora Nacional de Fundaciones Produce, A.C. Mayo 2003. [En línea] Disponible: <http://www.cofupro.org.mx/Publicacion/Archivos/penit16.pdf>.
- Compañía LAUDA **2011**. [En línea] Disponible: [http://www.lauda.de/hosting/lauda/website\\_es.nsf/urlnames/td1c\\_methode](http://www.lauda.de/hosting/lauda/website_es.nsf/urlnames/td1c_methode).
- Copeland L., Blazek J., Salma H. & Tang M.C. **2009**. Form and functionality of starch. *Food Hydrocolloids*. 23: 1527-1534.
- Coughlan K. Shaw N.B. Kerry J.F. & Kerry J.P. **2004**. Combined effects of proteins and polysaccharides on physical properties of whey protein concentrate-based edible films. *Journal of Food Science*. 69: 271-275.
- Cousidine D.M. **1982**. Foods and Food Production Encyclopedia. John Wiley Inc., New York. 142.
- Cui W., Wood P.J., Blackwell B. & Nikiforuk J. **2000**. Physicochemical properties and structural characterization by two-dimensional NMR spectroscopy of wheat b-D-

- glucan-comparison with other cereal b-D-glucans. *Carbohydrate Polymers*. 41: 249–258.
- Cuq B., Aymard C., Cuq J.L. & Guilbert S. **1995**. Edible packaging films based on fish myofibrillar proteins: formulation and functional properties. *Journal of Food Science*. 60: 1369-1374.
- Czuchajowska Z., Klamczynski A., Paszczynska B. & Baik B.K. **1998**. Structure and Functionality of Barley Starches. *Cereal Chemistry*. 75: 747-754.
- Debeaufort F., Quezada-Gallo J.A. & Voilley G. **1998**. Edible films and coatings: tomorrow's packagings: a review. *Critical Reviews Food Science*. 38: 299-313.
- Debet M.R. & Gidley M.J. **2006**. Three classes of starch granule swelling: Influence of surface proteins and lipids. *Carbohydrate Polymers*. 64: 452–465.
- Diab T., Biliaderis C.G., Gerasopoulos D. & Stakiotakis E. **2001**. Physicochemical properties and application of pullulan edible films and coatings in fruit preservation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 81: 988-1000.
- Dias B.A., Müller M.O.C., Larotonda D.S.F. & Laurindo B.J. **2010**. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *Journal of Cereal Science*. 1–7.
- Díaz-Sobac R., Garcia H.S., Beristain C.I. & Vernon-Carter E.J. **2002**. Morphology and water vapor permeability of emulsion films based on mesquite gum. *Journal of Food Processing and Preservation*. 26: 129-141.
- Dreher M. **1999**. Food sources and uses of dietary fiber. In: Complex carbohydrates in foods. Ed. Cho S.S., Prosky L. & Dreher M., Marcel Dekker, Inc. Basel. 327-366.

- Englyst H.N. & Cummings J.H. **1987**. Digestion of polysaccharides of potato in the small intestine of man. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 45: 423-4331.
- Englyst H.N., Kingman S.M. & Cummings J.H. **1992**. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. *Journal of Clinical Nutrition*. 46: 33-50.
- Englyst K.N., Vinoy S., Englyst H.N. & Lang V. **2003**. Glycemic index of cereal products explained by their content of rapidly and slowly available glucose. *British Journal of Nutrition*. 89: 329-339.
- Ezeogu L.I., Duodu K.G., Emmanbux M.N. & Taylor J.R.N. **2008**. Influence of cooking conditions on the protein matrix of sorghum and maize endosperm flours. *Cereal Chemistry*. 85: 397-402.
- FAO. **1998**. Functional Properties of Starches. [En línea] Disponible: <http://www.fao.org/ag/esp/revista/9809/spot3.htm>.
- FAO. **2007**. <http://www.fao.org>.
- Fastnaught C.E. **2001**. Barley fibre. In: Cho, S., Dreher, M. (Eds.), Handbook of Dietary Fibre. Marcel Dekker, New York. 519–542.
- Flores S., Famá L., Rojas M.A., Goyanes S. & Gerschenson L. **2007**. Physical properties of tapioca-starch edible films: Influence of filmmaking and potassium sorbate. *Food Research International*. 40: 257-265.
- Fox G.P., Nguyen L., Bowman J., Poulsen D., Inkerman A. & Henry R.J. **2007**. Relationship between hardness genes and quality in barley (*Hordeum vulgare*). *Journal of the Institute of Brewing*. 113: 87–95.

