

Trabajo realizado en:

Universidad Nacional de Córdoba

Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos Córdoba (ICYTAC)



Vet. María Natalia Alba

2016

Presentada para la obtención del título

Magíster en Ciencia y Tecnología de los Alimentos

**Estudio del efecto del tiempo de almacenamiento sobre
las propiedades de películas de harina de triticale**

Trabajo realizado en:

Universidad Nacional de Córdoba

Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos Córdoba (ICYTAC)

Directora de tesis: Dra. Alicia Aguirre

Comisión de tesis:

DEDICATORIA

A mis padres Aída y Ricardo

A mi esposo Santiago

A mi hija Juliana

Gracias por estar siempre presentes y enseñarme cada uno a ver el mundo de una forma mejor.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Alicia Aguirre por distinguirme en ser su tesista, quien sin su conocimiento, aporte y dedicación no me hubiese sido posible la conclusión de este trabajo. Y por su desinteresado apoyo y tiempo, a pesar de la dificultad de la distancia.

También al Dr. Rafael Borneo por su contribución y ayuda.

A todos los profesores que dictaron clases en esta Maestría, quienes aportaron para mi formación académica y profesional.

A la facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad Nacional de Córdoba por haberme facilitado un lugar de trabajo para el desarrollo de este estudio.

A las autoridades del Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos Córdoba (ICYTAC), quienes permitieron realizar mi trabajo de tesis en sus laboratorios.

A mis compañeros de Maestría, por brindarme su ayuda y colaboración, por disfrutar conmigo todos los lindos momentos.

TABLA DE CONTENIDO

DEDICATORIA.....	ii
AGRADECIMIENTOS.....	iii
TABLA DE CONTENIDO	iv
RESUMEN	vii
ABSTRACT	ix
LISTADO DE FIGURAS.....	xiii
LISTADO DE TABLAS	xiv
1. INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
METODOLOGÍA.....	3
HIPÓTESIS DE TRABAJO	4
1.1. Envases alimentarios.....	4
1.1.1. Películas biodegradables.....	6
1.1.1.1. Definición y características	6
1.1.1.2. Usos de películas y recubrimientos	8
1.1.1.3. Materiales formadores de películas y recubrimientos comestibles ...	12
1.1.1.4. Plastificantes.....	21
1.1.1.5. Formación y aplicación de películas biodegradables	22
1.2. Generalidades y usos del Triticale	25
1.2.1. Historia y origen.	25
1.2.2. Composición química de las semillas de triticale.....	27

1.2.3.	Harinas de triticale.....	28
2.	MATERIALES Y MÉTODOS	30
2.1	Materiales.....	30
2.2.	Composición de la harina de triticale.....	30
2.2.1	Porcentaje de humedad.....	30
2.2.2.	Porcentaje de proteínas.....	30
2.2.3.	Cenizas	31
2.3.	Preparación de las películas	31
2.4.	Almacenamiento de las películas	32
2.5.	Espesor de las películas	32
2.6.	Contenido de humedad de las películas	32
2.7.	Medición de color	33
2.8.	Propiedades mecánicas	35
2.9.	Solubilidad en agua.....	39
2.10.	Permeabilidad al vapor de agua (WVP).....	39
2.11.	Microscopía electrónica de barrido	40
2.12.	Análisis estadístico	40
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
3.1.	Características físico-químicas de la harina de triticale.....	42
3.2.	Solución filmogénica	42
3.3.	Morfología de las películas de harina de triticale	43
3.4.	Contenido de humedad de las películas	43
3.5.	Permeabilidad al vapor de agua (WVP).....	44

3.6. Propiedades mecánicas	45
3.7. Color	47
3.8. Microscopía electrónica de barrido.....	50
3.9. Comparación de las películas de harina de triticale con películas de harinas varias y seleccionados sintéticos.....	52
4. CONCLUSIONES	54
5. BIBLIOGRAFÍA.....	55
6. ANEXOS.....	68
ANEXO I: resumen del trabajo presentado en el “XIV Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de los Alimentos” en los días 23, 24 y 25 de Octubre de 2013 en Rosario, Argentina	68
ANEXO II: resumen del trabajo presentado en el “XIV Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de los Alimentos” en los días 23, 24 y 25 de Octubre de 2013 en Rosario, Argentina	70
ANEXO III: New films base don triticale flour: Properties and effects of storage time	72

RESUMEN

Estudio del efecto del tiempo de almacenamiento sobre las propiedades de películas de harina de triticale

La demanda de los consumidores de productos alimenticios atractivos, frescos, nutritivos, seguros y convenientemente envasados, junto con la necesidad de minimizar el impacto ambiental ha llevado al estudio y desarrollo de películas y recubrimientos biodegradables y comestibles aptos para el empaquetado. Hoy en día, ha surgido el interés por la investigación de fuentes naturales para la elaboración de películas biodegradables debido a que los materiales actuales utilizados en los envases son en su mayoría no degradables. Los biopolímeros son la alternativa con mayor potencial a los plásticos, que ha sido estudiada extensamente, y que incluyen a polisacáridos, proteínas y lípidos. Los investigadores han utilizado principalmente extractos, purificados y mezclas de biopolímeros para producir películas. Otra alternativa es el uso de harinas obtenidas de fuentes agrícolas, las cuales son mezclas complejas naturales de almidón, proteína y lípidos. Los objetivos del presente estudio fueron desarrollar nuevas películas elaboradas con harina de triticale con la técnica de casting y evaluar el efecto del tiempo sobre las propiedades funcionales de las mismas. Se determinaron, el color, la microestructura, las propiedades mecánicas, físicoquímicas y de barrera al vapor de agua. Las películas de harina de triticale fueron almacenadas hasta 60 días a una humedad relativa de 52 % y a 25°C. Todas las películas presentaron altos valores (desde 84,01 hasta 85,21) de luminosidad (L^*). Los resultados mostraron que durante el almacenamiento los valores de permeabilidad de las películas no presentaron cambios significativos. Los valores de fuerza máxima de ruptura, módulo elástico de Young y fuerza de punción, aumentaron, y el porcentaje de elongación en la ruptura disminuyó cerca de los últimos días de almacenamiento. El análisis de las imágenes SEM de las películas mostró la aparición de pequeñas grietas a los 60 días de almacenamiento. Después de 45 días de almacenamiento, las películas de harina de triticale mantuvieron propiedades funcionales aceptables. En conclusión, las películas elaboradas con harina

de triticales poseen propiedades que otorgan un gran potencial para aplicaciones de envasado de alimentos.

Palabras clave: películas de harina de triticales, almacenamiento, propiedades de barrera, propiedades mecánicas.

ABSTRACT

Study of the effect of storage time on the properties of films based on triticale flour

The consumer demand for attractive, fresh, nutritious, safe and conveniently packaged food products, along with the need to minimize the environmental impact has led to the study and development of biodegradable and edible films and coatings suitable for packaging. Today, there has been research interest in natural sources for the production of biodegradable films because current materials used in packaging are mostly non-degradable. Biopolymers are the higher-potential to plastics, which has been studied extensively, and include polysaccharides, proteins and lipids. Researchers have mainly used extracts, purified and biopolymers mixtures to produce films. Another alternative is the use of flours obtained from agricultural sources, which are natural complex mixtures of starch, protein and lipid. The objectives of this study were to develop new films made with triticale flour with the casting technique and evaluate the effect of time on the functional properties thereof. Colour, microstructure, mechanical, physicochemical and water vapour barrier properties were determined. Triticale flour films were aged up to 60 days at 52% relative humidity and 25 °C. The influence of storage time on functional properties was also studied. All films presented high (from 84.01 to 85.21) lightness values (L^*). Results showed that during storage the values of permeability of the films did not change significantly. Tensile strength, elastic modulus of Young and puncture force values increased and the percent of elongation at break decreased towards the last days of storage. Analysis of SEM images of films showed the appearance of small cracks at 60 days of storage. After 45 days of storage, triticale flour films maintained acceptable functional properties. In conclusion, films based on triticale flour showed properties that make them a substantial potential to be incorporated in food packaging applications.

Keywords: triticale flour film, storage, barrier properties, mechanical properties.

LISTADO DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

- %E: porcentaje de elongación en la ruptura
- %H: porcentaje de humedad
- $(\text{NH}_4)_3\text{BO}_3$: borato de amonio
- °C: grados centígrados
- a*: coordenada colorimétrica rojo-verde
- A: area transversal del material
- AACC: American Association of Cereal Chemistry
- ASTM: standard test method
- aw: actividad de agua
- b*: coordenada colorimétrica amarillo-azul
- C*: cromaticidad
- CMC: carboximetilcelulosa
- CO_2 : dióxido de carbono
- CuSO_4 : sulfato cúprico
- EM: módulo elástico de Young
- F: fuerza aplicada perpendicularmente al área
- g: gramos
- h: horas
- H: humedad
- H_2O : agua
- H_2O_2 : peróxido de hidrógeno

- H_2SO_4 : ácido sulfúrico
- H_3BO_3 : ácido bórico
- HCl : ácido clorhídrico
- HPC: hidroxipropilcelulosa
- HPMC: hidroxipropilmetilcelulosa
- HR: humedad relativa
- k: constante de velocidad
- L^* : luminosidad
- L: longitud del material
- M: peso de la muestra
- MC: metilcelulosa
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: nitrato de magnesio
- mm: milímetros
- Ms: peso de la muestra seca
- N: Newton
- Na_2SO_4 : sulfato de sodio
- NaCl : cloruro de sodio
- NaOH : hidróxido de sodio
- NH_3 : amoníaco
- No: número
- O_2 : oxígeno
- OH: oxidrilo

- PF: fuerza de punción
- PHA: polihidroxicanoatos
- PLA: ácido poliláctico
- s: segundos
- TS: fuerza máxima de ruptura
- US: Estados Unidos
- WI: blancura
- WVP: permeabilidad al vapor de agua
- WVTR: velocidad de transporte de vapor de agua
- YI: abundancia de color amarillo
- ΔE^* : diferencia de color total
- ΔL : cambio de longitud resultante de la aplicación de la fuerza F

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Transferencias que pueden ser controladas por barreras biodegradables o comestibles	9
Figura 2 Molécula de glicerol.....	22
Figura 3. Representación gráfica del espacio CIELAB.....	34
Figura 4. Diagrama de los ensayos mecánicos realizados. El film se pone entre las mordazas (1). La mordaza superior tracciona el film a una velocidad de 1.0 mm/s (2) hasta su ruptura (3).	37
Figura 5. El principio de la geometría semi-infinita.....	38
Figura 6. Película de harina de triticale	43
Figura 7. Micrografías del microscopio electrónico de barrido Sigma FE-SEM (Facultad de Matemáticas, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina) de las películas de harina de triticale: superficie de película sin envejecer (estado inicial) (a) y superficie de la película de 60 días de almacenamiento (b). Sección transversal de película sin envejecer (c) y sección transversal de película envejecida de 60 días (d).	50

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Composición química del grano de triticale en base seca (Macario-Becerril, 1998).....	28
Tabla 2. Composición de la harina de triticale	42
Tabla 3. Contenido de humedad y permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas de harina de triticale a diferentes tiempos de almacenamiento.	44
Tabla 4. Valores de las propiedades mecánicas (fuerza máxima de ruptura (TS), módulo elástico de Young (EM), porcentaje de elongación en la ruptura (%E) y fuerza de punción) de las películas de harina de triticale	46
Tabla 5. Valores de los coeficientes a, b, c y R^2 para las ecuaciones (8)-(10) de las películas de harina de triticale	47
Tabla 6. Valores de color (L^* , a^* , b^* , WI, YI, C^* , h^* and ΔE) de las películas de harina de triticale a diferente tiempo de almacenamiento.	49
Tabla 1. Valores de fuerza máxima de ruptura (TS), porcentaje de elongación en la ruptura (%E), módulo elástico de Young (EM), fuerza de punción y permeabilidad al vapor de agua (WVP) de películas de harina de triticale y de películas de harinas varias.....	53

Estudio del efecto del tiempo de almacenamiento sobre las propiedades de películas de harina de triticale

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales que componen los envases alimentarios se encuentran destinados a preservar la calidad alimentaria durante el almacenamiento y la distribución, y a su vez también, protegerlos del deterioro, del daño y de la contaminación externa (Borneo *et al.*, 2016).

La demanda de los consumidores de productos alimenticios atractivos, frescos, nutritivos, seguros y convenientemente envasados, junto con la necesidad de minimizar el impacto ambiental ha llevado al estudio y desarrollo de películas y recubrimientos biodegradables y comestibles aptos para el empaquetado. Para ello es importante determinar la adecuada combinación de las necesidades del alimento y de las propiedades del material de envasado para lograr los óptimos resultados de calidad. La necesidad de transporte y distribución de los productos desde las plantas de producción y procesado hasta los puntos de venta, prolonga los períodos de almacenamiento.

Hoy en día, ha surgido el interés por la investigación de fuentes naturales para la elaboración de películas biodegradables debido a que los materiales actuales utilizados en los envases son en su mayoría no degradables. Estos estudios principalmente se han focalizado en el desarrollo de películas que ejerzan las principales características deseadas de los materiales sintéticos convencionales, como alta fuerza mecánica, suavidad, luminosidad, resistencia al agua, etcétera (Xiong *et al.*, 2007; Arthan *et al.*, 2009; Escobar *et al.*, 2011; Kerch *et al.*, 2011; Oliete *et al.*, 2010; Aguirre *et al.*, 2011; Andrade-Mahecha *et al.*, 2012; Borneo *et al.*, 2016; etc.).

Los biopolímeros son la alternativa con mayor potencial a los plásticos, que ha sido estudiada extensamente, y que incluyen a polisacáridos, proteínas y lípidos. Los investigadores han utilizado principalmente extractos, purificados y mezclas de biopolímeros para producir películas (Arthan *et al.*, 2009; Xiong *et al.*, 2007; Park *et al.*, 2001).

Otra alternativa es el uso de harinas obtenidas de fuentes agrícolas, las cuales son mezclas complejas naturales de almidón, proteína y lípidos. Se han desarrollado películas biodegradables de harina de achira (*Canna indica* L.) la cual es una planta cultivada ampliamente en Latino América y Asia, y ha sido utilizada comercialmente para la extracción del almidón (Andrade-Mahecha *et al.*, 2012), de harina de amaranto (Tapia-Blácido *et al.*, 2005), de harina de arroz (Dias *et al.*, 2010) , de harina de plátanos (Pelissari, *et al.*, 2013) y de harina de maíz (Valderrama-Solano *et al.*, 2014) y de harina de triticale (Mali *et al.*, 2006; Aguirre *et al.*, 2013a, Aguirre *et al.*, 2013b)

El usar una mezcla natural de polisacáridos, proteínas y lípidos, obtenida de fuentes agrícolas, como las harinas, tiene la ventaja de contener estos componentes en su medio ambiental original, sin necesidad de aislarlos y después mezclarlos, lo cual podría proporcionar un nuevo material para la elaboración de películas comestibles o recubrimientos, así como para empaque de alimentos. Adicionalmente, la separación de los componentes implica costos de producción, que produce un incremento en los precios de las películas. Se ha reportado que el uso de las harinas permite obtener películas con buenas propiedades mecánicas y de barrera, ya que las interacciones que se dan entre las diferentes macromoléculas dan una matriz que mejora estas características en las películas (Rodríguez-Marín *et al.*, 2013).

Puede considerarse a la harina de triticale (x *Triticosecale* Wittmack) como una mezcla de este tipo natural y consecuentemente una materia prima adecuada para la preparación de películas comestibles o biodegradables. Además de su ventaja en términos de sustentabilidad, existe interés en el uso de la harina de triticale para producir nuevos materiales biodegradables para agregar valor a este cultivo tradicional (Bartolozzo *et al.*, 2016). Un importante criterio que hace al triticale adecuado para ser estudiado en términos de su capacidad para elaborar películas, es que su producción para este uso provoca menos cuestionamientos éticos que el uso de cereales como el trigo.

A diferencia de los films sintéticos, la inestabilidad intrínseca de los biopolímeros formadores de películas puede hacer que sus propiedades varíen con el tiempo. Estas variaciones pueden afectar a la funcionalidad de las películas; en este contexto los objetivos de la presente investigación fueron:

OBJETIVOS

General

Evaluar el efecto del tiempo sobre las propiedades funcionales de películas elaboradas con harina de triticale.

Específicos

- Caracterizar física y químicamente la harina de triticale.
- Determinar las propiedades mecánicas, fisicoquímicas, de barrera al vapor de agua, color y microestructura de películas elaboradas con harina de triticale (x *Triticosecale Wittmack*).
- Evaluar el efecto del tiempo sobre las propiedades funcionales de películas elaboradas con harina de triticale.
- Comparar las propiedades funcionales de las películas de harina de triticale con las de películas elaboradas con otras harinas.

METODOLOGÍA

Las películas se prepararon según la técnica de evaporación del solvente. Se determinó: contenido de humedad, solubilidad en agua y permeabilidad al vapor de agua. Las propiedades mecánicas de las películas (resistencia máxima a la ruptura, porcentaje de elongación en la ruptura, módulo elástico de Young y fuerza de punción) se midieron con un texturómetro TA.XT2i-Stable Micro System. La determinación del color de las películas se realizó con espectrofotómetro de reflectancia Minolta 508d. La microestructura de las películas se caracterizó con un microscopio electrónico de barrido. Se evaluó el efecto del tiempo de almacenamiento (hasta 60 días) sobre sus propiedades funcionales.

HIPÓTESIS DE TRABAJO

- Las películas de harina de triticale poseen propiedades funcionales aceptables que las hace factibles de ser utilizadas como constituyentes de envases alimentarios.

- Existe poca variación en las propiedades funcionales de las películas de harina de triticale durante el período de almacenamiento (efecto del tiempo).

- Las películas de harina de triticale poseen propiedades funcionales comparables a las de otras películas elaboradas con harinas de especies diferentes.

1.1. Envases alimentarios

El envasado es una etapa muy importante en el procesado de alimentos, ya que la elección del material correcto es fundamental para contribuir a la preservación de la calidad del producto. El envase debe protegerlo de posibles daños microbiológicos y de cambios en sus atributos sensoriales; también funciona como contenedor y es un elemento de marketing dado que en éste se resaltan atributos del producto y se brinda información al consumidor (Parzanese, 2011).

De acuerdo con Yam *et al.* (2005) las funciones primordiales de un envase se pueden clasificar en cuatro categorías:

1. Protección contra el mal manejo, factores ambientales y contaminación física o microbiana.
2. Presentar o informar al consumidor sobre el estado del alimento.
3. Conveniencia de acuerdo a las necesidades de la empresa productora y del consumidor.
4. Contención con la finalidad de controlar las características fisicoquímicas del alimento.

Los residuos plásticos se han convertido en un problema serio debido a su bajo peso en relación al volumen y a su inalterabilidad. Hoy en día la incineración es una práctica común para deshacerse de las poliolefinas, que conduce desafortunadamente a una gran emisión de CO₂ (Kerch *et al.*, 2011).

En la industria alimentaria los envases se han elaborado fundamentalmente a partir de polímeros sintéticos. Sin embargo, en los últimos 50 años se ha cuestionado ampliamente su uso, ya que la degradación de estas películas plásticas se lleva a cabo después de varios cientos de años y el proceso de reciclado es limitado, por lo que son consideradas como una fuente de contaminación para el medio ambiente (Magaña-Alemán, 2007).

El crecimiento de la producción sustentable ha generado que los materiales con los que se fabrican envases de alimentos tengan el menor impacto ambiental posible. Es así como surgen los materiales biodegradables, una alternativa válida a la utilización de los plásticos tradicionales derivados del petróleo (recurso natural no renovable), que requieren de unos doscientos años aproximadamente para ser asimilados por la naturaleza (Parzanese, 2011). Estos materiales biodegradables tienen el potencial de reducir la contaminación ambiental principalmente disminuyendo la generación de residuos sólidos y por lo tanto la necesidad de incineración (Kerch *et al.*, 2011).

Los biomateriales son productos destinados a diferentes aplicaciones y por lo tanto con diferentes propiedades y son una alternativa viable en ámbitos como la conservación de alimentos, la agricultura, el embalaje y las aplicaciones médicas.

Los sistemas actuales de comercialización y distribución de productos alimentarios requieren de una adecuada selección de materiales de envases y sistemas de envasado apropiados para cada tipo de producto. Para lograr este objetivo se requiere del conocimiento de las necesidades de protección de los productos a envasar, teniendo en cuenta los principales mecanismos de deterioro causantes de la pérdida de calidad y de la disminución de la vida útil del producto (Ribotta & Tadini, 2009).

1.1.1. Películas biodegradables

Existe un creciente interés en la utilización de polímeros biodegradables para su aplicación en el campo de películas para envasado de alimentos, no solo debido a la preocupación por el medio ambiente, sino también a la demanda de los consumidores por productos alimenticios de mayor calidad (Aguirre *et al.*, 2011).

Para elaborar estas películas los investigadores han empleado, por ejemplo, biopolímeros comerciales y lípidos que luego fueron mezclados durante el proceso de manufactura. Sin embargo los resultados no siempre han sido favorables principalmente por la incompatibilidad termodinámica de los biopolímeros que también puede ocasionar la separación de fases. Con el empleo de mezclas naturales de almidón, proteína, lípidos y fibra, las cuales pueden ser obtenidas en forma de harina de materias primas de origen vegetal como cereales o legumbres, se ha solucionado este problema (Andrade-Mahecha *et al.*, 2012).

A pesar de que las películas biodegradables y o comestibles no pretenden sustituir totalmente a las películas sintéticas para envasado, sí tienen el potencial para hacerlo con los envases convencionales en algunas aplicaciones particulares (Aguirre *et al.*, 2011).

Las películas poliméricas biodegradables se elaboran con sustancias de origen natural, de composición heterogénea, de tal manera que en un proceso de compostaje se transforman en compuestos de menor complejidad, es decir, sufren depolimerización. Más adelante continúan su proceso de degradación hasta llegar a sus componentes más elementales, esto es, sufren mineralización (conversión a CO₂, H₂O, sales minerales).

1.1.1.1. Definición y características

Una película comestible y biodegradable se define como una capa fina de material comestible y biodegradable que puede ser formada sobre un alimento como una cobertura o preformada como una película, y que puede colocarse entre los componentes de un alimento o ser un envoltorio para éste. Sus propiedades le permiten

controlar la migración de humedad, oxígeno, dióxido de carbono, aromas y lípidos, incluir en el sistema ingredientes alimentarios (por ejemplo: antioxidante, antimicrobiano y sabores), y/o mejorar la integridad mecánica y de manipulación del alimento (Escobar *et al.*, 2011 Bartolozzo, 2015). Cuando la capa ha sido formada previamente a su aplicación sobre el alimento hablamos de film o película, sin embargo, cuando se forma directamente sobre el alimento, se trata de un recubrimiento (Quintero *et al.*, 2010).

Las películas son matrices preformadas, cuyo espesor es siempre mayor al de los recubrimientos. Sin embargo, muchas veces los términos recubrimientos comestibles y películas comestibles se utilizan indistintamente para referirse a la aplicación de matrices sobre las superficies de los alimentos, con el fin de servir de empaque y de preservar su calidad. Ambos funcionan de igual manera como barrera frente a las distintas sustancias que interactúan con el alimento (O₂, CO₂, vapor de agua, lípidos, sales, minerales, etc.) durante su almacenamiento y comercialización. Es por esto que la característica más importante e innovadora de las películas es su capacidad de servir al mismo tiempo de empaque y de tratamiento para la conservación del alimento (Parzanese, 2011).

Debido a que son considerados aditivos alimenticios y que es necesario que posean determinadas propiedades de barrera para la preservación de los productos, los recubrimientos y películas comestibles deben presentar las siguientes características:

1. Poseer propiedades nutricionales y organolépticas que sean compatibles con el alimento a recubrir.
2. Presentar propiedades mecánicas adecuadas para evitar pérdidas por roturas o quiebre del material.
3. Ser estables frente a las distintas condiciones de almacenamiento.
4. Poder adherirse fácilmente a la superficie de los alimentos a tratar.
5. Responder a la reglamentación vigente (aditivos alimentarios).
6. Requerir de tecnologías sencillas y de bajo costo para su fabricación y posterior aplicación (Parzanese, 2011).

La eficiencia funcional de las películas y cubiertas comestibles dependerá de la naturaleza de sus componentes, la composición de la película y su estructura. La selección de la sustancia formadora de la película estará en función del objetivo, de la naturaleza del producto donde se aplicará y del método de aplicación (Ribotta & Tadini, 2009).

Las películas pueden mejorar las propiedades organolépticas de los alimentos envasados siempre que contengan diversos componentes (aromatizantes, colorantes, edulcorantes, etc.). Asimismo, pueden ser utilizadas para el envasado individual de pequeñas porciones de alimentos, en particular de productos que actualmente no están empaquetados individualmente, por razones prácticas, tales como peras, porotos, nueces y fresas (Bourtoom, 2008). También se pueden aplicar en el interior de los alimentos heterogéneos, en las interfaces entre diferentes capas de componentes. Los envases pueden ser adaptados para evitar el deterioro por la humedad entre los componentes y la migración de solutos en alimentos como pizzas, tartas y dulces (Bourtoom, 2008).

1.1.1.2. Usos de películas y recubrimientos

Actualmente el uso de películas biodegradables o comestibles se ha extendido a muchos alimentos: productos cárnicos, pescados y carne aviar, tanto frescos como congelados, frutas y hortalizas enteras o en trozos, quesos, platos preparados entre otros. Esto se debe al desarrollo de formulaciones innovadoras respecto a los biopolímeros utilizados para su composición. Según el tipo de biopolímeros (proteínas, polisacáridos, lípidos) que contenga la película comestible o el recubrimiento, sus características y funciones serán diferentes, ya que están ligadas a la composición química y estructural del mencionado biopolímero. Dichas funciones están asociadas a la preservación de la calidad de los alimentos sobre los cuales se aplica y consisten principalmente en servir como barrera en transferencia de distintas sustancias, desde el alimento hacia el exterior y viceversa (Parzanese, 2011).

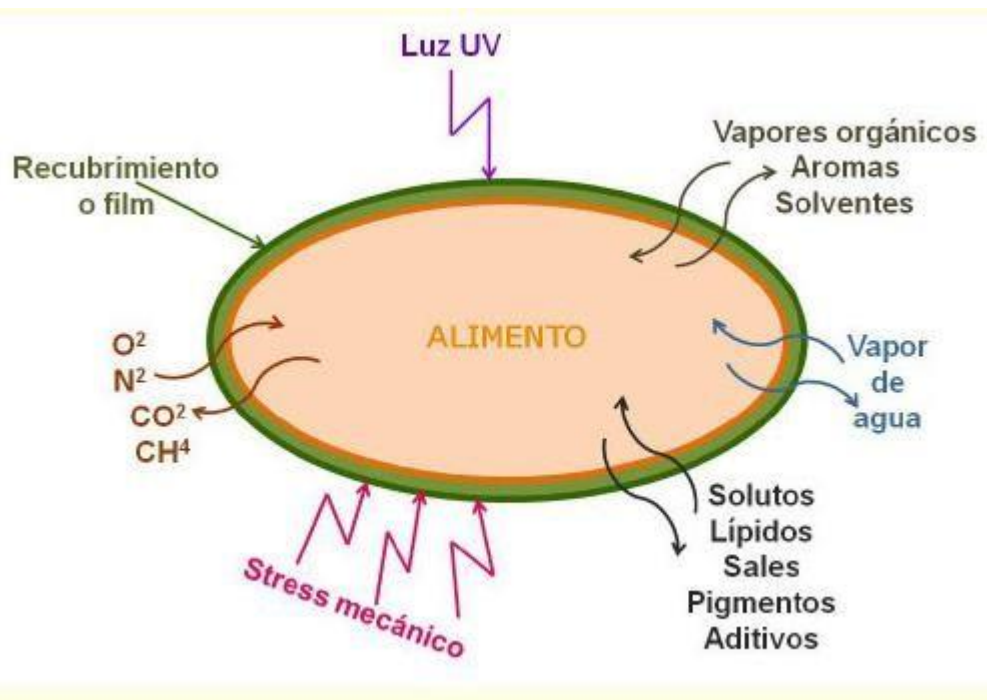


Figura 1. Transferencias que pueden ser controladas por barreras biodegradables o comestibles.

Carnes y pescados

En la industria cárnica y pesquera la aplicación de películas y recubrimientos comestibles se desarrolla con el fin de controlar o reducir la pérdida de humedad de los productos y como soporte para la adición de agentes antimicrobianos u otro tipo de aditivos. Los beneficios que brindan estos tratamientos en carnes y pescados son los siguientes:

- Inhibir el crecimiento de bacterias patógenas que producen el deterioro.
- Ayudar a controlar la humedad del alimento, evitando pérdidas de textura, sabor, cambio de color y peso del producto.
- Mejorar la presentación o aspecto del producto.
- Evitar o disminuir la oxidación de los lípidos y la mioglobina.
- Mantener la humedad y disminuir la absorción de aceite o grasa durante la fritura de los productos cárnicos.

Es importante destacar que muchos de los biopolímeros utilizados como materia prima en la elaboración de películas o recubrimientos comestibles para productos cárnicos o pescados son derivados de estas industrias. Por ejemplo la queratina se extrae de las plumas de las aves de corral, la gelatina deriva del colágeno procedente del tejido conectivo animal, entre otros (Parzanese, 2011).

Frutas y hortalizas

En los últimos años se presentaron en el mercado múltiples tipos de recubrimientos y películas comestibles destinados a la conservación de frutas y hortalizas trozadas o enteras, las cuales son resultado de las numerosas investigaciones desarrolladas sobre el tema. Por ejemplo en mango (Chien *et al.*, 2007), en frutillas y en frambuesas (Han *et al.*, 2004), se aplicaron recubrimientos formulados con quitosano para reducir la pérdida de peso y el deterioro de los caracteres sensoriales, y también inhibir el crecimiento de microorganismos. También en peras se utilizaron recubrimientos de carboximetilcelulosa, aceite de soja y oleato sódico con el objetivo de prolongar el tiempo de almacenamiento y vida útil (Toğrul *et al.*, 2003b). Los biopolímeros más utilizados en este tipo de films son ceras, derivados de la celulosa, almidón, gomas, alginatos, quitosano y proteínas. Con ellos más la adición de plastificantes y otros aditivos específicos se formulan los distintos tipos de recubrimientos adecuándose a las características que presentan la fruta u hortaliza a tratar. Es necesario que estos recubrimientos exhiban óptimas propiedades de barrera tanto a gases (O₂ y CO₂) como al vapor de agua, debido a que las pérdidas en la calidad de estos productos se vinculan principalmente a procesos metabólicos de respiración y transpiración (Parzanese, 2011).

Quesos

Los recubrimientos comestibles para quesos se aplican con el fin de evitar aquellos problemas que se presentan durante el tiempo de almacenamiento. Por ejemplo, se comprobó que recubrimientos comestibles formulados a partir de almidón, glicerol, sorbato de potasio y ajo en polvo inhiben el crecimiento de hongos sobre la superficie a la vez que disminuyen la pérdida de peso de los quesos. De esta manera se logra aumentar el tiempo de vida útil de estos productos (Parzanese, 2011).

Ramos *et al.* (2012) evaluaron la eficacia de recubrimientos comestibles antimicrobianos para envolver quesos, preparados a partir de proteína de suero de leche, glicerol, goma guar, aceite de girasol y Tween 20, como matriz base, junto con varias combinaciones de ácido láctico y compuestos antimicrobianos; y concluyeron que el recubrimiento era efectivo para reducir la pérdida de agua, dureza y cambio de color, como así también inhibir el crecimiento de microorganismos patógenos o contaminantes.

Panificados

Los recubrimientos emulsionados son eficientes para prolongar la vida útil de productos de panificación de bajo contenido de humedad y para los productos extruidos, tales como biscuits y cereales para desayuno, entre otros, ya que contribuyen a evitar la pérdida de crujibilidad por efecto de la absorción de agua durante el almacenamiento. Específicamente, este tipo de recubrimiento controla la transferencia de agua, con lo que se mantiene e incluso mejora la calidad del producto en el que se aplica (Ribotta & Tadini, 2009).

Un ejemplo de una película basada en polisacáridos (pectina) para prolongar la vida útil del pan retardando la retrogradación del almidón es el reportado por Baeva *et al.*, (2005), quienes seleccionaron a la pectina por retener fuertemente la humedad, ser fácilmente plastificable y porque puede absorber grupos lipoides ya que posee grupos hidrofóbicos en su composición. La aplicación fue realizada en pastel tipo esponja, y encontraron que se mantuvo la microestructura de la miga sin cambios aparentes después de 6 días de haber sido elaborado. Al cuantificar los cambios en los estados del

agua ligada (ligeramente y fuertemente ligada), se encontró que la película sólo permitía pequeños cambios (reducción de 4,5%), en relación con un control sin recubrimiento (reducción de 16%), y que la cantidad de agua fuertemente ligada en la miga del pastel con pectina fue 1,5 veces mayor que para el control. El recubrimiento con pectina también tuvo efecto en las propiedades mecánicas de la miga, al favorecer las características de la frescura del producto.

Una mezcla de polisacáridos (almidón y metilcelulosa) y aceite de soya fue utilizada para producir un recubrimiento emulsionado para galletas cracker y cereales de desayuno, aplicándola por sprayado. Ello fue suficiente para prolongar la vida útil de esos productos, incluso a humedades relativas de almacenamiento de 85% (Bravin *et al.*, 2006; Ribotta & Tadini, 2009).

En otro estudio reportado por Bartolozzo *et al.* (2016) se desarrollaron películas comestibles de cobertura a partir de harina de triticale, aptas para el recubrimiento de productos de panificación tipo *muffins*, y se analizó su efecto durante el almacenado (7 días) en comparación con *muffins* que no fueron recubiertos. Todos los *muffins* se prepararon con la misma formulación, sin conservantes. La aplicación del recubrimiento se realizó por la técnica de “sprayado”. Se efectuaron las siguientes determinaciones: peso, volumen, peso específico, altura, color y textura; también se realizó un análisis de imágenes y análisis sensorial. Los resultados indicaron que el recubrimiento con películas en base a harina de triticale es una opción válida para aumentar la estabilidad de los *muffins* durante su vida en anaquel.

1.1.1.3. Materiales formadores de películas y recubrimientos comestibles

La eficiencia funcional de las películas y cubiertas comestibles dependerá de la naturaleza de sus componentes, la composición de la película y su estructura. La selección de la sustancia formadora de la película estará en función del objetivo, de la naturaleza del producto donde se aplicará y del método de aplicación (Ribotta & Tadini, 2009).

Las películas comestibles y los recubrimientos comestibles se han clasificado en base al material estructural, de modo que se habla de película y recubrimientos basados en proteínas, lípidos, carbohidratos o compuestas. Un *film* compuesto consiste en lípidos e hidrocoloides combinados para formar una bicapa o un conglomerado. En estudios recientes las tecnologías de películas comestibles y biodegradables contemplan la producción mediante la combinación de diversos polisacáridos, proteínas y lípidos, con la tarea de aprovechar las propiedades de cada compuesto y la sinergia entre los componentes implementados, ya que las propiedades mecánicas y de barrera dependen de los compuestos que integran la matriz polimérica y de su compatibilidad (Quintero *et al.*, 2010).

Los biopolímeros naturales provienen de cuatro grandes fuentes: origen animal (colágeno/gelatina), origen marino (quitina/quitosano), origen agrícola (lípidos y grasas e hidrocoloides: proteínas y polisacáridos) y origen microbiano (ácido poliláctico (PLA) y polihidroxialcanoatos (PHA) (Villada, 2007).

Los componentes utilizados para la preparación de películas comestibles pueden ser clasificados en tres categorías: hidrocoloides (tales como proteínas, polisacáridos y alginatos), lípidos (tales como ácidos grasos, acilglicerol, ceras) y compuestos (Donhowe & Fenemma, 1993). Todos ellos son agentes biopoliméricos capaces de formar una matriz estructural con cierta resistencia mecánica. No obstante, en algunos casos, especialmente cuando se usan las proteínas, se requiere del empleo de aditivos como plastificantes para mejorar la resistencia y la elasticidad (Aguirre *et al.*, 2013a); en otros, se requiere de agentes tensoactivos, para incrementar la distribución de glóbulos hidrófobos dentro de una película compuesta de tipo emulsionada (Ribotta & Tadini, 2009).

A continuación se describen los componentes utilizados en la preparación de las películas y recubrimientos comestibles:

- ***HIDROCOLOIDES***

Son polímeros hidrófilos (contienen grupos oxhidrilos) de origen vegetal, animal o microbiano. Durante los últimos años se expandió el desarrollo de películas

biodegradables utilizando hidrocoloides como materia prima, porque presentan excelentes propiedades mecánicas así como de barrera frente al O₂, CO₂ y lípidos (Bourtoom, 2008; Saavedra *et al.*, 2010; Rodríguez-Marín *et al.*, 2013). La desventaja es que por ser hidrofílicos permiten el transporte de humedad. Debido a que se denominan hidrocoloides a aquellas sustancias solubles o dispersables en agua, este término se aplica generalmente a sustancias compuestas por polisacáridos, aunque también algunas proteínas reciben esta clasificación (Parzanese, 2011)

A. *POLISACÁRIDOS*

Muchos son los polisacáridos que se han utilizado por su capacidad de formar películas, esa amplia variedad de compuestos da películas con diversas propiedades y comportamientos.

- Almidones

El almidón, de diversos orígenes (maíz, arroz, papa, yuca, tapioca), es uno de los más utilizados (Velasco *et al.*, 2012; Enríquez *et al.*, 2012; Saavedra *et al.*, 2010; Sousa *et al.*, 2013; Gutiérrez *et al.*, 2015). Está compuesto por amilosa (glucano lineal) y amilopectina (polímero ramificado), y la proporción entre ambos polímeros depende de su fuente de obtención. Forma un gel espeso translúcido después de la gelatinización, condición necesaria para formar la película, y la concentración requerida es baja (alrededor del 3%). Los almidones han sido utilizados para producir películas biodegradables para reemplazar parcialmente o completamente a los polímeros plásticos debido a su bajo costo y a su capacidad de renovación (Bourtoom, 2008), ya que sus fuentes son abundantes (maíz, trigo, papa, arroz, etc.) (Parzanese, 2011), y poseen buenas propiedades mecánicas (Bourtoom, 2008).

Las películas formadas de almidón son descritas como isotrópicas, inodoras, insípidas, incoloras, no tóxicas y biodegradables, y si el almidón es de tapioca (Velasco *et al.*, 2012), se incluyen propiedades como alta transparencia, alta resistencia a la acidez y menor costo en relación con los otros almidones utilizados tradicionalmente. Una de las limitantes más importantes para el uso del almidón es su hidrofobicidad, no

obstante sus películas ofrecen una buena barrera al oxígeno y al dióxido de carbono (Ribotta & Tadini, 2009).

- Alginatos

Se obtienen de diferentes especies de algas, principalmente de *Macrocystis pyrifera*. Presentan la propiedad de formar geles cuando se le adicionan iones calcio (Ca^{2+}).

Sus aplicaciones son variadas ya que poseen buenas propiedades de barrera frente al O_2 y lípidos, una de las más destacadas es en productos cárnicos frescos o congelados para evitar su deshidratación superficial. Además se lo utiliza en recubrimientos de partículas de café liofilizadas (Parzanese, 2011; Avendaño-Romero *et al.*, 2013; Reyes-Avalos *et al.*, 2016).

- Carragenanos

Se extraen de algas rojas como las especies *Chondrus* y *Gigarina*. Al igual que los alginatos requieren de la adición de sales de calcio para la formación de geles. Son ampliamente utilizados en la industria alimentaria y ambos, la carragenina y el alginato, poseen buenas características para formar películas y pueden mejorar las propiedades mecánicas de las películas de proteína, en presencia de glicerol como plastificante, reduciendo su rigidez y mejorando su elongación, aunque favorecen la permeabilidad al vapor de agua. Como resultado se obtienen películas transparentes, incoloras y de sabor ligeramente salado. Estas se aplican principalmente para retardar la pérdida de humedad de algunos frutos (Parzanese, 2011).