- French D. **1984**. In: Whistler R.L., BeMiller J.N., Paschall E.F., eds. *Starch, Chemistry and Technology*. 2nd Edición. Orlando, FL: Academic Press. 184–247.
- Galdeano C.M., Mali S., Grossmann E.M.V., Yamashita F. & García M.A. **2009**. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. *Materials Science and Engineering*. 29: 532–538.
- García M., Martino M. & Zaritzky N. **2000**. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch. *Journal of Food Science*. 941-943.
- Gennadios A., Weller C.L. & Testin R.F. **1993**. Temperature effect on oxygen permeability of edible protein-based films. *Journal of Food Science*. 58: 212–219.
- Greener D.I. & Fennema O. **1994**. Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions, and testing methods. In: Nisperos-Carriedo, M.O. (Ed.), *Edible Coating and Films to Improve Food Quality*, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, PA, USA. 1-24.
- Guilbert, S. **1986**. Technology and application of edible protective films. En *Food packaging and preservation: Theory and Practice*. Ed. M. Mathlouthi, Elsevier Applied Science Publishers, New York, U.S.A. 371-394.
- Guilbert S., Gontard N. & Cuq B. **1995**. Technology and applications of edible protective films. *Packaging Technology and Science*. 8: 339-46.
- Gupta R., Gigras P., Mohapatra H., Goswami V.K. & Chauhan B. **2003**. Microbial  $\alpha$ -amylases: a biotechnological perspective. *Process Biochemistry Journal*. 38: 1599-1616.
- Hagenmaier R. & Baker R. **1993**. Reduction in gas exchange of citrus fruit by wax coatings. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 41: 283-286.

- Haralampu S.G. **2000**. Resistant starch- a review of the physical properties and biological impact of RS3. *Carbohydrate Polymers*. 41: 285-292.
- Henry R.J. **1987**. Pentosans and (1-3), (1-4)-b-glucan concentrations in endosperm and whole grain of wheat, barley, oats and rye. *Journal of Cereal Science*. 6: 253–258.
- Henshaw F.O., McWatters K.H., Akingbala J.O. & Chinnan M.S. **2003**. Thermal properties of cowpea flour: A study by differential scanning calorimetry. *Food/Nahrung*. 3: 161-165.
- Hernández O., Emaldi U. & Tovar J. **2008**. In vitro digestibility of edible films from various starch sources. *Carbohydrate Polymers*. 71: 648-655.
- Holm J., Bjorck I., Ostrowska S., Eliasson A.C., Asp N.G., Larsson K. & Lundquist I. **1983**. Digestibility of amylose-lipid complexes in-vitro and in-vivo. *Starch*. 35: 294-297.
- Hoseney R.C. **1994**. Principles of Cereal Science and Technology. 2<sup>nd</sup> Edition, American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN.
- Hwang J. & Kokini J.L. **1991**. Structure and rheological functions of side branches of carbohydrate polymers. *Journal of Texture Studies*. 22: 123-167.
- Jayasekara R., Harding I., Bowater I., Christie G.B.Y. & Lonergan G.T. **2003**. Biodegradation by composting of surface modified starch and PVA blended films. *Journal of Polymers and the Environment*. 11: 49-56.
- Jiménez N.E., Sobral J.A.P. & Menegalli C.F. **2009**. Development of films based on blends of *Amaranthus cruentus* flour and poly (vinyl alcohol). *Carbohydrate Polymers*. 75: 592–598.

- Jenkins P.J. & Donald A.M. **1998**. Gelatinization of starch: a combined WAXS/SAXS/DSC and SANS study. *Carbohydrate Research*. 308: 133-147.
- Kawai K., Takato S., Sasaki T. & Kajiwara K. **2011**. Complex formation, thermal properties, and in-vitro digestibility of gelatinized potato starch-fatty acid mixtures. *Food Hydrocolloids*. ARTICLE IN PRESS, 1-7.
- Kester J.J. & Fennema O. **1986**. Edible films and coatings: a review. *Food Technology*. 40: 47-59.
- Krochta J.M. & De Mulder-Johnston C. **1997**. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technology*. 51: 61-74.
- Kuakpetoon D. & Wang Y.J. **2008**. Locations of hypochlorite oxidation in corn starches varying in amylose content. *Carbohydrate Research*. 343: 90-100.
- Lee L., Azul J., Lencki R. & Castaigne F. **1995**. A review on modified atmosphere packaging and preservation of fresh fruits and vegetables: physiological basis and practical aspects. Part 1. *Packaging technology and science*. 8: 315-331.
- Lehmann U. & Robin F. **2007**. Slowly digestible starch - its structure and health implications: a review. *Trends in Food Science and Technology*. 18: 346-355.
- Leloup V.M., Colonna P. & Ring S.G. **1990**. Studies on probe diffusion and accessibility in amylose gels. *Macromolecules*. 23: 862-866.
- Lindeboom N., Chang P.R. & Tyler R.T. **2004**. Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: a review. *Starch-Stärke*. 56: 89-99.