- Pectinas

La pectina, polisacárido extraído de las cáscaras de cítricos y de manzana, también es un material con capacidad de formar películas, que son menos rígidas que las del almidón y de menor resistencia a la tensión (Amier *et al.*, 2012; López-Díaz *et al.*, 2015). Debido a que son altamente permeables al agua su uso se limita a mejorar el aspecto de algunos productos como frutas secas.

- Quitina y quitosano

La quitina es el polisacárido más abundante en la naturaleza después de la celulosa. Las principales fuentes de este biopolímero son el exoesqueleto de muchos crustáceos, las alas de algunos insectos, paredes celulares de hongos, algas, y otros (Bourtoom, 2008; Martínez-Camacho *et al.*, 2010). Se trata principalmente de poli(beta-(1-4)-2-acetamida-D-glucosa), que es estructuralmente idéntica a la celulosa excepto que el hidroxilo secundario en el segundo átomo de carbono de la unidad de repetición de hexosa se sustituye por un grupo acetamida (Bourtoom, 2008).

En cuanto a su producción industrial, se basa mayormente en el tratamiento de caparzones de crustáceos como camarones, langostas y cangrejos los cuales son obtenidos fácilmente como desechos de las plantas procesadoras de estas especies (Parzanese, 2011). Además, la quitina constituye la fuente industrial de quitosano ya que mediante un proceso de desacetilación química o enzimática (eliminación del 50% aproximadamente de sus grupos acetilos) ésta se convierte en quitosano, pudiendo obtenerse a gran escala (Bourtoom, 2008).

En los últimos años el quitosano se convirtió en el aditivo de alimentos de origen biológico preferido, debido a sus propiedades antimicrobianas y antifúngicas, a su abundancia en la naturaleza y a su capacidad para formar películas (Araya *et al.*, 2010; Huertaa *et al.*, 2012; Mármol *et al.*, 2013). Éstas se distinguen de las obtenidas a partir de otros polisacáridos por ser transparentes, de buenas propiedades mecánicas y de barrera frente al O₂ (Aider, 2010).

Las películas comestibles a base de quitosano son aplicadas en muchos productos, ya que pueden modificar el ambiente interno, lo que retrasa la maduración y disminuye la tasa de transpiración en frutas y verduras como frutillas, pimientos, pepinos, manzanas, peras, duraznos y ciruelas con el objetivo de preservar su calidad y actuar como agente antimicrobiano (González-Aguilar *et al.*, 2005; Bourtoom, 2008; Aider, 2010; Ramos-García *et al.*, 2010; Gallo, 2016).

- Celulosa y derivados

La celulosa se compone de la repetición de unidades de D-glucosa unidas a través de enlaces glicósídicos β 1-4. En su estado nativo, los grupos hidroximetilo de la

glucosa se encuentran alternativamente por debajo y por encima del plano de la cadena principal del polímero. Esto se traduce en el embalaje muy apretado de cadenas de polímero y una estructura altamente cristalina que resiste la solvatación en medios acuosos. La solubilidad en agua se puede aumentar mediante el tratamiento de la celulosa con álcalis, seguida de la reacción con ácido cloroacético, cloruro de metilo u óxido de propileno para producir carboximetilcelulosa (CMC), metilcelulosa (MC), hidroxipropilmetilcelulosa, (HPMC) o hidroxipropilcelulosa (HPC) (Bourtoom, 2008).

Los derivados de celulosa son buenos formadores de películas flexibles, resistentes y transparentes y a pesar de ser materiales hidrofílicos, el tipo de sustituyente tiene efecto en la permeabilidad al vapor de agua; así, la metilcelulosa presenta la menor permeabilidad en relación con otros derivados. La hidroxipropil celulosa es utilizada para retardar la absorción de humedad y el desarrollo de rancidez oxidativa. Estos derivados de celulosa generalmente se utilizan combinados con otros polisacáridos o con lípidos o bien con proteínas (Ribotta & Tadini, 2009).

La celulosa de éter aniónico y la carboximetilcelulosa (CMC), se solubilizan en agua siendo compatibles con otro tipo de biomoléculas, mejorando las propiedades mecánicas y de barrera en las películas elaboradas. La CMC es una película capaz de absorber el aceite recogido en los alimentos sometidos a proceso de fritura profunda (García *et al.*, 2004; Villada, *et al.*, 2007). Películas elaboradas de bagazo de yuca, CMC y residuos de papel Kraft han mostrado una alta resistencia, importante propiedad para la fabricación de panales de huevo, empaques para frutas y verduras (Matsui, *et al.*, 2004, Villada *et al.*, 2007).

B. PROTEÍNAS

Diversos tipos de proteínas han sido estudiados para la formación de películas y recubrimientos comestibles. Entre ellos se encuentran las proteínas de soya (Cho *et al.*, 2007; Denavi *et al.*, 2009; Zeng *et al.*, 2013; Mohseni *et al.*, 2014), cuyas películas son flexibles suaves y claras (Guilbert, 1986). También se han estudiado películas de zeína (obtenida del maíz) (Guo *et al.*, 2012; Marzo *et al.*, 2012), de proteínas lácteas (Quinn *et al.*, 2003; Oh *et al.*, 2004; Rodríguez, *et al.*, 2009; Ramos *et al.*, 2012; Bahram *et al.*, 2013; Mohseni *et al.*, 2014), de gluten de trigo (Hernández-Muñoz *et al.*, 2003;

Montalvo *et al.*, 2012), y de colágeno (Arvanitoyannis *et al.*, 1997; Sobral *et al.*, 2001; Chambi *et al.*, 2006; Montalvo *et al.*, 2012; Pei *et al.*, 2013). Las proteínas triticales, también han sido utilizadas ampliamente para obtener películas biodegradables (Aguirre *et al.*, 2011; Aguirre *et al.*, 2013a; Aguirre *et al.*, 2013b).

En general, las películas de origen proteico son una barrera pobre frente a la humedad (Pérez-Gago *et al.*, 2005; Montalvo *et al.*, 2012) pero son muy atractivas debido a sus propiedades de barrera contra aceites o grasas y compuestos volátiles, y su ventaja de permeabilidad a gases (Gontard *et al.*, 1992; Han *et al.*, 2007; Montalvo *et al.*, 2012). La incorporación y liberación de sustancias activas en estas películas es posible, pero esto depende tanto del tipo de proteína, así como de la estructura molecular del compuesto activo (Sivarooban *et al.*, 2008).

- Proteínas de Triticale

.Las proteínas de origen agrícola son una fuente prometedora y sustentable de material biodegradable. Entre éstas se puede mencionar a las proteínas obtenidas a partir de la harina de triticales, las cuales presentan una adecuada capacidad de formación de película, con propiedades comparables a otros films comestibles elaborados a partir de diferentes materiales (Aguirre *et al.*, 2011; Aguirre *et al.*, 2013a). Las películas son flexibles, homogéneas y de pálido color amarillento. Los valores de permeabilidad al vapor de agua de las películas de proteínas de triticales son de 2 a 3 veces órdenes de magnitud mayores que los polímeros sintéticos típicos de empaque pero están en el mismo rango que los valores de permeabilidad de películas comestibles elaboradas en base a proteínas. El agregado de aceite esencial de orégano a las películas de proteínas de triticales produce que la matriz de los films sea menos densa, lo que facilita el movimiento de las cadenas poliméricas de proteínas, mejora la flexibilidad de los films y produce películas menos rígidas, el comportamiento típico de pequeñas moléculas que causan plastificación en un biopolímero (Aguirre *et al.*, 2013b).

- Caseína

Los caseinatos son buenos formadores de películas emulsionadas por su naturaleza anfifílica, su estructura desordenada y su capacidad para formar puentes de

hidrógeno. Las películas de caseinato presentan características favorables para uso en alimentos como transparencia y flexibilidad (Parzanese, 2011).

- Proteínas del suero lácteo

El suero lácteo es un subproducto que se obtiene de la elaboración del queso y sus principales proteínas, la β -lactoglobulina y la α -lactoalbúmina al ser desnaturalizadas por el calor producen películas transparentes, insípidas y flexibles. Éstas son excelentes barreras al O₂, aunque resultan ser muy frágiles. Como solución a este inconveniente se detectó que sus propiedades mecánicas mejoran considerablemente mediante la adición de un agente plastificante, como el glicerol (Rodríguez *et al.*, 2009; Márquez *et al.*, 2011; Ramos *et al.*, 2012).

Dentro de sus aplicaciones se puede nombrar su uso como cobertura en productos sensibles al oxígeno, como nueces y maníes, para evitar su oxidación y prolongar su vida útil (Maté & Krochta, 1996), formación de recubrimientos comestibles anti-moho para quesos, envases destinados a la leche en polvo y otros productos deshidratados, en coberturas empleadas en derivados cárnicos (Parzanese, 2011) y en frutas frescas cortadas como manzanas (Mohseni *et al.*, 2014).

- Colágeno

Las películas de colágeno también son usadas tradicionalmente en la preparación de envolturas comestibles. El colágeno es el mayor constituyente de la piel, tendones y tejidos conectivos, y se encuentra extensamente distribuido en las proteínas fibrosas de los animales. La gelatina resulta de una hidrólisis parcial del colágeno, produce una película flexible y gruesa y las propiedades mecánicas mejoran cuando se utiliza cloruro de sodio (NaCl) en concentraciones bajas (Villada *et al.*, 2007).

Las películas comestibles obtenidas a partir de esta proteína se aplican desde hace tiempo en productos y derivados cárnicos, principalmente como recubrimiento de salchichas y otros embutidos. Los beneficios que presentan este tipo de recubrimiento son evitar la pérdida de humedad y dar un aspecto uniforme al producto mejorando sus propiedades estructurales (Parzanese, 2011; Romero-Bonivento *et al.*, 2011; Nuñez-Solis, 2014; Guzmán *et al.*, 2015).

- Zeína

Es una prolamina y la principal proteína de reserva del maíz. Se caracteriza por ser un material relativamente hidrofóbico y termoplástico por lo cual forman películas fuertes, con brillo, resistentes al ataque microbiano, insolubles en agua; con propiedades antioxidantes y capacidad de adhesión (Peris-Jiménez, 2014; Peña-Serna, 2015).

- **LÍPIDOS**

Los lípidos se caracterizan por ser hidrofóbicos y no poliméricos, contrariamente a los hidrocoloides, presentando excelentes propiedades de barrera frente a la humedad. Dentro del grupo de lípidos aplicados a recubrimientos y películas comestibles se pueden mencionar las ceras, resinas, ácidos grasos, monoglicéridos y diglicéridos, siendo la cera de parafina y la cera de abeja la más eficiente (Bourtoom, 2008).

La función principal de un recubrimiento de lípidos es bloquear el transporte de humedad debido a su baja polaridad. La característica negativa de estas sustancias es su escasa capacidad para formar films, es decir que no poseen suficiente integridad estructural ni durabilidad, forman películas gruesas y frágiles (Bourtoom, 2008). No obstante se los utiliza principalmente como protección de frutas, aplicándose una capa lipídica externa como suplemento a la cera natural que poseen los frutos, la cual es generalmente removida durante el lavado. Asimismo se emplean como barrera entre los distintos compuestos de un alimento heterogéneo, como soporte de aditivos liposolubles y para dar brillo a los productos de confitería (Rhim *et al.* 2005; Avila-Sosa, *et al.*, 2008; Oregel-Zamudio *et al.*, 2016).

- **COMPUESTAS**

Como su nombre lo indica las películas compuestas son formuladas mediante la combinación de hidrocoloides y lípidos permitiendo aprovechar las ventajas funcionales que presenta cada uno, reduciendo las características desfavorables (Quintero *et al.*, 2010).

Según la ubicación en el espacio de los lípidos respecto a los hidrocoloides, los recubrimientos y películas compuestas pueden ser de dos tipos:

Laminadas: se configuran mediante la superposición de una capa lipídica sobre una de hidrocoloides, formando una bicapa. De esta manera se logra una distribución homogénea de los lípidos, controlando de manera satisfactoria la transferencia de agua (Tharanathan, 2003).

Emulsiones: se trata de mezclas heterogéneas de lípidos dentro de una matriz de hidrocoloides, obtenidas por emulsión o microemulsión. Este tipo de películas son menos eficientes respecto a la transferencia de humedad ya que no se logra una distribución homogénea de los lípidos (Pérez-Gago & Krochta, 2005; Karbowski *et al.*, 2007).

1.1.1.4. Plastificantes

En la preparación de películas biodegradables se utilizan una gran variedad de plastificantes. Los plastificantes se agregan a la solución filmogénica para mejorar las propiedades finales de las películas. Estos aditivos son generalmente pequeñas moléculas de bajo peso molecular y alto punto de ebullición (Aguirre *et al.*, 2013b).

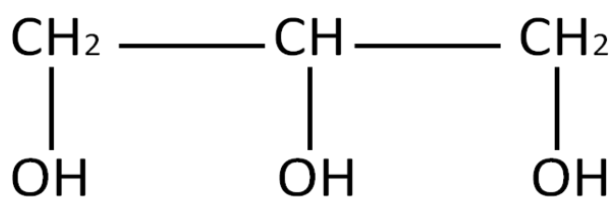
Los plastificantes como el glicerol, el sorbitol, el monoglicérido acetilado, el polietileno glicol, la sacarosa y algunos aceites comestibles, pueden ser utilizados para modificar las propiedades mecánicas de las películas. La incorporación de moléculas pequeñas en la red polimérica que conforma la cubierta o película puede, a su vez, modificar sus propiedades de barrera. Según el tipo de molécula plastificante, será la afectación a las propiedades fisicoquímicas y de barrera de las películas; es decir, éstas son dependientes del tamaño molecular y la concentración de plastificante, el contenido de agua en la película, la fuerza, el tipo y número de interacciones polímero-polímero y polímero-plastificante (Ribotta & Tadini, 2009).

Los grupos polares (-OH) de las cadenas de los plastificantes desarrollan puentes hidrógeno polímero-plastificante (Mangavel *et al.* 2003) que reemplaza las interacciones polímero-polímero en los films. El peso molecular, su configuración y el

número total de grupos funcionales del plastificante, así como su compatibilidad con el biopolímero pueden afectar la interacción polímero-plastificante (Di Gioia *et al.*, 1999)

La acción de un plastificante es interponerse entre las cadenas de polímero y alterar las fuerzas que las mantienen unidas (Aguirre *et al.*, 2013b). Los polioles son los plastificantes más utilizados en la formación de películas comestibles, y al igual que otros agentes de plastificación tienen efecto en las propiedades mecánicas, en las de sorción de agua, en la permeabilidad al vapor de agua y en la temperatura de transición vítrea, al debilitar la fuerza de las interacciones macromoleculares. Cabe mencionar que la permeabilidad al vapor de agua y a los gases a través de una película, es mayor arriba de su temperatura de transición vítrea (Ribotta & Tadini, 2009).

Debido a sus características el glicerol y el sorbitol son ampliamente usados en la preparación de films biodegradables. El glicerol (peso molecular 92 D) es una molécula higroscópica (Figura 2) cuyo punto de ebullición a presión atmosférica es 290°C, aunque es menor en presencia de agua. Los films elaborados con glicerol presentan mayor elasticidad cuando hay una mayor proporción de plastificante, lo que se demuestra con las mayores elongaciones obtenidas y los valores más bajos de módulos de Young (Escobar *et al.*, 2008).



Glicerol

Figura 2 Molécula de glicerol.

1.1.1.5. Formación y aplicación de películas biodegradables

La formulación de películas y cubiertas requiere de al menos un componente capaz de formar una matriz estructural con suficiente cohesividad. En muchos casos, se

prefiere el uso de varias sustancias, para contar con las propiedades funcionales complementarias de cada componente y para minimizar sus desventajas, lo que da lugar a películas o recubrimientos compuestos. La mayoría de las películas compuestas estudiadas utilizan un componente hidrófobo, con frecuencia un lípido y usualmente un hidrocoloide para la matriz estructural. Las sustancias formadoras de películas son capaces de formar estructuras continuas mediante el establecimiento de interacciones entre macromoléculas, ya sea por reacciones de naturaleza química o por interacciones electrostáticas o hidrofóbicas (Ribotta & Tadini, 2009).

En general, la formación de una película o cubierta involucra uno de los siguientes procesos:

- Fusión y solidificación de grasas, ceras y resinas.
- Coacervación simple, donde un hidrocoloide disperso en una solución acuosa es precipitado o forma un gel debido a la remoción del solvente, a la adición de un no electrolito que vuelve insoluble al hidrocoloide, a la adición de un electrolito que induce el proceso “*salting out*”, o a la modificación del pH de la solución.
- Coacervación compleja, donde dos soluciones de hidrocoloide con cargas opuestas son combinadas, lo que induce interacciones y la precipitación de la mezcla biopolimérica.
- Coagulación térmica mediante el calentamiento de la solución biopolimérica, que induce la desnaturalización, la gelación, la precipitación, o mediante un rápido enfriamiento de la solución de hidrocoloide que induce una transición sol-gel (Ribotta & Tadini, 2009).

Para que los recubrimientos y películas comestibles resulten eficientes respecto a la conservación y empaque del alimento es esencial que su proceso de fabricación y posterior aplicación se lleve a cabo de manera correcta. Si bien, existen varias técnicas tanto para la obtención como para la aplicación de aquellas, cada una de ellas deben respetar o cumplir con cinco etapas principales:

- a) Formulación y obtención de los recubrimientos mediante la técnica adecuada (eliminación del solvente, solidificación de la mezcla, gelificación, extrusión, coacervación, pulverización, etc.).
- b) Aplicación de la matriz comestible sobre la superficie del producto.
- c) Adhesión del material que compone la película o recubrimiento a la superficie del alimento.
- d) Formación del recubrimiento comestible sobre la matriz alimenticia. Cuando se trata de película comestible por ser premoldeadas ya están constituidas cuando se aplican al producto.
- e) Estabilización de las capas continuas del recubrimiento comestible o de la película comestible mediante secado, calentamiento, enfriado o coagulación, lo cual depende tanto de la técnica para la aplicación elegida como de la formulación de la película o recubrimiento (Parzanese, 2011).

El método de elaboración de películas más comúnmente empleado involucra la deshidratación de una solución compleja coloidal constituida por el material formador de la película, un solvente y un plastificante, todo ello colocado en un soporte adecuado (Ribotta & Tadini, 2009).

Denavi y otros (2009) han resaltado la importancia del proceso de secado, ya que durante éste puede ocurrir una transición de fase de un estado gomoso a una fase vítrea, una separación de fases por incompatibilidad termodinámica e, incluso, cristalización. Todo ello se traduce en propiedades diferenciadas de las películas, en función de las condiciones del secado (temperatura del aire y humedad relativa).

Actualmente se desarrollaron varios métodos para la correcta aplicación de las matrices comestibles sobre los alimentos. Como se mencionó antes los recubrimientos comestibles se diferencian de las películas por el modo en que son aplicados. Las técnicas de inmersión o spray se utilizan para los recubrimientos y el casting para las películas:

- **Inmersión:** consiste en la aplicación de las matrices comestibles sumergiendo el alimento en la solución filmogénica preparada. Se utiliza especialmente en aquellos

alimentos cuya forma es irregular que requieren de una cobertura uniforme y gruesa. Es importante que el producto a tratar esté previamente lavado y secado, y que una vez retirado de la solución se deje drenar el excedente de solución para lograr un recubrimiento uniforme.

- **Spray:** esta técnica se basa en la aplicación de la solución filmogénica presurizada. Permite obtener recubrimientos comestibles más finos y uniformes. Se usa en alimentos de superficie lisa o para la separación de componentes de distinta humedad de un alimento compuesto, por ejemplo en platas preparados como pizzas u otros.