- López V.O., García A.M. & Zaritzky E.N. **2008**. Film forming capacity of chemically modified corn starches. *Carbohydrate Polymers*. 73: 573–581.
- Lourdin D., Della-Valle G. & Colonna P. **1995**. Influence of amylase content on starch films and foams. *Carbohydrate Polymers*. 27: 261-270.
- MacDougall A.J. & Selvendran R.R. **2001**. Chemistry, architecture, and composition of dietary fibre from plant cell walls. In: Cho, S.S., Dreher, M.L. (Eds.), Handbook of Dietary Fibre. Marcel Dekker, New York. 281–319.
- Mali S., Grossmann M.V.E., García M.A., Martino M.N. & Zaritzky N.E. **2002**. Microstructural characterization of yam starch films. *Carbohydrates Polymers*. 50: 379-386.
- Mali S., Grossmann M.V.E., García M.A., Martino M.N. & Zaritzky N.E. **2005**. Mechanical and thermal properties of yam starch films. *Food Hydrocolloids*. 19: 157-164.
- Manual CCI. **2000**. [En línea] Disponible: [http://interletras.com/manualCCI/Conservac\\_empaque\\_transp/transpack14.htm](http://interletras.com/manualCCI/Conservac_empaque_transp/transpack14.htm).
- McHugh T.H. & Krochta J. **1994**. Water vapor permeability properties of edible whey protein-lipid emulsion lipids. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 71: 307-312.
- McHugh T.H. & Senesi E. **2000**. Apple wraps: a novel method to improve the quality and extend the shelf life of fresh-cut apples. *Journal of Food Science*. 65: 480-485.
- Mehyar G.F. & Han J.H. **2004**. Physical and Mechanical Properties of Highamylose Rice and Pea Starch Films as Affected by Relative Humidity and Plasticizer. *Journal of food science*. 69: 449-454.

- Miller K.S. & Krochta J.M. **1997**. Oxygen and Aroma Barrier Properties of Edible Films: A Review. *Trends in Food Science & Technology*. 8: 228-237.
- Moguel O.Y., Betancur D.& Chel L. **1996**. Aprovechamiento integral del grano de Canavalia ensiformis: Extracción de proteína y almidón. *Tecnología de Alimentos*. 31: 11-16.
- Montoya L.J. & Giraldo G.G.A. **2010**. Physical-chemical characterization of wheat flour, dough and bread. *Revista de Investigación Universitaria de Quindío*. 20: 29-35.
- Moraes C.F.I, Carvalho A.R., Bittante Q.B.A., Solorza-Feria J. & Sobral J.A.P. **2009**. Film forming solutions based on gelatin and poly(vinyl alcohol) blends: Thermal and rheological characterizations. *Journal of Food Engineering*. 95: 588–596.
- Müller M.O.C., Laurindo B.J. & Yamashita F. **2009**. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. *Carbohydrate Polymers*. 77: 293–299.
- Newman C.W. & McGuire C.F. **1985**. Nutritional quality of barley. In: Rasmusson, D.C. (Ed.), *Barley: Agronomy Monograph No. 26*. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, Madison, WI. 403–456.
- Newman R.K. & Newman C.W. **1991**. Barley as a food grain. *Cereal Foods World*. 36: 800-805.
- Newman C.W. & Newman R.K. **2006**. A brief history of barley foods. *Cereal Foods World*, 51: 4–7.
- Nisperos-Carriedo M.O. **1994**. Edible Coatings and Films Based on Polysaccharides. En: *Edible coatings and Films to Improve Food Quality*. J.M. Krochta, E.A. Baldwin y M. Nisperos-Carriedo (Eds.) Technomic, Lancaster, Pensilvania, EUA. 305-336.