- **Casting:** mediante esta técnica se obtienen películas o films premoldeados. Consiste básicamente en la obtención de una dispersión uniforme compuesta por biomoléculas (proteínas, polisacáridos, lípidos), plastificante y agua. Luego se vierte sobre una placa de material inocuo (acero inoxidable) donde se deja secar para que se forme el film o película. La velocidad de secado junto con la temperatura y humedad son condiciones determinantes para la calidad del film (transparencia, consistencia, propiedades mecánicas), por lo tanto deben ser controladas correctamente. Una vez finalizado el secado se tiene un film de gran tamaño, el cual es fraccionado para ser aplicado sobre los alimentos a tratar (Parzanese, 2011).

1.2. Generalidades y usos del Triticale

1.2.1. Historia y origen.

El primer triticale fue obtenido en Escocia por A. S. Wilson en 1876 como híbrido estéril, por polinización manual de flores emasculadas de trigo (*Triticum sp.*) con polen de centeno (*Secale sp.*) (León & Rosel, 2007). En 1891 Rimpau obtuvo el primer híbrido fértil y desde entonces científicos de diversas partes del mundo han logrado considerables progresos (Macario-Becerril, 1998).

En los años 60' se comienza a experimentar con este cultivo en el Cono Sur, siendo en Argentina las Chacras del Ministerio de la Provincia de Buenos Aires y del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) en Gral. Pico, Barrow,

Bordenave y Anguil entre otras, donde se lograron avances y resultados importantes (Donaire *et al.*, 2011). Pero hasta el momento no había sido posible obtener una variedad de triticale capaz de ser utilizada comercialmente. Sin embargo en el año 1967 se produjo el avance más importante en la mejora del triticale y tuvo lugar en las parcelas del Centro Internacional para la Mejora de Maíces y Trigo (CIMMYT) cuando una planta de triticale fue fecundada de forma espontánea por polen de trigo enano de una parcela cercana. Luego de dos generaciones, se observó que el trigo le había dado las características como enanismo, insensibilidad al fotoperiodo, mayor peso específico del grano, precocidad a la maduración, buena calidad nutritiva y mejoras en la fertilidad. Al resultado de dicho cruce se lo denominó línea Armadillo, descubriéndose que el cromosoma 2D del trigo enano había sustituido al cromosoma 2R del centeno (Indurain, 2010).

Todo lo acontecido dio lugar a la aparición de centenares de variedades en todo el mundo, distribuidas en más de treinta países, con un amplio número de variedades de primavera e invierno. Esta expansión y dispersión del cultivo del triticale se ha debido a su gran adaptabilidad a diferentes climas y suelos, en áreas marginales para el trigo y la cebada. Se siembra principalmente para consumo animal, especialmente como grano para concentrados, compitiendo exitosamente por calidad y precio con el maíz (*Zea mays* L) y la cebada (*Hordeum vulgare* L) (Induarin, 2010).

El triticale es hoy equivalente al trigo en condiciones normales de producción. En condiciones de estrés (temporal), presenta incluso un mejor comportamiento que el trigo: en suelo seco, permite obtener un rendimiento superior; asimismo, en el suelo hidromorfo, gracias a su fuerte capacidad para rebrotar, compensará más fácilmente las pérdidas de brotes que un trigo o una cebada (Mendoza-Elos *et al.*, 2011). Ofrece una gran potencialidad productiva y de servicios en la agricultura moderna. En Argentina, resulta importante remarcar su versatilidad en los sistemas de producción mixtos, ya sea como pastoreo directo, mecánico, henificación, grano de muy buena calidad con potencial uso en alimentación animal, silajes de planta entera y como cultivo de cobertura. En los sistemas de alimentación con diverso grado de participación pastoril, el triticale es una alternativa muy interesante para estabilizar y diversificar la oferta forrajera en la producción ganadera de carne y leche (Kloster *et al.*, 2013).

Sin embargo los factores que han limitado la difusión del uso del triticale como cultivo comercial son: la abundancia de grano de trigo en el mercado mundial y la mejor calidad panadera que el trigo tiene sobre el triticale, propicia que este cereal sea un grano poco atractivo para la industria molinera y panadera; aunque las harinas que se obtienen de este grano tienen buena aptitud galletera y para la elaboración de tortillas (Macario-Becerril, 1998).

1.2.2. Composición química de las semillas de triticale

Los granos de triticale son de color marrón amarillento; su morfología externa es similar a la del trigo y el centeno, con un aspecto generalmente arrugado como rasgo distintivo. El grano arrugado es un grave defecto de calidad en muchos cultivares de triticale, que resulta en un menor peso hectolítrico y en un bajo rendimiento en molino (Aguirre *et al.*, 2002; León & Rosel, 2007).

La composición química del grano es fundamental para poder determinar su potencial de utilización. Los aspectos nutricionales de la composición del grano son tal vez más importantes para su utilización como forraje, pero la funcionalidad de sus componentes es crítica para la manufactura de productos alimenticios (Mergoum, 2004).

Los factores nutricionales más importantes son su contenido de almidón y su cantidad de proteínas y su calidad. La digestibilidad del triticale es similar a la del trigo y el valor biológico y la utilización de proteínas es un 10% superior (León & Rosel, 2007).

Principales componentes

Tabla 2. Composición química del grano de triticale en base seca (Macario-Becerril, 1998).

Cereal	Almidón (%)	Azúcares libres (%)	Fibra cruda (%)	Proteína (%)	Extracto etéreo (%)	Cenizas (%)	Otros compuestos (%)
Triticale de primavera	57-65	3,7-5,2	3.1-4,5	10,3-15,6	1,5-2,4	1,4-2,0	5,3-23
Triticale de invierno	53-63	4,3-7,6	2,3-3,0	10,2-13,5	1,1-1,9	1,8-2,9	8,1-29,3

1.2.3. Harinas de triticale

La harina corresponde esencialmente al endospermo; representa entre 70 y 75% del peso inicial del grano y comprende aproximadamente el 70% de las proteínas totales y el 80% del almidón. Las harinas de triticale son un poco más oscuras que las del trigo y más claras que las del centeno; el color constituye uno de los principales obstáculos para su aceptación en panadería. El rendimiento en molino del triticale es inferior al del trigo. Esto se debe fundamentalmente a la forma alargada y arrugada del grano, que implica una mayor relación entre la superficie exterior y el volumen, sumado a las características excesivamente blandas del endosperma. Además la harina presenta un alto nivel de α -amilasa, que se valora mediante la determinación de *Falling Number* de Hagberg-Perten (León & Rosel, 2007).

Los granos de triticale poseen bajo *Falling Number* comparado al de los granos de trigo y centeno (Aguirre *et al.*, 1996; Rakha *et al.*, 2011). Esto trae como consecuencia problemas en la calidad industrial al producir inconvenientes durante la panificación. En el caso de usar harina pura de triticale se obtiene una masa débil debido

al bajo contenido y poca fuerza del gluten, y al alto nivel de actividad de la enzima alfa amilasa (Mellado *et al.*, 2008).

El triticale es adecuado para producir un amplio rango de productos no leudados como tortas, galletas tipo cookies (Rubiolo *et al.*, 1998; Ribotta *et al.*, 2002) y crackers (Pérez *et al.*, 2003), biscochos, waffles, fideos noodles, tortillas y espaguetis (Carena, 2009).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

La harina de triticale (porcentaje de humedad, 13.25 ± 0.02 g 100 g⁻¹, porcentaje de proteínas, 8.88 ± 0.02 g 100 g⁻¹, porcentaje de cenizas, 0.61 ± 0.02 g 100 g⁻¹, tamaño de partícula: pasa a través de tamiz estandarizado (US No 100) variedad Buck TK 205 fue donada por Campeloni Semillas S.A. (Argentina). Todos los reactivos químicos utilizados en esta investigación fueron adquiridos de Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Munich, Alemania) y fueron de grado analítico.

2.2. Composición de la harina de triticale

2.2.1 Porcentaje de humedad

Se determinó mediante el método 44-01.01 (AACC, 2000) que consiste en desecar en cápsulas de Petri $2,000 \pm 0,005$ g de cada muestra en una estufa a 135 ± 1 °C durante 2 horas. El porcentaje de humedad se calculó a través del siguiente cálculo:

$$s) / M] \times 100 \quad (1)$$

Donde %H es porcentaje de humedad, M es el peso de la muestra y Ms es el peso de la muestra seca.

2.2.2. Porcentaje de proteínas

El contenido de nitrógeno se valoró utilizando el micro método de Kjeldahl modificado para ácido bórico; el cual se basa en la destrucción oxidativa de los

componentes de la muestra por calentamiento en ácido sulfúrico concentrado (AACC, 1995).

A 0,1000 g de cada muestra se le agregó un catalizador compuesto por: sulfato de sodio (Na_2SO_4) y sulfato cúprico (CuSO_4); y 2 ml de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) y se las llevó a mineralizar en un digestor (Technichom II, Dublín, Irlanda) durante 2 horas a 200 °C, luego se agregaron 2 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y se mineralizó 2 horas más a 400 °C.

A todas las muestras digeridas se las destiló utilizando una unidad de destilación VELP Científica UDK 126A (Milán, Italia) resuspendiendo cada una de ellas en 5 ml de agua destilada y agregando hidróxido de sodio (NaOH) al 50 % con el fin de alcalinizar el medio y arrastrar con vapor de agua el nitrógeno en forma de amoníaco (NH_3). Este se recolectó en un erlenmeyer conteniendo ácido bórico (H_3BO_3) donde se formó $(\text{NH}_4)_3\text{BO}_3$ que se tituló con ácido clorhídrico (HCl) utilizando como indicador una mezcla de azul de metileno y rojo de metilo. El porcentaje de proteínas se calculó aplicando el factor 5,7 que se utiliza para cereales, el cual depende del contenido de aminoácidos aminados de las proteínas.

2.2.3. Cenizas

El contenido de cenizas se determinó por diferencia de peso, antes y después de calentar en mufla a 550 °C hasta pesada constante (AACC, 1995).

2.3. Preparación de las películas

La harina de triticale fue utilizada como componente formador de películas. Una ventaja técnica importante de este método, es evitar el proceso de purificación de proteínas y almidones de los cereales. Por lo tanto, la composición total de los granos del cereal (a excepción del pericarpio) es usada para obtener la película (Valderrama-Solano & Rojas de Gante, 2014). La solución filmogénica fue obtenida por dispersión de la harina de triticale (4.0 g / 100 ml) en agua por 15 minutos (pH 10.7). Se adicionó

glicerol (30 g / 100 g de harina), utilizado como plastificante, y la dispersión resultante fue entonces agitada magnéticamente durante 15 minutos a 75 °C. Luego se dejó enfriar la solución filmogénica a temperatura ambiente. La concentración fue seleccionada en base a estudios previos en donde se encontró que por debajo de una concentración crítica no pueden obtenerse los efectos adecuados del plastificante. Las películas fueron preparadas con la técnica de casting. Se vertieron volúmenes medidos (12 ml) de solución filmogénica sobre una bandeja de silicona plana horizontal (12 cm de diámetro) para permitir que se evapore el agua. Las películas fueron secadas durante 18 horas a 40 °C en horno con circulación de aire.

2.4. Almacenamiento de las películas

Una vez secas las películas fueron despegadas de la superficie de casting, y previamente a su caracterización, se las acondicionó en una cámara ambiental a 25 °C y 52% de humedad relativa (HR). La HR fue obtenida utilizando soluciones saturadas de sal de Mg (NO₃)₂ por al menos 72 horas previo a su testeo. Para el estudio del efecto del tiempo sobre sus propiedades, las películas de harina de triticale, se almacenaron hasta 60 días a una temperatura de 25 °C y 52% de humedad relativa.

2.5. Espesor de las películas

El espesor de las películas fue determinado con un micrómetro Schwys SC1. En todos los cálculos realizados se utilizó el valor promedio de seis mediciones tomadas de diferentes localizaciones de cada muestra de película.

2.6. Contenido de humedad de las películas

Se realizó según el método de Cao *et al.* (2007), según el cual se pesaron muestras de películas antes (M) y después (Ms) de secarlas a 105°C por 24 h. El conte-

nido de humedad de los films fue determinado como porcentaje y se calcula por la diferencia de peso antes y después del secado y se reporta en base al peso inicial (Cao *et al.*, 2007).

$$\text{CH \%} = 100 (M - M_s) / M \quad (2)$$

. Las mediciones del CH se hicieron por triplicado para cada tipo de película, y se tomó como resultado el promedio de estas mediciones.

2.7. Medición de color

El color de las películas fue medido usando un espectrofotómetro Konica Minolta 508d (Ramsey, NJ, USA), Las películas fueron colocadas sobre una placa blanca, y los resultados fueron expresados con el sistema CIELab (L^* : luminosidad, a^* : rojo-verde y b^* : amarillo-azul) que define cada color a partir de tres coordenadas denominadas L^* , a^* y b^* . Las magnitudes L^* , a^* y b^* son adimensionales y se definen en función del tipo de estímulo y del blanco de referencia para tratar de simular a los observadores reales (Joshi & Brimelow, 2002). La coordenada L^* recibe el nombre de luminosidad [$L^*=0$ (negro) hasta $L^*=100$ (blanco)] y a^* y b^* son las coordenadas colorimétricas que forman un plano perpendicular a la luminosidad, siendo, a su vez, perpendiculares entre sí. El corte del eje L^* con el plano que forman a^* y b^* es el punto acromático. El valor a^* es una medida de la intensidad de color rojo, en el desplazamiento sobre el eje a^* hacia valores positivos del punto acromático se observan los rojos y para valores negativos los verdes. El valor b^* es una medida de la intensidad de color amarillo, en el desplazamiento sobre el eje b^* hacia los valores positivos del punto acromático se observan los amarillos y para valores negativos azules (Figura 3).

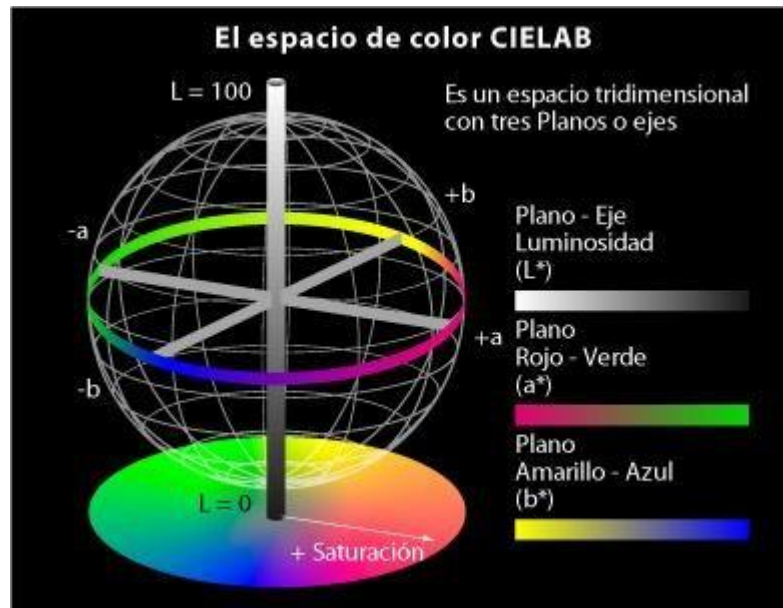


Figura 3. Representación gráfica del espacio CIELAB. [Westland, S.](#) (2001).

El conjunto a^* , b^* recibe el nombre de cromacidad y junto con la luminosidad definen el color de un estímulo (en coordenadas cartesianas); esto se corresponde con el término cromaticidad y no indica explícitamente el tono y la saturación. Este inconveniente puede resolverse definiendo la magnitud colorimétrica C^* , croma (Pérez-Álvarez *et al.*, 1999).

La cantidad de color percibido por el ojo, croma, se calcula como:

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{0.5} \quad (3)$$

La Comisión Internacional de L'Eclairage (CIE) define croma (C^*) como la fuerza percibida de un color de la superficie y el grado de diferencia visual de un color gris neutro de la misma ligereza (Pérez-Álvarez *et al.*, 1999).

Para cada película los valores fueron expresados como la media de diez mediciones sobre diferentes áreas. El cambio de color durante el tiempo de almacenamiento fue evaluado por la comparación del total de las diferencias de color entre las películas de harina de triticale. Para detectar la diferencia de color entre las

muestras se calculó el valor ΔE , donde Δ es “diferencia de” y E es la letra inicial de “empfindung” sensación) Pérez-Álvarez *et al.*, 1999); cuanto más alto es el valor de ΔE , mayor es la desviación en comparación con el color original. La diferencia de color total (ΔE^*) se calculó de la siguiente manera:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{0.5} \quad (4)$$

Los valores utilizados para determinar si la diferencia de color total era visualmente evidente fueron los siguientes (Bordat *et al.*, 2008):

$\Delta E^* < 1$ las diferencias de color no son obvias para el ojo humano.

$1 < \Delta E^* < 3$ las diferencias de color no son apreciadas por el ojo humano.

$\Delta E^* > 3$ las diferencias de color son obvias para el ojo humano.

Los índices de abundancia de color amarillo (yellowness, YI) y de blancura (whiteness, WI), fueron también calculados usando las ecuaciones (5) y (6) (Sayedi *et al.*, 2014):

$$YI = 142.86b/L \quad (5)$$

$$WI = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{0.5} \quad (6)$$

2.8. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas se evaluaron con un texturómetro TA.XT2i- Stable Micro System (Surrey, England) de acuerdo con el método estandarizado D882-02 (ASTM, 2002). En este ensayo la muestra se deforma hasta la fractura incrementando gradualmente una tensión que se aplica uniaxialmente (en un plano) a lo largo del eje longitudinal de la muestra. La muestra se sostiene por sus extremos en la máquina por medio de soportes o mordazas que a su vez someten la muestra a tensión a una velocidad constante (Figura 4). La máquina al mismo tiempo mide la carga aplicada instantáneamente y la elongación resultante. Un ensayo de tensión normalmente dura pocos minutos y es un ensayo destructivo, ya que la muestra es deformada permanentemente y usualmente fracturada. Se registran los datos de la fuerza (carga)

aplicada a la muestra que está siendo ensayada así como la deformación que se puede obtener y así construirse una gráfica fuerza – deformación. El diagrama fuerza – deformación es una representación gráfica de un ensayo de tensión. Describe el comportamiento mecánico de la película desde el inicio de la carga hasta el punto de ruptura.

Se determinaron:

- Fuerza máxima de ruptura (TS): definida como el valor de la fuerza (en N) necesaria para producir la ruptura del film, es el punto máximo de la curva fuerza – deformación.

- Porcentaje de elongación en la ruptura (%E): se calculó de dividir la deformación a la ruptura por la longitud inicial de la muestra y multiplicar por 100.

- Módulo elástico de Young (EM): se calculó como la pendiente de la porción lineal de la curva fuerza-deformación. El EM es la relación fuerza/deformación cuando el material es estirado (o comprimido en otros casos). Es una medida de la rigidez del material y es un concepto desarrollado por Thomas Young, físico inglés (1773-1829) y se describe por la fórmula:

$$E = \frac{\text{fuerza}}{\text{deformación}} = \frac{F L}{\Delta L A} \quad (7)$$

Donde F es la fuerza aplicada perpendicularmente al área, A es el área transversal del material, L es la longitud del material, y ΔL el cambio de longitud resultante de la aplicación de la fuerza F. El módulo de Young es igual a la pendiente de la curva fuerza – deformación.

Las dimensiones de las muestras de film utilizadas fueron de 20 mm de ancho y 50 mm de largo (tiras) y se colocaron entre dos mordazas del analizador de textura (Figura 4) separadas por una distancia de 30 mm, luego fueron traccionados por la mordaza superior a una velocidad de 1.0 mm/s. Las variables TS (fuerza máxima en el corte / área de la sección transversal de los films) y %E (porcentaje del cambio de la longitud original de la muestra de film entre las mordazas a la ruptura) fueron determinados directamente de la curva fuerza / deformación hasta el punto de ruptura de los films usando el programa Texture Expert V. 1.22 (SMS). EM fue calculado como la

pendiente de la porción inicial lineal de la curva. Todas las determinaciones son la media de al menos 5 mediciones.

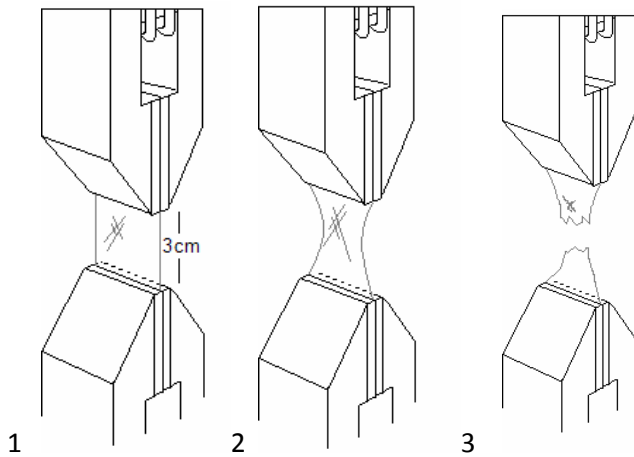


Figura 4. Diagrama de los ensayos mecánicos realizados. El film se pone entre las mordazas (1). La mordaza superior tracciona el film a una velocidad de 1.0 mm/s (2) hasta su ruptura (3).

Los ensayos de punción miden la fuerza necesaria para punzar una muestra. Estos ensayos se caracterizan porque el aparato que mide la fuerza causa una punción irreversible en la muestra del material. Los ensayos de punción asumen que el tamaño de la muestra es mucho mayor que el del punzón y que no habría diferencias si la muestra fuese mayor aún. Esto es llamado “geometría semi-infinita”, el ensayo de punción asume que la muestra es de tamaño semi-infinito y que los efectos de los bordes son insignificantes. Está generalmente aceptado que el diámetro de la muestra debe ser al menos tres veces el del punzón.

El principio de la geometría semi-infinita está esquemáticamente representado en la Figura 5.

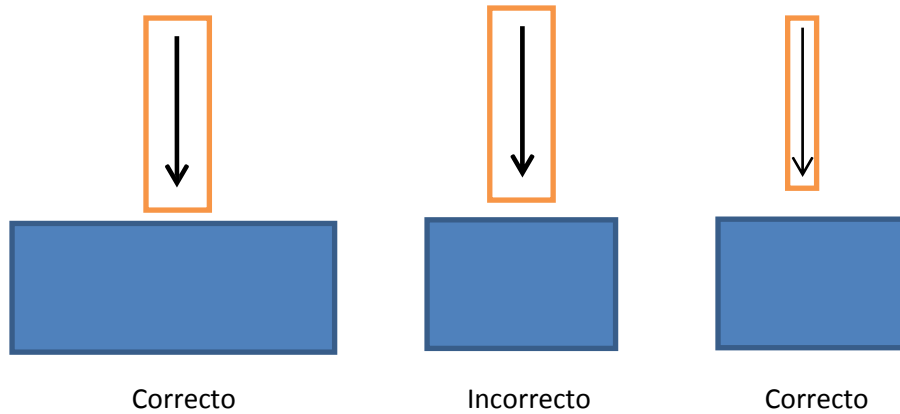


Figura 5. El principio de la geometría semi-infinita

A la izquierda, el tamaño de la muestra es más de tres veces el diámetro del punzón y el principio de la geometría semi-infinita se mantiene. Cuando el tamaño de la muestra disminuye (parte central de la Figura 5) se pierde la geometría semi-infinita y el test de punción no es correcto. La manera de solucionar esto es, como se muestra a la derecha de la figura, disminuir el diámetro del punzón a menos de un tercio del diámetro de la muestra, para restaurar la geometría semi-infinita

La fuerza en el punto de ruptura de las películas de triticales fueron determinadas por los ensayos de punción usando un texturómetro TA.XT2i (SMS, Surrey, England). Las películas se fijaron en una superficie plana con un orificio de 10mm de diámetro y perforadas con una aguja de prueba P/2N moviéndose a una velocidad de 1 mm/s hasta que el film se rompe, mientras el texturómetro TA.XT2i dibuja una curva fuerza-tiempo. Todas las determinaciones se realizaron por quintuplicado. Se calculó la media y la desviación estándar.

Los valores experimentales obtenidos para TS, %E, EM y PF fueron ajustados utilizando los siguientes modelos:

$$\text{Modelo polinómico: } y = ax^2 + bx + c \quad (8)$$

$$\text{Modelo lineal: } y = ax + b \quad (9)$$

$$\text{Modelo exponencial: } y = ae^{bx} \quad (10)$$

Donde “y” es la propiedad mecánica evaluada y “x” es el tiempo de almacenamiento (días). Excel fue utilizado para ajustar los datos a los modelos.

2.9. Solubilidad en agua

La solubilidad es el porcentaje de materia seca en el film solubilizado después de 24 horas de inmersión en agua. El porcentaje de materia seca inicial en cada film fue determinado a 105 °C por 24 horas. Se cortaron otros discos de film en forma de cuadrados de 3 cm de lado, se colocaron inmersos en 50 ml de agua destilada por 24 horas a temperatura ambiente. Luego se secaron (105 °C por 24 h) para determinar el peso de la materia seca que no fue solubilizada en agua. El peso de la materia seca solubilizada fue calculado sustrayendo el peso de la materia seca no solubilizada del peso de la materia seca inicial y se reporta como porcentaje (Fakhouri *et al.*, 2004). El porcentaje de la pérdida de peso de cada muestra de film calculada usando la siguiente ecuación (Hernández-Muñoz *et al.*, 2003):

$$\% \text{Solubilidad en agua} = [(\text{peso inicial} - \text{peso seco final}) / \text{peso inicial}] \times 100$$

(11)

El peso inicial se corrige con el porcentaje de agua de los films.

2.10. Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

La permeabilidad al vapor de agua fue medida gravimétricamente según el método estandarizado E96-80 (ASTM, 1990) reportado por Aguirre *et al.*, (2011). Este método obtiene indirectamente la permeabilidad, cuantificando el índice de movimiento de vapor de agua a través de la película mediante los cambios de peso debido a la transferencia de humedad. Las muestras de film (diámetro = 0,045 m) se fijaron firmemente en celdas de permeación de boca de área conocida, 0,000962 m², conteniendo sílica gel (desecante a una humedad relativa de 0%). Las celdas de permeación una vez ensambladas y las películas correctamente selladas a las mismas se pesaron y ubicaron en un ambiente de humedad relativa constante y temperatura

controlada (25 °C). La humedad relativa dentro de las celdas siempre fue menor que afuera y la diferencia de presión parcial de vapor de agua existente a ambos lados del film proporciona la fuerza impulsora para el flujo de vapor a través de la película. El transporte de vapor de agua fue determinado de la ganancia de peso de la celda de permeación. Luego de alcanzar las condiciones de estado estacionario (alrededor de dos horas), las celdas de permeación fueron periódicamente pesadas y las velocidades de transferencia de vapor de agua (WVTR, $\text{gm}^{-2}\text{s}^{-1}$) fueron determinadas a partir de la pendiente de la recta de ganancia de peso en función del tiempo utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{WVTR} = (\Delta m A^{-1} \Delta t^{-1}) \quad (12)$$

Donde, Δm es la ganancia de peso de la celda de permeación, A es el área expuesta y Δt es el tiempo. La permeabilidad al vapor de agua, WVP ($\text{g m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) se calcula usando la siguiente ecuación:

$$\text{WVP} = (\text{WVTR} \cdot X) / \Delta P \quad (13)$$

Donde X es el espesor del film y ΔP es la diferencia de presión parcial de vapor de agua a través del film (Bravin *et al.*, 2006).

2.11. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido de las muestras de películas de harina de triticale fue obtenida con la utilización de un microscopio electrónico de barrido Sigma FE-SEM (Facultad de Matemáticas, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina). Las muestras fueron previamente acondicionadas con una fina capa de oro antes de obtener las micrografías.

2.12. Análisis estadístico

El contenido de humedad, la solubilidad en agua y la permeabilidad al vapor de agua fueron determinados por triplicado, mientras que las propiedades mecánicas fueron

realizadas cinco veces. El análisis de varianza (ANOVA) fue desarrollado para testear la diferencia de medias y el test de Tukey de comparación múltiple fue utilizado para averiguar cuál de las medias fue estadística y significativamente diferente ($p < 0,05$). Las variables TS, EM, %E y PF fueron analizadas utilizando modelos lineal, polinómico y exponencial. El coeficiente de determinación R^2 se utilizó como medida de ajuste del modelo (a mayor R^2 , mejor ajuste). Tanto los datos estadísticos como los datos de ajuste (modelado) fueron desarrollados con la utilización del software estadístico InfosStat versión 2014 (Di Renzo et al., 2014) y Microsoft Excel.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Características físico-químicas de la harina de triticale

La composición de la harina de triticale utilizada en este estudio para la elaboración de las películas biodegradables se muestra en la Tabla 2.

Humedad (%)	Proteínas (%)	Cenizas (%)
13,26 ± 0,08	8,88 ± 0,02	0,61 ± 0,02

Tabla 3. Composición de la harina de triticale.

3.2. Solución filmogénica

La concentración y condiciones seleccionadas en las que la solución filmogénica presentó las mejores características relacionadas con la formación de las películas fueron las que se describen a continuación. Suspensiones acuosas de harina de triticale (4,0 g / 100 ml) se agitaron magnéticamente durante 15 minutos a temperatura ambiente, ajustándose el pH a 10,7. Posteriormente se calentaron a 75°C, denominada temperatura de procesamiento, en constante agitación suave a fin de evitar la formación de burbujas. Cuando la suspensión alcanzó la temperatura de procesamiento se añadió 30 g de glicerol/100 g de harina de triticale, como plastificante; luego la suspensión formadora de película se mantuvo con agitación suave a la temperatura de procesamiento durante 15 minutos. A esta solución filmogénica se la dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Las películas fueron preparadas con la técnica de casting. Se vertieron volúmenes medidos (12 ml) de solución filmogénica sobre una bandeja de silicona plana horizontal (12 cm de diámetro) para permitir que se evapore el agua. Las películas fueron secadas durante 18 horas a 40 °C en horno con circulación de aire.

3.3. Morfología de las películas de harina de triticale

Las películas de harina de triticale fueron homogéneas, estables, flexibles, transparentes y de superficie suave. Estas características indicaron un desempeño excelente de la harina de triticale como componente formador de películas. El espesor promedio de las películas fue de $0,115 \pm 0,002$ mm.



Figura 6. Película de harina de triticale

3.4. Contenido de humedad de las películas

La tabla 4 muestra los valores del contenido de humedad las películas elaboradas con harina de triticale, los cuales oscilaron entre 19,93 a 21,43 %. Valderrama Solano y Rojas de Gante (2014) observaron resultados similares de contenido de humedad en películas elaboradas con harina de maíz azul con valores de contenido que permanecieron en un rango de 16,50 % a 34,69 %. Después del almacenamiento, como puede observarse en la tabla 4, no hubo un cambio significativo en el contenido de humedad de las películas de harina de triticale envejecidas.

Tabla 4. Contenido de humedad y permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas de harina de triticales a diferentes tiempos de almacenamiento.

Tiempo de almacenamiento (días)	Contenido de humedad (%)	WVP x 10 ¹¹ (g m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹)
0	21,10 ± 0,76 ^a	2,35 ± 0,18 ^b
7	20,94 ± 0,97 ^a	2,30 ± 0,12 ^b
15	19,93 ± 1,61 ^a	2,17 ± 0,15 ^b
30	20,52 ± 0,53 ^a	2,19 ± 0,02 ^b
45	21,02 ± 0,85 ^a	2,23 ± 0,15 ^b
60	21,43 ± 3,39 ^a	2,28 ± 0,25 ^b

Los datos se encuentran expresados como la media ± desviación estándar (N = 3). Medias con diferentes letras dentro de cada columna son estadísticamente diferentes (p < 0,05).

3.5. Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

Una propiedad clave de las películas para su aplicación, es su propiedad de barrera al vapor de agua, principalmente debido al importante rol del agua en las reacciones de deterioro. En la tabla 4 se observan los valores de permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas de harina de triticales a diferentes tiempos de almacenamiento expresado en días. Los valores de WVP no cambiaron significativamente (p < 0,05) con el tiempo de almacenamiento. Esto concuerda con los resultados de Olabarrieta *et al.* (2006) y Leceta *et al.* (2015) quienes reportaron que la permeabilidad al vapor de agua de películas de gluten de trigo plastificadas y películas de quitosán, respectivamente, no cambiaron significativamente durante el tiempo de almacenamiento. En otro estudio (Mali *et al.*, 2006), los valores de WVP de películas de almidón plastificadas mostraron una tendencia a permanecer constante durante el tiempo de almacenamiento (90 días).

3.6. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas son parámetros importantes de las películas biodegradables para envasado de alimentos, ya que reflejan la resistencia de la película al estrés normal que sufre durante su aplicación. El comportamiento mecánico de las películas de harina de triticale fue analizado. Se determinaron los valores de la fuerza máxima de ruptura (TS), el módulo elástico de Young (EM), el porcentaje de elongación en la ruptura (%E) y el de la fuerza de punción (Tabla 4). En comparación con otras películas biodegradables, las películas de harina de triticale presentan buenas propiedades mecánicas, con fuerza máxima de ruptura (TS) similar a aquellas películas elaboradas con harina de amaranto (Tapia-Blácido *et al.*, 2005) y de quinoa (Araujo-Farro, 2008). Estos datos también concuerdan con otra investigación (Tapia-Blácido *et al.*, 2013), en donde observaron valores de TS que iban desde 1,9 a 4,8 MPa y un rango de 10,5 a 47,3% de %E en películas de harina de amaranto. Las películas elaboradas con harina de triticale también presentan buena flexibilidad, como se ha visto en los valores de porcentaje de elongación en la ruptura. De acuerdo con Pelissari *et al.* (2013) la presencia de proteínas y lípidos en la harina pudo colaborar con el efecto plastificante. Con el tiempo de almacenamiento aumentaron los valores de TS y disminuyeron los del %E significativamente ($p < 0,05$). Durante el almacenamiento de las películas pueden formarse nuevas asociaciones entre cadenas y cambiar las propiedades mecánicas de las mismas. Estos resultados se encuentran de acuerdo con Leceta *et al.* (2015) quienes sugirieron que los valores de TS y del %E se encuentran relacionados a la red de la película y que sus cambios en el tiempo pueden también estar relacionados con la pérdida de las uniones con agua. Arthan *et al.* (2009) encontraron que el incremento en TS y la disminución en el %E, en películas formuladas con proteína de *Decapterus maruadsi* durante su almacenamiento, posiblemente resultaron de la disminución del volumen libre en la matriz de las películas debido al aumento de la agregación y/o al reordenamiento de las moléculas poliméricas causado por el movimiento molecular.

La rigidez (valores de EM) de las películas de triticale aumentó unas diez veces durante 60 días de almacenamiento, mientras que los valores de TS se incrementaron unas seis veces y solamente un aumento de dos veces en la fuerza de punción (Tabla 4).

Olabarrieta *et al.* (2006) también reportaron un incremento en la fuerza y rigidez de películas envejecidas de gluten. El porcentaje de elongación en la ruptura (%E) tuvo un comportamiento inverso en comparación a la TS (fuerza máxima de ruptura). Como de costumbre, las películas más resistentes son menos dúctiles.

Tabla 5. Valores de las propiedades mecánicas (fuerza máxima de ruptura (TS), módulo elástico de Young (EM), porcentaje de elongación en la ruptura (%E) y fuerza de punción) de las películas de harina de triticale.

Tiempo de almacenamiento (días)	TS (MPa)	EM (Mpa)	%E	Fuerza de punción (N)
0	2,81 ± 0,07 ^a	18,67 ± 5,79 ^a	34,63 ± 0,80 ^a	0,48 ± 0,03 ^a
7	4,47 ± 0,10 ^b	24,01 ± 2,79 ^a	33,61 ± 1,05 ^a	0,69 ± 0,03 ^a
15	6,05 ± 2,08 ^b	44,94 ± 9,86 ^b	30,99 ± 0,23 ^b	0,95 ± 0,02 ^b
30	11,19 ± 1,62 ^c	57,41 ± 5,97 ^b	28,80 ± 2,14 ^b	1,05 ± 0,02 ^b
45	14,63 ± 5,85 ^d	179,09 ± 39,29 ^c	15,85 ± 1,69 ^c	1,16 ± 0,03 ^b
60	15,82 ± 3,25 ^d	188,46 ± 70,35 ^c	14,93 ± 1,27 ^c	1,15 ± 0,04 ^b

Los datos son expresados como la media ± desviación estándar (N = 5). Medias con diferentes letras dentro de cada columna son estadísticamente diferentes (p < 0,05).

Los coeficientes de determinación para los modelos utilizados en este estudio (R²) se encuentran reportados en la Tabla 5. El coeficiente R² demuestra cuánto de la variabilidad de los datos es explicada por el modelo. Cuanto mayor es el valor de R², mejor es el modelo para explicar la variabilidad. El modelo polinómico explica mejor la variabilidad que los otros modelos, con valores mayores de R², a excepción del EM. Cuando se consideran todas las propiedades mecánicas evaluadas y todos los modelos, el mayor efecto del tiempo de almacenamiento sobre el EM es reflejado a través de

mayores valores de a y b en comparación con los valores de a y b de las otras propiedades. En todas las variables analizadas el modelo de mayor ajuste fue el polinómico, lo que implica que la variable tiempo de almacenamiento tiene un efecto simple y un componente cuadrático sobre las variables TS, EM, %E y PF. El agregado del componente cuadrático al modelo lineal siempre mejoró el ajuste de los datos, evidenciado por un mayor R^2 .

Tabla 6. Valores de los coeficientes a, b, c y R^2 para las ecuaciones (8)-(10) de las películas de harina de triticale.

PROPIEDAD MECÁNICA	MODELO	ECUACIÓN	R^2
Fuerza máxima de ruptura (TS)	Polinómico	$TS = -0,0019x^2 + 0,3432x + 2,2823$	0,9875
	Lineal	$TS = 0,233x + 3,0654$	0,9712
	Exponencial	$TS = 3,5939e^{0,0288x}$	0,912
Módulo elástico de Young (EM)	Polinómico	$EM = 0,0237x^2 + 1,7564x + 12,601$	0,9110
	Lineal	$EM = 3,1658x + 2,5919$	0,8977
	Exponencial	$EM = 19,891e^{0,0411x}$	0,9474
Porcentaje de elongación en la ruptura (%E)	Polinómico	$\%E = -0,0017x^2 - 0,2663x + 35,319$	0,9261
	Lineal	$\%E = -0,3651x + 36,021$	0,9210
	Exponencial	$\%E = 37,683e^{-0,016x}$	0,8973
Fuerza de punción (PF)	Polinómico	$PF = -0,0003x^2 + 0,0285x + 0,5098$	0,9733
	Lineal	$PF = 0,0150x + 0,6373$	0,7996
	Exponencial	$PF = 0,6231e^{0,0129x}$	0,7281

3.7. Color

El color de la película es un factor importante para la aceptación del consumidor en aplicaciones de envasado, tanto para las películas comestibles como también para

aquellas que no lo son. Los componentes (tipo, naturaleza y concentración del polímero) tienen influencia sobre las propiedades de color de las películas.

Los resultados de los parámetros de color de las películas de harina de triticale se muestran en la Tabla 7. Los altos valores de luminosidad (L^*) observados indican la alta transparencia de las películas de harina de triticale (Fig. 6), la cual es una característica deseada en las películas y recubrimientos que se utilizan para envasado. Los valores de L^* observados en este estudio se encuentran cercanos a los reportados para las películas de amaranto Tapia-Blácido *et al.* (2005), mientras que mayores valores fueron reportados para las películas de quitosán (Leceta *et al.*, 2015) y menores para las películas de goma de semillas de *Lepidium perfoliatum* (Sayedi *et al.*, 2014). Los valores del parámetro a^* , indicativo de cromaticidad del rojo-verde, observados en el presente estudio son similares al de las películas de harina de amaranto (Tapia-Blácido *et al.*, 2005), mientras que los valores del parámetro cromaticidad amarillo-azul (b^*) son menores que los de aquellas películas.