- Noah L., Guilon F., Bouchet B., Buleon A.C., Gratas M. & Champ M. **1998**. Digestion of carbohydrates from white beans (*Phaseolus vulgaris L.*) in healthy humans. *Journal of Nutrition*. 128: 977-985.
- Paredes-López O., Bello-Pérez L.A. & López, M.G. **1994**. Amylopectin: structural gelatinization and retrogradation studies. *Food Chemistry*. 50: 411-418.
- Perdon A.A., Siebenmorgen T.J., Mauromostakos A., Griffin V.K. & Johnson E.R. **2001**. Degree of Milling Effects on Rice Pasting Properties. *Cereal Chemistry*. 78: 205-209.
- Peressini D., Bravin B., Lapsin R., Rizzotti C. & Sensidoni A. **2003**. Starch-methylcellulose based edible films: rheological properties of film-forming dispersions. *Journal of Food Engineering*. 59: 25-32.
- Péroval C., Debeaufort F., Despré D. & Voilley A. **2002**. Edible arabinoxylan based films. Effects of lipid type on water vapor permeability, film structure, and other physical characteristics. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 50: 3977–3983.
- Pol H., Dawson P., Acton J. & Ogale A. **2002**. Soy protein isolate/corn-zein laminated films: transport and mechanical properties. *Journal of Food Science*. 67: 212–217.
- Powell W., Caliagari P.D.S., Swanston J.S. & Jinks J.L. **1985**. Genetic investigations into b-glucan content in barley. *Theoretical and Applied Genetics*. 71: 461–466.
- Quinde Z., Ullrich S.E. & Baik B.K. **2004**. Genotypic variation in colour and discolouration potential of barley-based food products. *Cereal Chemistry*. 81: 752–758.
- Quinde-Axtell Z., Powers P. & Baik B.K. **2006**. Retardation of discolouration in barley flour gel and dough. *Cereal Chemistry*. 83: 385–390.

- Rao M.A. **2007**. In: Rao, M.A. (Ed.), *Rheology of fluid and semisolid foods*, Springer US. 27-58.
- Rayas L.M. & Hernández R.J. **1997**. Development and characterization of biodegradable/edible wheat protein films. *Journal of Food Science*. 62: 160-164.
- Revista Mash. **2009**. [En línea] Disponible: <http://www.revistamash.com/detalle.php?id=3>.
- Rindlav-Westling A., Hulleman S.H.D. & Gatenbolm P. **1997**. Formation of starch films with varying crystallinity. *Carbohydrate Polymers*. 34: 25–30.
- Robertson G.L. **2006**. *Food Packaging, Principles and Practice*. 2nd ed. CRC Press: Boca Raton, FL, EEUU. 9-78.
- Rooney L.W. & Huang D.P. **2001**. Starches for snacks foods. In: *Snacks foods processing*. (Ed.) Lusas E.W., Rooney L.W., Lancaster, Pennsylvania. Technomic Publishing Company, Inc. 115-130.
- Saiah R., Sreekumar P.A., Leblanc N. & Saiter J.M. **2009**. Structure and thermal stability of thermoplastic films based on wheat flour modified by monoglyceride. *Industrial crops and products*. 29: 241–247.
- Sahim S. & Sumnu S.G. **2007**. In: Sahim, S. and Sumnu, S.G. (Ed.), *Physical Properties for Food*, Springer US. 39-104, 229-248.
- Sevenou O., Hill S.E., Farhat I.A. & Mitchell J.R. **2002**. Organization of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy. *International Journal of Biological Macromolecules*. 31: 79–85.
- Singh J., Dartois A. & Kaur L. **2010**. Starch digestibility in food matrix: a review. *Trends in Food Science & Technology*. 21: 168-180.