Hubo una disminución significativa ($p < 0,05$) en la abundancia del color verde (greenness) (a^*) y un incremento en la abundancia del color amarillo (yellowness) (b^*) en las películas de harina de triticale cuando el tiempo de almacenamiento fue mayor. Estas variaciones en los valores de b^* condujeron a valores de croma y tonalidad más altos de las películas de triticale. Además, los valores de ΔE^* mostraron que después del almacenamiento sólo mínimas diferencias de color pudieron ser apreciadas por el ojo humano ($\Delta E^* < 3$).

El índice blanco (WI) indica el grado de blancura y el índice amarillo (YI) indica el grado de amarillo. A medida que los días de almacenamiento transcurren (aumentan) los valores de WI disminuyen y los valores de YI se incrementan en las películas de harina de triticale.

Tabla 7. Valores de color (L*, a*, b*, WI, YI, C*, h* and ΔE) de las películas de harina de triticale a diferente tiempo de almacenamiento.

Días de almacenamiento	L*	a*	b*	WI	YI	C*	h*	ΔE
0	84,65 ± 0,61 ^a	-1,64 ± 0,27 ^a	3,93 ± 0,93 ^a	84,03 ± 0,57 ^a	6,64 ± 1,62 ^a	4,27 ± 0,87 ^a	-1,16 ± 0,09 ^a	0
7	85,07 ± 0,50 ^a	-0,43 ± 0,22 ^b	4,75 ± 1,01 ^{ab}	84,33 ± 0,39 ^a	7,98 ± 1,91 ^{ab}	4,77 ± 0,95 ^a	-1,48 ± 0,12 ^b	1,52 ± 0,32 ^a
15	85,21 ± 0,71 ^a	0,13 ± 0,08 ^b	4,35 ± 0,92 ^{ab}	84,58 ± 0,67 ^a	7,24 ± 1,73 ^{ab}	4,35 ± 0,86 ^a	-1,54 ± 0,12 ^b	1,66 ± 0,35 ^a
30	84,97 ± 0,98 ^a	0,23 ± 0,10 ^b	4,56 ± 1,07 ^{ab}	84,29 ± 0,76 ^a	7,67 ± 1,89 ^{ab}	4,57 ± 0,91 ^a	-1,52 ± 0,13 ^b	1,58 ± 0,35 ^a
45	84,24 ± 0,79 ^a	0,20 ± 0,10 ^b	4,23 ± 0,52 ^{ab}	83,68 ± 0,74 ^{ab}	7,17 ± 1,72 ^{ab}	4,23 ± 0,84 ^a	-1,52 ± 0,13 ^b	1,53 ± 0,32 ^a
60	84,01 ± 0,87 ^b	0,28 ± 0,15 ^b	5,03 ± 1,02 ^b	83,23 ± 0,68 ^b	8,55 ± 2,14 ^b	5,04 ± 1,06 ^a	-1,52 ± 0,14 ^b	1,86 ± 0,41 ^a

Dos valores seguidos por la misma letra en la misma columna no son significativamente diferentes (P < 0,05).

3.8. Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías de las películas de harina de triticale envejecidas y sin envejecer (superficie y sección transversal) se encuentran presentadas en la Figura 7, a una magnificación de 1000x. La matriz compacta de las películas es una buena indicadora de su integridad estructural.

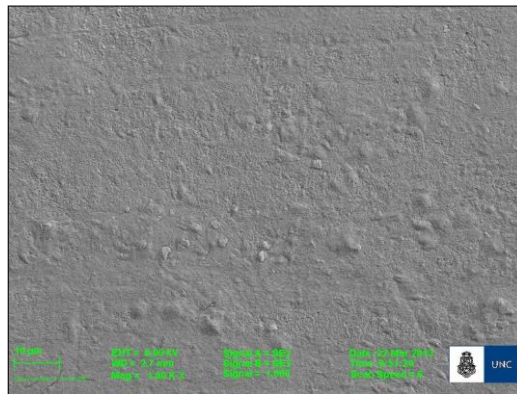
Las películas de harina de triticale presentaron un área de superficie compacta, suave y homogénea, lo que indica que formaron una estructura ordenada.

Los cambios en las propiedades mecánicas fueron acompañados de cambios en la estructura de la película como se observó con el microscopio electrónico de barrido (SEM).

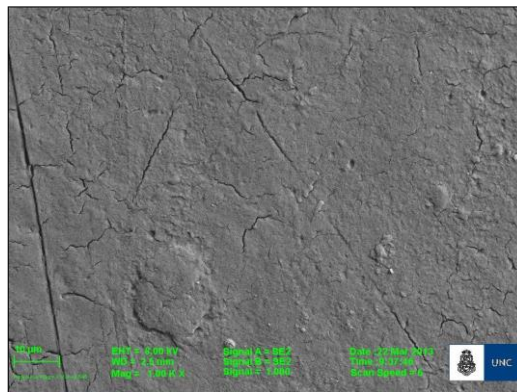
Las micrografías de las películas mostraron que luego de 60 días de almacenamiento, la muestra había sufrido una pequeña alteración, presentando una estructura con zonas discontinuas y unas pocas grietas o fisuras distribuidas a lo largo de la red.

Figura 7. Micrografías (SEM) de las películas de harina de triticale: superficie de película sin envejecer (estado inicial) (a) y superficie de la película de 60 días de almacenamiento (b). Sección transversal de película sin envejecer (c) y sección transversal de película envejecida de 60 días (d).

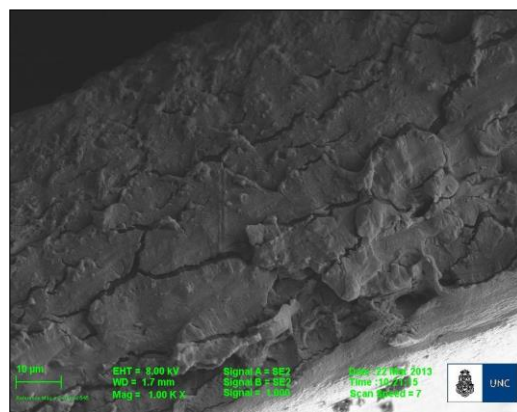
a)



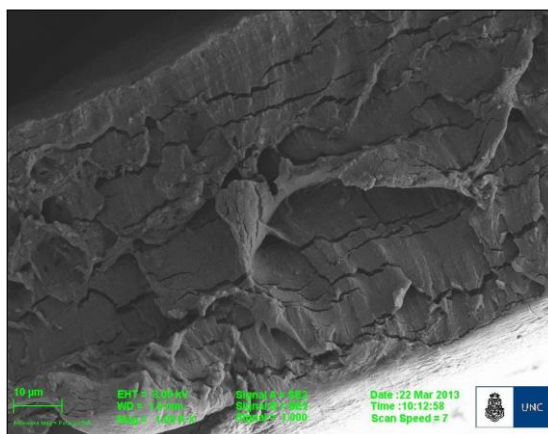
b)



c)



d)



3.9. Comparación de las películas de harina de triticale con películas de harinas varias y seleccionados sintéticos.

Debido a que la harina de triticale es una mezcla natural, las películas producidas a partir de esta materia prima poseen propiedades comparables a las de otras películas elaboradas con harinas de diferentes especies, como se muestra en la tabla 7. Se compararon los valores de fuerza máxima de ruptura (TS), porcentaje de elongación en la ruptura (%E), módulo elástico de Young (EM), fuerza de punción (PF) y permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas de harina de triticale y películas de harinas varias (Tabla 7).

En comparación con otras películas biodegradables, las películas de harina de triticale exhibieron muy buenas propiedades: tuvieron una mayor fuerza máxima de ruptura que las de amaranto, similar TS que las de harina de maíz azul y menor valor del EM que las de harina de banana, arroz, quinoa y achira (*Canna indica*) (Andrade-Mahecha *et al.*, 2012).

Las películas de harina de triticale también presentaron buena flexibilidad, como se ha visto en el valor del porcentaje de elongación en la ruptura (%E) y menor valor de fuerza de punción que las de harina de amaranto. También presentaron una excelente barrera al vapor de agua, con menor valor de WVP que las de harina de banana, de amaranto y de achira.

Tabla 8. Valores de fuerza máxima de ruptura (TS), porcentaje de elongación en la ruptura (%E), módulo elástico de Young (EM), fuerza de punción y permeabilidad al vapor de agua (WVP) de películas de harina de triticale y de películas de harinas varias.

Tipo de película (harinas)	TS (MPa)	%E	EM (MPa)	Fuerza de punción (N)	WVP (g/msPa)	Referencias
Triticale	2,81	34,63	18,67	0,48	$2,35 \times 10^{-11}$	Presente estudio
Banana	9,2	24,2	583,4		21×10^{-11}	Pelissari et al., 2013
Maíz azul	2,76-5,34	30-33,58				Valderrama-Solano <i>et al.</i> , 2014
Amaranto	1,2	95,4	4,3	1	$37,6 \times 10^{-11}$	Villaman-Dieguéz <i>et al.</i> , 2015
Amaranto	1,45	83,74	215	2,34		Tapia-Blácido <i>et al.</i> , 2005
Arroz-PBAT	7,1	300	89			Sousa <i>et al.</i> , 2013
Quínoa	4,1	88,4	138		6×10^{-11}	Araujo-Farro, 2008
Achira	7	14,6	231,7		53×10^{-11}	Andrade-Mahecha <i>et al.</i> , 2012

4. CONCLUSIONES

Con la utilización de una materia prima autóctona y de bajo costo, como el triticale, fue posible elaborar una película biodegradable en base a su harina, que se desarrolló efectivamente según la técnica de “casting”. En este trabajo fueron caracterizadas las propiedades físico-químicas, ópticas, de barrera, microscópicas y mecánicas de las películas elaboradas con harina de triticale. También fue investigado el efecto del tiempo de almacenamiento sobre dichas propiedades, y se obtuvieron las siguientes conclusiones:

Las películas de harina de triticale exhibieron propiedades comparables a las de otras películas elaboradas con harinas de otras especies.

Las propiedades funcionales de las películas de harina de triticale mantuvieron valores adecuados durante el almacenamiento, especialmente hasta los 45 días de almacenamiento, proporcionando adecuadas propiedades ópticas, de barrera, y mecánicas para un material renovable y biodegradable, resaltando el potencial de estas películas en aplicaciones de envasado.

Este estudio muestra el potencial uso de las películas de triticale como material de envasado, cuando hoy en día se necesitan materiales biodegradables con el fin de reducir la cantidad de desechos generados por los envases luego de haber sido utilizados.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Aguirre, A. V., León, A. E., & Rubiolo, O. J. 1996). Evaluación de la Actividad de α -Amilasa en Harinas de Triticale. *Información Tecnológica*, 7, 15-18.
- Aguirre, A., Borneo, R., & León, A. E. (2011). Properties of triticale flour protein based films. *LWT Food Science and Technology*, 44, 1853-1858.
- Aguirre, A., Borneo, R., & León, A. E. (2013a). Properties of triticale protein films and their relation to plasticizing–antiplasticizing effects of glycerol and sorbitol. *Industrial Crops and Products*. 50, 297-303.
- Aguirre, A., Borneo, R., & León, A. E. (2013b). Antimicrobial, mechanical and barrier properties of triticale protein films incorporated with oregano essential oil. *Food Bioscience*, 1, 2-9.
- Aider, M. (2010). Chitosan application for active bio-based films production and potencial in the food industry: review. *LWT- Food Science and Technology*, 43, 837-842.
- Andrade-Mahecha, M. M., Tapia-Blácido, D. R., & Menegalli, F. C. (2012). Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. *Carbohydrate Polymers*, 88, 449-458.
- Araujo-Farro, P. C. (2008). Development and optimization of biodegradables films made of products derivated from “royal” variety quinoa *Chenopodium Quinoa Willdenow*) seeds (PhD thesis). Unicamp, Brazil.
- Araya, A., & Meneses, L. (2010). Influencia de algunos ácidos orgánicos sobre las propiedades físico químicas de películas de quitosano obtenidas a partir de desechos de cangrejo. *Revista Tecnológica-Espol*, 23, 143-148.
- Arthan, A., Prodpran, T., & Benjakul, S. (2009). Round scad protein-based film: storage stability and its effectiveness for shelf-life extension of dried fish powder. *LWT- Food Science and Technology*, 42, 1238-1244.

- Arvanitoyannis, I., Psomiadou, E., Nakayama, A., Aiba, S., & Yamamoto, N. (1997). Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, Part 3. *Food Chemistry*, 60(4), 593-604.
- ASTM. (1990). Standard test method of water vapor transmission of materials. E96-00. In: Annual Book of American Standard Testing Methods. ASTM, Philadelphia, PA.
- ASTM. (2002). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-02. In: Annual Book of American Standard Testing Methods. ASTM, Philadelphia, PA.
- Avendaño-Romero, G., López-Malo, A., & Paolu, E. (2013). Propiedades del alginato y aplicaciones en alimentos. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 7(1), 87-96.
- Ávila-Sosa, R., & López-Malo, A. (2008). Aplicación de sustancias antimicrobianas a películas y recubrimientos comestibles. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 2 (2), 4-13.
- Baeva, M., & Panchev, I. (2005). Investigation of the retaining effect of a pectin-containing edible film upon the crumb ageing of dietetic sucrose-free sponge cake. *Food Chemistry*, 92, 343-348.
- Bahram, S., Resai, M., Soltani, M., Kamali, A., Ojagh, S. M., & Abdollahi, M. (2013). Whey protein concentrate edible film activated with cinnamon essential oil. *Journal of Food Processing and Preservation*, 38, 1251-1258.
- Bartolozzo, J. C. (2015). Desarrollo de películas de harina de triticale como recubrimiento de productos de panificación tipo “muffins” y su efecto durante el almacenamiento. *Tesis de Maestría*. Argentina: Universidad Nacional de Córdoba. Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos Córdoba.
- Bartolozzo, J., Borneo, R., & Aguirre, A. (2016). Effect of triticale-based edible coating on muffin quality maintenance during storage. *Journal of Food Measurement and Characterization*. 10, 88-95.

- a mler, E., Chalapud, M., Carelli A., A., & Martini, S. (2012). Preparación y análisis de propiedades físicas de películas elaboradas con pectinas cítricas y ceras de girasol. *IV Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos*. Cordoba, Argentina.
- Bodart, M., De Peñaranda, R., Deneeyer, A., & Flamant, G. (2008). Photometry and colorimetry characterisation of materials in daylighting evaluation tools. *Building and Environment*, 43(12), 2046-2058.
- Borneo, R., Alba, N., & Aguirre, A. (2016). New films based on triticale flour: Properties and effects of storage time. *Journal of Cereal Science*, 68, 82-87.
- Bourtoom, T. (2008). Edible films and coatings: characteristics and properties. *International Food Research Journal*, 15, 1-12.
- Bravin, B., Peressini, D., & Sensidoni, A. (2006). Development and application of polysaccharide-lipid edible coating to extend shelf-life of dry bakery products. *Journal of Food Engineering*, 76, 280-290.
- Cao, N., Fu, Y., & He, J. (2007). Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films. *Food Hydrocolloids*, 21(7), 1153-1162.
- Carena, M. J., Editor. (2009). Cereals, Handbook of Plant Breeding. *Springer*, 267-285.
- Castro, N., Rufach, H., Capellino, F., Domínguez, R., & Paccapelo, H. (2011). Evaluación del rendimiento de forraje y grano de triticales y tricepiros. *Revista de Investigaciones Agropecuarias*, 37(3), 281-289.
- Chambi, H., & Grosso, C. (2006). Edible films produced with gelatin and casein cross-linked with transglutaminase. *Food Research International*, 39(4), 458-466.
- Chien, P. J., Sheu, F., & Yang, F. H. (2007). Effects of edible chitosan coating on quality and shelf life of sliced mango fruit. *Journal of Food Engineering*, 78(1), 225-229.
- Cho, S. Y., Park, J. W., Batt, H. P., & Thomas, R. L. (2007). Edible films made from membrane processed soy protein concentrates. *LWT-Food Science and Technology*, 40(3), 418-423.

- Denavi, G., Tapia-Blácido, D. R., Añon, M. C., Sobral, P. J. A., Mauri, A.N., & Menegalli F. C. (2009). Effects of drying conditions on some physical properties of soy protein films. *Journal of Food Engineering*, 90, 341-349.
- Di Gioia, L., & Guilbert, S. (1999). Corn protein-based thermoplastic resins: effect of some polar and amphiphilic plasticizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(3), 1254-1261.
- Di Rienzo, J. A., Casanoves, F., Balzarini, M. G., Gonzalez, L., Tablada, M., & Robledo, C. W. (2014). *InfoStat Version 2014*. Grupo InfoStat, FCA. Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. URL <http://www.infostat.com.ar>.
- Dias, A. B., Muller, C. M. O., Larotonda, F.D.S., & Laurindo, J.B. (2010). Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *Journal of Cereal Science*, 51, 213-219.
- Donaire, G., Bainotti, C., Masiero, B., Gutiérrez, C., Conde, B., Salines, J., & Gómez, D. (2011). Evaluación de cultivares de triticale doble propósito. *Informe de Actualización Técnica. EEA Marcos Juárez*, (18).
- Enríquez, C. M., Velasco, M. R., & Ortiz, G. V. (2012). Composición y procesamiento de películas biodegradables basadas en almidón. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 10(1), 182- 192.
- Escobar, D., Sala, A., Silvera, C., & Harsipe, R. (2011). Películas biodegradables y comestibles desarrolladas en base a aislado de proteínas de suero lácteo: estudio de dos métodos de elaboración y del uso de sorbato de potasio como conservador. *INNOTEC*, (4), 33-36.
- Gallo, G. A. (2016). Estudio de propiedades fisicoquímicas y biológicas de películas bioactivas a base de quitosano y su efecto sobre la extensión de la vida útil de vegetales mínimamente procesados. (*Doctoral dissertation*).
- García, M., Pinotti, A., Martino, M. & Zaritzky, N. (2004). Characterization of composite hydrocolloid films. *Carbohydrate Polymer* 56, 339-345.
- Gontard, N., Guilbert, S., & CUQ, J. L. (1992). Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of Food Science*, 57(1), 190-195.

- González-Aguilar, G. A., Monroy-García, I., Goycoolea-Valencia, F., Diaz-Cinco, M. E., & Ayala Zavala, J. F. (2005). Cubiertas comestibles de quitosano. Una alternativa para prevenir el deterioro microbiano y conservar la calidad de papaya fresca cortada. *Proceedings of the Simposium "Nuevas tecnologías de conservación y envasado de frutas y hortalizas. Vegetales frescos cortados"* La Habana, Cuba, 121-133.
- Guilbert, S. (1986). Food packaging and preservation. *Theory and Practice in Technology and Application of Edible Protective Films. Elsevier Applied Science Publishing Co., London, England. pp, 371-394.*
- Guo, X., Lu, Y., Cui, H., Jia, X., Bai, H., & Ma, Y. (2012). Factors affecting the physical properties of edible composite film prepared from zein and wheat gluten. *Molecules, 17*(4), 3794-3804.
- Gutiérrez, T. J., Morales, N. J., Pérez, E., Tapia, M. S., & Famá, L. (2015). Physico-chemical properties of edible films derived from native and phosphated cush-cush yam and cassava starches. *Food Packaging and Shelf Life, 3*, 1-8.
- Guzmán, L. E., Acevedo, D., Romero, L., & Estrada, J. (2015). Elaboración de una Película Comestible a Base de Colágeno Incorporado con Nisina como Agente Antimicrobiano. *Información Tecnológica, 26* (3), 17-24.
- Han, J. H., & Gennadios, A. (2005). Edible films and coatings: a review. *Innovations in Food Packaging, 239*, 262.
- Han, J. H., & Krochta, J. M. (2007). Physical properties of whey protein coating solutions and films containing antioxidants. *Journal of Food Science, 72*, 308-315.
- Hernández-Muñoz, P., Kanavouras, A., Ng, P. & Gavara, R. (2003). Development and characterization of biodegradable films made from wheat gluten protein fractions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51*(26), 7647-7654.
- Huertaa, A. C., Rincóna, M. C., Inciartea, A. C. V., & Lòpeza, A. (2012). Obtención y caracterización de películas de quitosano elaborado a partir de los desechos de la industria cangrejera. *Revista Iberoamericana de Polímeros, 13*(3), 77-88.

- Indurain, I. P. (2010). Evaluación de variedades de triticale para distintos aprovechamientos: grano, forraje y biomasa energética y estudio comparativo con variedades de trigo.
- Joshi, R., & Brimelow, C. (2002). Colour measurement of food by color reflectance. En D. B. MacDougall (Ed.), *Colour in Food: Improving Quality* (págs. 82-114). Boca Ratón, USA: CRC Press.
- Karbowiak, T., Debeaufort, F., & Voilley, A. (2007). Influence of thermal process on structure and functional properties of emulsion-based edible films. *Food Hydrocolloids*, 21(5), 879-888.
- Kerch, G., & Korkhov, V. (2011). Effect of storage time and temperature on structure, mechanical and barrier properties of chitosan-based films. *European Food Research and Technology*, 232(1), 17-22.
- Kloster, A.M., Bainotti, C., Cazorla, C., Amigone, M.A, Donaire, G. & Baigorria T. (2013). Triticale. Un cultivo invernal plástico y multifuncional. *Planteos Ganaderos*. 50-56.
- Leceta, I., Peñalba, M., Arana, P., Guerrero, P., & De La Caba, K. (2015). Ageing of chitosan films: Effect of storage time on structure and optical, barrier and mechanical properties. *European Polymer Journal*, 66, 170-179.
- León, A. E., & Rosel, C. M. Editores. (2007). De tales harinas, tales panes. Granos, harinas y productos de panificación en Iberoamérica. Hugo Báez Editor. 163-187.
- López-Díaz, A.S., López-Malo, A. & Palou, E. (2015). Películas comestibles elaboradas a base de frutas y verduras. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 9, 41-52.
- Macario-Becerril, R. (1998). El Triticale (X Triticosecale Wittmack) en la alimentación humana. *Tesis profesional*. Universidad Autónoma de Chapingo, Departamento de Ingeniería Agroindustrial. Chapingo, México.
- Magaña-Alemán, F. (2007). Diseño de un material de empaque biodegradable a base de aislado de proteína de suero adicionado con agentes microbianos naturales. *Tesis de Maestría*. México: Universidad Autónoma de Querétaro.

- Mali, S., Grossmann, M. V. E., García, M. A., Martino, M. N., & Zaritzky, N. E. (2006). Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*, 75(4), 453-460.
- Mangavel, C., Barbot, J., Gueguen, J., & Popineau, Y. (2003). Molecular determinants of the influence of hydrophilic plasticizers on the mechanical properties of cast wheat gluten films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(5), 1447-1452.
- Mármol, Z., Páez, G., Rincón, M., Araujo, K., Aiello, C., Chandler, C., & Gutiérrez, E. (2013). Quitina y Quitosano polímeros amigables. Una revisión de sus aplicaciones/Chitin and Chitosan friendly polymer. A review of their applications. *Revista Tecnocientífica URU*, (1), 53-58.
- Márquez, R., Escobar, D., Sala, A., & Silvera, C. (2011). Elaboración, caracterización y comparación de películas comestibles en base a aislado de proteínas de suero lácteo (WPI). *INNOTEC*, (3), 57-62.
- Martínez-Camacho, A. P., Cortez-Rocha, M. O., Ezquerra-Brauer, J. M., Graciano-Verdugo, A. Z., Rodríguez-Félix, F., Castillo-Ortega, M. M., ... & Plascencia-Jatomea, M. (2010). Chitosan composite films: Thermal, structural, mechanical and antifungal properties. *Carbohydrate Polymers*, 82(2), 305-315.
- Marzo, I., Mendoza, M., & Maté, J. I. (2012). Efecto del tipo y contenido de aceites esenciales sobre las propiedades mecánicas y barrera de películas comestibles basadas en zeína. *IV Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos*. Córdoba, Argentina.
- Mate, J. I., & Krochta, J. M. (1996). Whey protein coating effect on the oxygen uptake of dry roasted peanuts. *Journal of Food Science*, 61(6), 1202-1207.
- Matsui, K., Larotonda, F., Paes, S., Luiz, D., Pires, A. & Laurindo, J. (2004). Cassava bagasse-Kraft paper composites: analysis of influence of impregnation with starch acetate on tensile strength and water absorption properties. *Carbohydrate Polymer* 55, 237-243.

- Mellado, M., Matus, I., & Madariaga, R. (2008). Antecedentes sobre el triticale en Chile y otros países. *Boletín*, (183), 74.
- Mendoza-Elos, M., Cortez-Baheza, E., Rivera-Reyes, J. G., Rangel-Lucio, J. A., Andrio-Enríquez, E., & Cervantes-Ortiz, F. (2011). Época y densidad de siembra en la producción y calidad de semilla de triticale (X Triticosecale Wittmack). *Agronomía Mesoamericana*, 22(2), 309-316.
- Mergoum, M., & Gómez-Macpherson, H. (2004). Triticale improvement and production. *FAO Plant Production and Protection Paper*, 179, 37-48.
- Mohseni, S., Ghavidel, R. A., & Asl, A. F. A. (2014). Shelf life extension of fresh-cut apples using whey protein concentrate, soy protein isolate, carrageenan and alginate films. *International Journal of Biosciences (IJB)*, 5(4), 60-67.
- Montalvo, C., López-Malo, A., & Palou, E. (2012). Películas comestibles de proteína: características, propiedades y aplicaciones. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 6(2), 32-46.
- Núñez-Solís, A. C. (2014). Obtención de una película de bioplástico a partir del colágeno de las patas de pollo. Tesis de Grado para la obtención del Título de Ingeniera Química. Carrera de Ingeniería Química. Quito: UCE. 96 p.
- Oh, J. H., Wang, B., Field, P. D., & Aglan, H. A. (2004). Characteristics of edible films made from dairy proteins and zein hydrolysate cross-linked with transglutaminase. *International Journal of Food Science and Technology*, 39(3), 287-294.
- Olabarrieta, I., Cho, S. W., Gällstedt, M., Sarasua, J. R., Johansson, E., & Hedenqvist, M. S. (2006). Aging properties of films of plasticized vital wheat gluten cast from acidic and basic solutions. *Biomacromolecules*, 7(5), 1657-1664.
- Oliete B., Pérez G.T., Gómez M., Ribotta P.D., Moiraghi M. & León A. E. (2010). Use of wheat, triticale and rye flours in layer cake production. *International Journal of Food Science and Technology* 45, 697-706.
- Oregel-Zamudio, E., Aguilar, C. N., Oyoque-Salcedo, G., Angoa-Pérez, M. V., & Mena-Violante, H. G. (2016). Caracterización fisicoquímica de películas

- comestibles a base de cera de candelilla. *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha*, 1(1), 1-7.
- Park, S. Y., Jun, S. T., & Marsh, K. S. (2001). Physical properties of PVOH/chitosan-blended films cast from different solvents. *Food Hydrocolloids*, 15, 499-502.
- Parzanese M. (2011). Películas y Recubrimientos Comestibles. Tecnologías para la Industria Argentina. *Alimentos Argentinos*, 1-11.
- Pei, Y., Yang, J., Liu, P., Xu, M., Zhang, X., & Zhang, L. (2013). Fabrication, properties and bioapplications of cellulose/collagen hydrolysate composite films. *Carbohydrate Polymers*, 92(2), 1752-1760.
- Pelissari, F. M., Andrede-Mahecha, M. M., do Amaral-Sobral, P. J., Menegalli, F. C. (2013). Optimization of process conditions for the production of films based on the flour from plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *LWT Food Science and Technology*. 52, 1-11.
- Peña-Serna, C. (2015). Desenvolvimento de filmes biodegradáveis à base de zeína, caracterização das propriedades funcionais e estruturais e avaliação do uso como cobertura na conservação das características físico-químicas do queijo Minas padrão.
- Pérez, G. T., León, A. E, Ribotta, P. D., Aguirre, A. V., Rubiolo, O. J., & Añon, M. C., (2003). Use of triticale flours in craker-making. *European Food Research and Technology*, 217, 134-137.
- Pérez-Álvarez, J. A., Fernandez-Lopez, J., Sayas, M. E., & Rosmini, M. (1999). Determinación objetiva del color en los alimentos. *Techno Food*, 11, 18-28.
- Pérez-Gago, M. B., & Krochta, J. M. (2005). Emulsion and bi-layer edible films. *Innovations in Food Packaging*, 384-402.
- Peris-Jiménez, N. (2014). Películas de zeína con LAE y catequina para la protección bioactiva de alimentos perecederos envasados. <http://hdl.handle.net/10251/57656>.

- Quinn, G., Conahan, F. J., O'Riordan, O., O'Sullivan, G., & Longares, A. (2003). Role of covalent and noncovalent interactions in formation of films from unheated whey protein solutions following pH adjustment. *Journal of Food Science*, *68*, 2284-2288.
- Quintero, C. J., Falguera, V., & Muñoz, H. A. (2010). Películas y recubrimientos comestibles: importancia y tendencias recientes en la cadena hortofrutícola. *Revista Tumbaga*, *5*, 93-118.
- Rakha, A., Aman, P., & Andersson, R. (2011). Dietary fiber in triticale grain: Variation in content, composition, and molecular weight distribution of extractable components. *Journal of Cereal Science*, *54*, 324-331.
- Ramos, Ó. L., Pereira, J. O., Silva, S. I., Fernandes, J. C., Franco, M. I., Lopes-da-Silva, J. A., & otros. (2012). Evaluation of antimicrobial edible coatings from a whey protein isolate base to improve the shelf life of cheese. *Journal of Dairy Science*, *95*(11), 6282-6292.
- Ramos-García, M. D. L., Bautista-Baños, S., Barrera-Necha, L. L., Bosquez-Molina, E., Alia-Tejagal, I., & Estrada-Carrillo, M. (2010). Compuestos antimicrobianos adicionados en recubrimientos comestibles para uso en productos hortofrutícolas. *Revista Mexicana de Fitopatología*, *28*(1), 44-57.
- Reyes-Avalos, M. C., Contreras-Esquivel, J. C., Aguilar-González, C. N., Montañez-Saenz, J. C., & Meza-Velázquez, J. A. (2016). Cambios en la permeabilidad y propiedades mecánicas de películas bicapa de alginato y quitosan en diferentes humedades relativas. *Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de los Alimentos*, *1*, 931-936.
- Rhim, J. W., & Shellhammer, T. H. (2005). Lipid-based edible films and coatings. *Innovations in Food Packaging*, 362-383.
- Ribotta, P. D., León, A. E., Aguirre, A. V., & Beltramo, D. M. (2002). Medición Instrumental del Color en Galletitas Dulces de Triticale: Influencia del Contenido de Cenizas. *Información Tecnológica*, *13*, 171-174.

- Ribotta, P. D., & Tadini, C. C. (Edits.). (2009). *Alternativas tecnológicas para la elaboración y conservación de productos panificados*. Córdoba: Universidad Nacional de Córdoba. Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.
- Rodríguez, D., & Schöbitz R. (2009). Película antimicrobiana a base de proteína de suero lácteo, incorporada con bacterias lácticas como controlador de *Listeria monocytogenes*, aplicada sobre salmón ahumado. *Biotechnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 7(2), 49-54.
- Rodríguez-Marín, M. I, Bello-Perez, L. A., Yoe-Madeira, H., & González-Soto, R. A. (2013). Propiedades mecánicas y de barrera de películas elaboradas con harina de arroz y plátano reforzadas con nanopartículas: estudio con superficie de respuesta. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12, 165-176.
- Romero-Bonivento, L., Estrada-Berrocal, Y., Guzmán-Carrillo, L. D., Pedraza-Daro, B. A., & Matiz-Melo, G. A. (2011). Elaboración de una película comestible a base de colágeno incorporado con nisina como agente antimicrobiano para reducir la pérdida de humedad y oxidación de las grasas en filetes de carne de cerdo en refrigeración. (Doctoral dissertation, Universidad de Cartagena).
- Rubiolo, O. J., Ferretti, S., Ribotta, P. D., Aguirre, A. V., & León, A. E. (1998). Incidencia del contenido proteico de las harinas de triticale sobre su aptitud para elaborar galletitas. *Información Tecnológica*, 9, 87-91.
- Saavedra, N., & Algecira, N. A. (2010). Evaluación de películas comestibles de almidón de yuca y proteína aislada de soya en la conservación de fresas. *NOVA*, 8(14), 121-240.
- Sayedi, S., Koocheki, A., Mohebbi, M., & Zahedi. (2014). Lepidium perfoliatum seed gum: a new source of carbohydrate to make a biodegradable film. *Carbohydrate Polymers*, 101, 309-358.
- Sivarooban, T., Hettiarachchy, N. S., & Johnson, M. G. (2008). Physical and antimicrobial properties of grape seed extract, nisin, and EDTA incorporated soy protein edible films. *Food Research International*, 41(8), 781-785.
- Sobral, P. D. A., Menegalli, F. C., Hubinger, M. D., & Roques, M. A. (2001). Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids*, 15(4), 423-432.

- Sousa, G. M., Júnior, M. S., & Yamashita, F. (2013). Active biodegradable films produced with blends of rice flour and poly (butylene adipate co-terephthalate): effect of potassium sorbate on film characteristics. *Materials Science and Engineering: C*, 33(6), 3153-3159.
- Tapia-Blácido, D., do Amaral-Sobral, P. J., & Menegalli, F. C. (2013). Effect of drying conditions and plasticizer type on some physical and mechanical properties of amaranth flour films. *LWT Food Science and Technology*, 50, 392-400.
- Tapia-Blácido, D., Sobral, P. J., & Menegalli, F. C. (2005). Development and characterization of biofilms based on Amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). *Journal of Food Engineering*, 67(1), 215-223.
- Tharanathan, R. N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science Technology*, 14, 71-78.
- Toğrul, ., & Arslan, N. (2003). Production of carboxymethyl cellulose from sugar beet pulp cellulose and rheological behaviour of carboxymethyl cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 54(1), 73-82.
- Valderrama-Solano, A.C., & Rojas de Gante, C. (2014). Development of biodegradable films based on blue corn flour with potential applications in food packaging. Effects of plasticizers on mechanical, thermal, and microstructural properties of flour films. *Journal of Cereal Science*, 60(1), 60-66.
- Velasco, M. R., Enríquez C. M., Torres R. A., Palacios, L., & Ruales M. J. (2012). Caracterización morfológica de películas biodegradables a partir de almidón modificado de yuca, agente antimicrobiano y plastificante. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 10(2), 152-159.
- Villada, H. S., Acosta, H. A., & Velasco, R. J. (2007). Biopolímeros naturales usados en empaques biodegradables. *Temas Agrarios*, 12(2).
- Villaman-Diéguez, M. C., Pelissari, F. M., do Amaral Sobral, P. J., & Menegalli, F. C. (2015). Effect of process conditions on the production of nanocomposite films based on amaranth flour and montmorillonite. *LWT-Food Science and Technology*, 61(1), 70-79.
- Westland, S. (2001). Espacio de color. Lab. Perfil ICC. Teoría del color.

- Xiong, H., Tang, S.W., Tang, H., & Zou, P. (2007). The structure and properties of a starch-based biodegradable film. *Carbohydrate Polymers*, *71*, 263-268.
- Yam, K., Takhistov, P., & Miltz, J. (2005). Intelligent packaging: concepts and applications. *Journal of Food Science*, *70*, 1-9.
- Zeng, X., Duan, Y., Zhe, W., Jiang, J., Wang, S., & Wang, M. (2013). Edible coating based on soy protein to improve shelf life and overall quality of minimally processed jujubes. *Journal Food, Agriculture and Environment*, *11*, 263-269.

6. ANEXOS

ANEXO I: resumen del trabajo presentado en el “XIV Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de los Alimentos” en los días 23, 24 y 25 de Octubre de 2013 en Rosario, Argentina.

PELÍCULAS PREPARADAS A PARTIR DE HARINA DE TRITICALE. INFLUENCIA DEL ESPESOR SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y DE COLOR

ALBA, María N.(1); BORNEO, Rafael; AGUIRRE, Alicia.

ICYTAC (Universidad Nacional de Córdoba - CONICET) *Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba.*
albam.natalia@hotmail.com

El uso de nuevos materiales para la preparación de películas biodegradables está condicionado a sus propiedades funcionales, las cuales están influenciadas por muchos factores, incluido su grosor. El objetivo de este trabajo fue estudiar la influencia del espesor en películas preparadas a partir de harina de triticale (x *Triticosecale* Wittmack). Las películas se prepararon a partir de soluciones filmogénicas (SF) conteniendo 4g harina/100ml SF, con glicerol como plastificante (30g/100g harina), según la técnica de “casting”. Los diferentes espesores de las películas se lograron colocando distintas cantidades de SF en moldes siliconados. El grosor de las películas se evaluó con un micrómetro Schwyz modelo SC1 y las propiedades mecánicas de las películas (fuerza máxima de ruptura, porcentaje de elongación en la ruptura, módulo elástico de Young y fuerza de punción) con un texturómetro TA.XT2i-Stable Micro System. La determinación del color de las películas se realizó con espectrofotómetro de reflectancia Minolta 508d (CIE-Lab). Los resultados se trataron estadísticamente mediante análisis

de varianza ($p < 0,05$). El espesor de las películas aumentó linealmente desde 97 hasta 234 μm con la cantidad de SF adicionada en los moldes. Las propiedades mecánicas de las películas de triticale se vieron significativamente afectadas por el espesor, excepto el módulo de Young. La fuerza máxima a la ruptura aumentó de 2,46 a 3,59N y el porcentaje de elongación disminuyó de 58,24 a 19,15, cuando el espesor de las películas aumentó de 97 a 234 μm . La fuerza de punción aumentó linealmente ($R^2 = 0,96$) con el espesor de las películas. Las mediciones de color indicaron que con el aumento del grosor las películas presentaron valores mayores de ΔE (diferencia de color), a^* y b^* , C^* (saturación), H^* (tonalidad) y menores de L^* (luminosidad). Estos resultados indican un reforzamiento del entramado molecular e incremento de las interacciones entre los componentes de las películas de triticale con el aumento de su espesor.

Palabras claves: películas, triticale, propiedades mecánicas, color.

ANEXO II: resumen del trabajo presentado en el “XIV Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de los Alimentos” en los días 23, 24 y 25 de Octubre de 2013 en Rosario, Argentina.

ESTUDIO DEL EFECTO DEL TIEMPO DE ALMACENAMIENTO SOBRE LAS PROPIEDADES DE PELÍCULAS DE HARINA DE TRITICALE

ALBA, Natalia., BORNEO, Rafael.; AGUIRRE, Alicia;

ICYTAC (Universidad Nacional de Córdoba - CONICET) *Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba.*
aaguirre@efn.uncor.edu

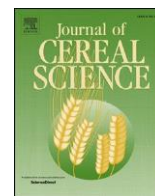
La demanda de los consumidores de productos alimenticios atractivos, frescos, nutritivos, seguros y convenientemente envasados, junto con la necesidad de minimizar el impacto ambiental ha llevado al estudio y desarrollo de películas y recubrimientos biodegradables y comestibles aptos para empaquetado. Para ello es importante determinar la adecuada combinación de las necesidades del alimento y de las propiedades del material de envasado para lograr los óptimos resultados de calidad. La necesidad de transporte y distribución de los productos desde las plantas de producción y procesado hasta los puntos de venta prolonga los períodos de almacenamiento. A diferencia de los films sintéticos, la inestabilidad intrínseca de los biopolímeros formadores de películas puede hacer que sus propiedades varíen con el tiempo. Estas variaciones pueden afectar la funcionalidad de las películas. El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto del tiempo sobre las propiedades funcionales de películas elaboradas con harina de triticale (x *Triticosecale* Wittmack). Las películas se prepararon según la técnica de evaporación del solvente. Se evaluó el efecto del tiempo de almacenamiento (hasta 5 semanas) sobre sus propiedades. Se determinó: contenido de humedad, solubilidad en agua y permeabilidad al vapor de agua. Las propiedades mecánicas de las películas (resistencia máxima a la ruptura, porcentaje de elongación en la ruptura, módulo elástico de Young y fuerza de punción) se midieron con un

texturómetro TA.XT2i-Stable Micro System. La determinación del color de las películas se realizó con espectrofotómetro de reflectancia Minolta 508d por el método L^* , a^* y b^* . La microestructura de las películas se caracterizó con un microscopio electrónico de barrido. Los resultados se trataron estadísticamente mediante análisis de varianza y los resultados fueron comparados por el Student's t -test a nivel de significación de $p < 0,05$. El contenido de humedad y la permeabilidad al vapor de agua de las películas no variaron significativamente, mientras que la solubilidad al agua aumentó con el tiempo de almacenamiento. Se observó disminución de luminosidad y aumento de la coloración amarillo-rojizo de las películas con el tiempo (aumento de L^* y a^* y disminución de b^*). El almacenamiento produjo aumento en la resistencia máxima a la ruptura, módulo elástico de Young y fuerza de punción y disminución en el porcentaje de elongación en la ruptura, así como la aparición de grietas en la microestructura de las películas de triticale. Como conclusión, estos resultados mostraron la factibilidad de las películas de harina de triticale como material de recubrimiento, y deben ser considerados para optimizar la aplicación tecnológica de las mismas.