- Siddaramaiah R.B. & Somashekar R. **2004**. Structure–property relation in poly(vinyl alcohol)/starch composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 91: 630-635.
- Spence K.E. & Jane J. **1999**. Chemical and physical properties of ginko (*Ginko biloba*) starch. *Carbohydrate Polymers*. 40: 261-269.
- Spiridon I., Popescu M.C., Bodarlan R. & Vasile C. **2008**. Enzymatic degradation of some nanocomposites of poly(vinyl alcohol) with starch. *Polymer Degradation and Stability*. 93: 1884–1890.
- Soliva F.R. & Martín O. **2001**. Envasado de alimentos mediante recubrimientos comestibles. *Alimentaria*, Septiembre. 325: 29-37.
- Sothornvit R. & Krochta J.M. **2000**. Plasticizer effect on oxygen permeability of Bactoglobulin films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48: 6298-6302.
- South J.B., Morrison W.R. & Nelson O.E.A. **1991**. A relationship between the amylose and lipid contents of starches from various mutants for amylose content in maize. *Journal of Cereal Science*. 14: 267.
- Srichuwong S. & Jane J. **2007**. Physicochemical properties of starch affected by molecular composition and structures: a review. *Food Science and Technology*. 16.
- Stuart I.M., Loi L. & Fincher G.B. **1988**. Varietal and environmental variations in (1-3, 1-4)-b-glucan and (1-3, 1-4)- b-glucanase potential in barley: relationships to malting quality. *Journal of Cereal Science*. 7: 61–71.
- Tapia-Blácido D.R., Sobral P.J. & Menegalli F.C. **2005**. Development and characterization of biofilms based on amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). *Journal of Food Engineering*. 67: 215–223.

- Tapia-Blácido D., Mauri A.N., Menegalli F.C., Sobral P.J.A. & Añón M.C. **2007**. Contribution of the Starch, Protein, and Lipid Fractions to the Physical, Thermal, and Structural Properties of Amaranth (*Amaranthus caudatus*) Flour Films. *Journal of Food Science*. 72: 293-300.
- Teague W.M. & Brumm P.J. **1992**. Commercial enzymes for starch hydrolysis products. In: Starch hydrolysis Products. Schenk, F.W. and Hebeda, R.E., eds VCH Publishers, New York. 324.
- Tester R.F., Debon S.J.J. & Sommerville M.D. **2000**. Annealing of maize starch. *Carbohydrate Polymers*. 42: 287-299.
- Tester R.F., Karkalas J., & Qi X. **2004**. Starch-composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*. 39: 151-165.
- Tester R.F., Qi X. & Karkalas J. **2006**. Hydrolysis of native starches with amylases. *Animal Feed Science and Technology*. 130: 39-54.
- Tharanathan R.N. **2003**. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science and Technology*. 14: 71-78.
- Tovar J. **1994**. Bioavailability of carbohydrates on legumes: digestible and indigestible fractions. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*. 44: 36-40.
- Vasanthan T. & Bhatta R.S. **1996**. Physicochemical properties of small and large-granule starches of waxy, regular and high-amylose barleys. *Cereal Chemistry*. 73: 199-207.
- Velázquez O.C., Lederrer H.M. & Rombean J.L. **1996**. Butyrate and the colonocyte. Implications for neoplasia. *Digestive Diseases and Sciences*. 41: 727-39.

- Vermeiren L., Devlieghere F., Beest M.V., Kruijf N. & Debevere J. **1999**. Developments in the active packaging of foods. *Trends Food Science Technology*. 10: 77-86.
- Virkki L., Johansson L., Ylinen M., Maunu S. & Ekholm P. **2004**. Structural characterization of water-insoluble nonstarchy polysaccharides of oats and barley. *Carbohydrate Polymers*. 59: 357–366.
- Wang L., Liu L., Holmes J., Huang J., Kerry J.F. & Kerry J.P. **2008**. Effect of pH and addition of corn oil on the properties of whey protein isolate-based films using response surface methodology. *International Journal of Food Science and Technology*. 43: 787–796.
- Wilhelm H.M., Sierakowski M.R., Souza G.P. & Wypych P. **2003**. Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymers*. 52: 101-110.
- Xue J. & Ngadi M. **2007**. Thermal properties of batter systems formulated by combinations of different flours. *LWT*. 40: 1459-1465.
- Yang L. & Paulson A.T. **2000**. Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan films. *Food Research International*. 33: 563-570.
- Zhang G., Ao Z. & Hamaker B.R. **2006**. Slow digestion property of native cereal starches. *Biomacromolecules*. 7: 3252-3258.
- Zhang Y., Thompson M. & Liu Q. **2011**. The effect of pea fiber and potato pulp on thermal property, surface tension, and hydrophilicity of extruded starch thermoplastics. *Carbohydrate Polymers*. 86: 700– 707.
- Zheng G.H. & Sosulski F.W. **1998**. Determination of water separation from cooked starch and flour pastes after refrigeration and freeze-thaw. *Journal of Food Science*. 63: 134-139.

Zhou Z., Robards K., Helliwell S. & Blanchard C. **2007**. Effect of the addition of fatty acids on rice starch properties. *Food Research International*. 40: 209-214.