ANEXO III: New films based on triticale flour: Properties and effects of storage time

Contents lists available at [ScienceDirect](http://www.sciencedirect.com)

Journal of Cereal Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcs

New films based on triticale flour: Properties and effects of storage time

Rafael Borneo ^{a, b}, Natalia Alba ^a, Alicia Aguirre ^{a, b, *}^a Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina^b ICYTAC, CONICET, Córdoba, Argentina

article info

Article history:

Received 31 July 2015

Received in revised form

4 January 2016

Accepted 7 January 2016

Available online 9 January 2016

Keywords:

Triticale flour film

Storage

Barrier properties

Mechanical properties

abstract

In this study, new films based on triticale flour were prepared by using the casting technique. Colour, microstructure, mechanical, physicochemical and water vapour barrier properties were determined. Triticale flour films were aged up to 60 days at 52% relative humidity and 25 °C. The influence of storage time on functional properties was also studied. All films presented high (from 84.01 to 85.21) lightness values (L*). Results showed that during storage the values of permeability of the films did not change significantly. Tensile strength, elastic modulus of Young and puncture force values increased and the percent of elongation at break decreased towards the last days of storage. Analysis of SEM images of films showed the appearance of small cracks at 60 days of storage. After 45 days of storage, triticale flour films maintained acceptable functional properties. In conclusion, films based on triticale flour showed properties that make them a substantial potential to be incorporated in food packaging applications.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Food packaging materials are intended to preserve food quality during the storage and distribution chain and also to protect it from deterioration, damage or outside contamination. Nowadays, research interest on natural sources for biodegradable films has emerged due to the non-degradability of current synthetic packaging materials. These studies have mainly focused on developing films to exert the main desired features of conventional synthetic materials, such as high mechanical strength, softness, lightness, water resistance, and so on. The major potential alternatives to plastics, which have been studied extensively, are biopolymers including polysaccharides, proteins and lipids (Bravin et al., 2006; Mali et al., 2006; Aguirre et al., 2011; Gutiérrez et al., 2015). Researchers have commonly used extracted, purified and mixed biopolymers to produce films. Another alternative is the use of flours prepared from crops, which are natural complex blends of starch, protein, and lipids (Valderrama Solano and Rojas de Gante, 2014). Tapia-Blácido et al. (2005) developed biodegradable films from amaranth flour, Dias et al. (2010) from rice flour, Pelissari et al. (2013) from flour from plantain bananas and Valderrama Solano

and Rojas de Gante (2014) from corn flour.

The use of blends directly obtained from agricultural sources takes advantage of each of its natural component and appears to be a new opportunity for biodegradable films (Tapia-Blácido et al., 2005; Dias et al., 2010). Triticale flour can be considered such a natural mixture and consequently a suitable raw material for preparing edible or biodegradable films. Besides its advantages in terms of sustainability, there is interest in using triticale flour to produce new biodegradable materials to add value to a traditional crop developing new products. Triticale (*x Triticosecale* Wittmack) is the hybrid between wheat (*Triticum* ssp) and rye (*Secale* ssp). The main goal in creating this cereal was to produce a grain with many of the advantages of traditional wheat (for product development) with the ability of rye to thrive in adverse conditions. Interest in triticale has developed around several areas of potential use for the grain. Quality evaluation of triticale grain for baking showed that it is inferior to bread-making wheat but it is often considered superior to rye. Triticale is a good source of protein, aminoacids and vitamins B. This cereal may be suitable for grain production, forage, energy, bioethanol production (Jørgensen et al., 2007; Pejin et al., 2009; Marković et al., 2014) and its proteins for film formation (Mali et al., 2006; Aguirre et al., 2013a, 2013bbib_Aguirre_et_al_2013b). The versatility that triticale offers as a grain, and forage and as a biofuel feedstock adds to the economic viability that sustains the interest in the crop. Although

* Corresponding author. Química Aplicada, FCEyN, UNC, Av. Velez Sarsfield 1600, Córdoba, CP 5000, Argentina

E-mail address: aaguirre@efn.uncor.edu (A. Aguirre).

triticale is a suitable grain for human diet, the overall food market for triticale is very small. To the best of our knowledge our research group is the first to use triticale flour to obtain films for food packaging. The objectives of the present study were to develop triticale flour films, characterize their physicochemical, optical, barrier, microscopic and mechanical properties and to investigate the effects of storage time on them.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Triticale flour (moisture content, 13.25 ± 0.02 g 100 g⁻¹, protein content, 8.88 ± 0.02 g 100 g⁻¹, ash content, 0.61 ± 0.02 g 100 g⁻¹, particle size: pass through a US Standard Sieve No 100) was donated by Campeloni Semillas S.A. (Argentina). All chemical reagents used in this research were purchased from Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Germany) and were of analytical grade.

2.2. Film formation

Triticale flour was used as film-forming component. An important technical advantage is that this method avoids the process of purifying proteins and starches from cereals. Therefore, the cereal grain's total composition (excluding the pericarp) is used to obtain the film (Valderrama Solano and Rojas de Gante, 2014). Film-forming solutions were obtained by dispersion of triticale flour (4.0 g/100 mL) in water for 15 min (pH 10.7). Glycerol (30 g/100 g flour), used as plasticizer, was added and the resulting dispersion was then magnetically stirred for 15 min at 75 °C. The film-forming solution was then allowed to cool at room temperature. This concentration was chosen based on previous studies where it was found that an adequate plasticizing effect cannot be obtained below this critical concentration. Films were prepared by using the casting technique. Measured volumes (12 mL) of the film-forming solution were poured onto a horizontal flat silicon tray (12 cm diameter) to allow water and ethanol to evaporate. Films were dried 18 h at 40 °C in an oven with air circulation.

2.3. Storage of films

Dry films were peeled off the casting surface and preconditioned prior to the characterization in an environmental chamber at 25 °C and 52% relative humidity (RH). RHs were obtained using saturated salt solutions of Mg(NO₃)₂ for at least 72 h prior to testing. Aged triticale flour films were stored until for 60 days at 52% relative humidity and 25 °C.

2.4. Film thickness

The thickness of the films was determined with a micrometre Schwyz SC1. The average value of six thickness measurements at different locations on each film sample was used in all calculations.

2.5. Moisture content of films

Moisture content (MC) of triticale flour films was determined according to Aguirre et al. (2011). Triplicate measurements of MC were conducted for each type of film and an average was taken as the result.

2.6. Colour measurement

A Konica Minolta 508d spectrophotometer was used to measure the colour of the films. Film specimens were placed on a white

plate, and the CIELAB colour scale was used to measure colour: L* ¼ 0 (black) to L* ¼ 100 (white), -a*(greenness) to þa*(redness), and eþb* (blueness) to þb*(yellowness). Standard values for the white calibration plate were L* ¼ 89.90, a* ¼ 0.25, and b* ¼ 0.90. L*, a*, b*, chrome C*_{ab} and hue angle h*_{ab} colour parameters were measured. Chrome was calculated as $C^*_{ab} = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$ and hue angle was calculated from $h^*_{ab} = \arctg(b^*/a^*)$ equation. Values were expressed as the means of ten measurements on different areas of each film. The change of colour with storage time was evaluated by comparing the total colour differences between triticale flour films. Total colour difference (DE) was calculated as:

$$DE \approx \sqrt{\Delta L^*{}^2 + \Delta a^*{}^2 + \Delta b^*{}^2} \quad (1)$$

The values used to determine whether the total colour difference was visually obvious were the following (Bodart et al., 2008):

DE* < 1 colour differences are not obvious for the human eye, 1 < DE* < 3 minor colour differences could be appreciated by the human eye depending of the hue, and,

DE* > 3, DE* > 3 colour differences are obvious for the human eye.

Yellowness (YI) and whiteness (WI) indices were also calculated using Eqs. (2) and (3) (Sayedi et al., 2014):

$$YI \approx 142.86b/L \quad (2)$$

$$WI \approx 100 e^{-((100 - L)^2 / a^2 + b^2)^{1/2}} \quad (3)$$

2.7. Mechanical properties. Tensile properties and puncture test

Tensile strength (TS), Young's modulus (EM) and percent of elongation at break (%E) were determined using a texture analyser TA.XT2i (SMS, Surrey, England) according to the standard method D882-02 (ASTM, 2002). Films were cut into 20 mm wide and 50 mm long strips, and mounted between the grips of the texture analyser. The initial grip separation was set at 30 mm and the crosshead speed at 1.0 mm/s. TS (force/initial cross sectional area) and %E (percentage of the change of the original length of the specimen between the grips at break) were determined directly from the stress x strain curves using the software Texture Expert V.1.22 (SMS). EM was calculated as the slope of the initial linear portion of the curve.

The force at the breaking point of the triticale films was determined by a puncture test using a texture analyser TA.XT2i (SMS, Surrey, England). The films were fixed on a still flat surface with a 10 mm diameter hole and perforated with a P/2N probe (needle probe), moving at 1 mm/s until the film broke. All determinations were made five times. Mean and standard deviations were calculated.

The experimental values obtained for TS, %E, EM and PF were fitted using the following models:

$$\text{polynomial model: } y \approx ax^2 + bx + c \quad (4)$$

$$\text{linear model: } y \approx ax + b \quad (5)$$

$$\text{exponential model: } y \approx ae^{bx} \quad (6)$$

where y is the mechanical property evaluated and x is the storage time (days). Excel was used to fit data to the models.

2.8. Water vapour permeability (WVP)

WVP was measured gravimetrically according to the standard method E96-80 (ASTM, 1990) reported by Aguirre et al. (2011). Each film sample (diameter \varnothing .045 m) was firmly fixed onto the circular opening of 0.000962 m² in a circular plastic permeation cell containing silica gel (desiccant at relative humidity (RH) of 0%). The environment within the cabinet was held at constant RHs and controlled temperature (25 °C). The RH inside the cell was always lower than the outside, and water vapour transport was determined from the weight gain of the permeation cell. After steady state conditions were reached (about 2 h) permeation cells were periodically weighted and water vapour transfer rates (WVTR, gm⁻²s⁻¹) of films were determined from the slope of weight gain versus time plots using: $WVTR = \frac{Dm}{A \cdot Dt}$, where D m is weight gain of permeation cell (g), A is the exposed area and Dt is time. Water vapour permeability (WVP, g m⁻¹s⁻¹Pa⁻¹) were calculated using the following equation:

$$WVP = \frac{WVTR \cdot X}{DP}$$

where X is film thickness and DP is vapour partial pressure difference (Pa) across the film.

2.9. Scanning electron microscopy (SEM)

Scanning electron microscopy (SEM) of triticale flour film samples was obtained using a FE-SEM Sigma scanning electron microscope (Facultad de Matemáticas, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina). The samples were prepared accordingly with a fine gold layer before obtaining the micrographs.

2.10. Statistical analyses

Moisture content, water solubility and water permeability were determined in triplicate while mechanical properties were performed five times. Analysis of variance (ANOVA) was carried out to test mean differences and Tukey's multiple comparison test was used to find out which means were statistically and significantly different ($p < 0.05$). Statistical data and data fitting (modelling) were performed using the InfoStat statistical software version 2014 (Di Rienzo et al., 2014).

3. Results and discussion

3.1. Morphology of triticale flour film

Triticale flour film was homogenous, self-standing, flexible, gauzy and had smooth surface. This indicated that the film-forming performance of triticale flour was excellent. The average thickness of the films was 0.115 ± 0.002 mm.

3.2. Moisture content (MC) of films

Table 1 shows the MC values of triticale flour-based films, which ranged from 19.93 to 21.43%. Valderrama Solano and Rojas de Gante (2014) observed similar results, with values ranging from 16.50% to 34.69% in MC of blue corn flour-based films. After storage, as can be observed in Table 1, there was no significant change in the MC of aged triticale flour films.

3.3. Water vapour permeability (WVP)

A key property of films for their applications is their barrier

Table 1

Moisture content and water vapour permeability (WVP) of triticale flour films at different storage times.

Storage time (days)	Moisture content (%)	WVP $\times 10^{11}$ (gm ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹)
0	21.10 \pm 0.76 ^a	2.35 \pm 0.18 ^b
7	20.94 \pm 0.97 ^a	2.30 \pm 0.12 ^b
15	19.93 \pm 1.61 ^a	2.17 \pm 0.15 ^b
30	20.52 \pm 0.53 ^a	2.19 \pm 0.02 ^b
45	21.02 \pm 0.85 ^a	2.23 \pm 0.15 ^b
60	21.43 \pm 3.39 ^a	2.28 \pm 0.25 ^b

Data are expressed as mean \pm standard deviation (N = 3). ^{a,b}, Means in same. Column with different letters are significantly different ($p < 0.05$).

properties against water vapour mainly because of the importance of the role of water in deteriorative reactions. Table 1 shows water vapour permeability (WVP) values of triticale flour films at different storage times. WVP values did not change significantly ($p < 0.05$) with storage time. This is in agreement with the results of Olabarieta et al. (2006) and Leceta et al. (2015) who reported that WVP of plasticized wheat gluten films and chitosan films, respectively, did not change significantly with ageing time. In another study (Mali et al., 2006), WVP values of plasticized starch films showed a tendency to remain constant during storage time (90 days).

3.4. Mechanical properties

Mechanical properties are important parameters of biodegradable film for food packaging because they reflect the resistance of films to the normal stress encountered during its application. The mechanical behaviour of triticale flour films was analysed. Tensile strength (TS), Young's modulus (EM), percent of elongation at break (%E) and puncture force values were determined (Table 2). Compared with other biodegradable films, triticale flour film exhibits good mechanical properties, with tensile strength similar to those made of amaranth (Tapia-Blácido et al., 2005) and quinoa flour (Araujo-Farro, 2008). These data agreed also with other authors (Tapia-Blácido et al., 2013), that observed values of TS from 1.9 to 4.8 MPa and of 10.5e47.3% for %E in amaranth flour films. Triticale flour-based films also present good flexibility, as seen by the percent of elongation at break values. According to Pelissari et al. (2013) the presence of protein and lipids in the flour could collaborate with this plasticizing effect. Storage time significantly ($p < 0.05$) increased TS and decreased %E values. New chain-chain associations can be formed during storage and change the mechanical properties of triticale films. This behaviour is in accordance with Leceta et al. (2015) who suggested that TS and %E values are related to the film network and that changes of TS and %E values with time could be also related to the loss of bound water. Arthan et al. (2009) found that the increase in TS and the decrease in %E of round scad protein-based films during the storage possibly resulted from the decrease in free volume in the film matrix due to the increased aggregation and/or rearrangement of the polymer molecules caused by the molecular motion.

The stiffness (EM values) of triticale films increased 10-fold during 60 days of storage, whereas there was a 6-fold increase in TS values and only a 2-fold increase in puncture force value (Table 2). Olabarieta et al. (2006) also reported an increase in strength and stiffness for vital gluten aged films. The elongation at break (%E) has inverse behaviour compared with the TS. As usual, more resistant films are less ductile.

The coefficients of determination for the models used in this study (R^2) are reported in Table 3. The coefficient R^2 shows how much of the variability of the data is explained by the model. The

Table 2
Mechanical properties (tensile strength (TS), Young's modulus (EM), percent of elongation at break (%E) and puncture force) values of triticale flour films.

Storage time (days)	TS (MPa)	EM (MPa)	%E	Puncture force (N)
0	2.81 ± 0.07	18.67 ± 5.79	34.63 ± 0.80	0.48 ± 0.03
7	4.47 ± 0.10	24.01 ± 2.79	33.61 ± 1.05	0.69 ± 0.03
15	6.05 ± 2.08	44.94 ± 9.86	30.99 ± 0.23	0.95 ± 0.02
30	11.19 ± 1.62	57.41 ± 5.97	28.80 ± 2.14	1.05 ± 0.02
45	14.63 ± 5.85	179.09 ± 39.29	15.85 ± 1.69	1.16 ± 0.03
60	15.82 ± 3.25	188.46 ± 70.35	14.93 ± 1.27	1.15 ± 0.04

Data are expressed as mean ± standard deviation (N ¼ 5). ^{a,b}, Means in same column with different letters are significantly different (p < 0.05).

Table 3
Values of a, b, c coefficients and R² for Eqs. (4)e(6) of triticale flour films.

Mechanical property	Model	Equation	R ²
Tensile strength (TS)	Polynomic	TS ¼ —0.0019x ² þ 0.3432x þ 2.2823	0.9875
	Linear	TS ¼ 0.233x þ 3.0654	0.9712
	Exponential	TS ¼ 3.5939e ^{0.0288x}	0.912
Young's modulus (EM)	Polynomic	EM ¼ 0.0237x ² þ 1.7564x þ 12.601	0.9110
	Linear	EM ¼ 3.1658x þ 2.5919	0.8977
	Exponential	EM ¼ 19.891e ^{0.0411x}	0.9474
Percent of elongation at break (%E)	Polynomic	%E ¼ —0.0017x ² — 0.2663x þ 35.319	0.9261
	Linear	%E ¼ —0.3651x þ 36.021	0.9210
	Exponential	%E ¼ 37.683e ^{—0.016x}	0.8973
Puncture force (PF)	Polynomic	PF ¼ —0.0003x ² þ 0.0285x þ 0.5098	0.9733
	Linear	PF ¼ 0.0150x þ 0.6373	0.7996
	Exponential	PF ¼ 0.6231e ^{0.0129x}	0.7281

higher the values of R², much better is the model to explain variability. The polynomial model explains better the variability with higher R² values, except for EM. When considering all the mechanical properties evaluated and all the models, the higher effect of storage time on EM is reflected through the higher a and b values in comparison with a and b values of the other properties.

3.5. Colour

Film colour is an important factor in terms of consumer acceptance of both edible and inedible films in packaging applications. The components (type, nature and concentration of polymer) have influence on the colour properties of films. The results of triticale flour film colour parameters are shown in Table 4. The high lightness values (L*) observed indicates the high transparency of triticale flour films (Fig. 1), which is a desirable characteristic in biodegradable film packaging and coatings. The values of L* observed in our study are close to those reported for amaranth films Tapia-Blácido et al. (2005), while higher values were reported for chitosan films (Leceta et al., 2015) and lower values for Lepidium perfoliatum seed gum films (Sayedi et al., 2014). The values of a*

parameter, indicative of red/green chromaticity, observed at the present study are similar than the films of amaranth flour (Tapia Blácido et al., 2005), while the values of the yellow/blue chromaticity parameter (b*) are lower than those films. There was a significant decrease (p < 0.05) in greenness (a*) and an increase in yellowness (b*) of triticale flour films when storage time increased. These variations in b* values led to higher chroma and hue values of triticale films. Furthermore, the DE* values showed that after storage only minor colour differences in triticale flour films could be appreciated by the human eye (DE* < 3). The White Index (WI) indicates degree of whiteness and Yellow Index (YI) indicates degree of yellowness. WI values of triticale flour films decrease and YI values increase as the number of storage days increases.

3.6. Scanning electron microscopy (SEM)

Micrographs of the unaged and aged film triticale flour films (surface and cross section), at a magnification of 1000x are presented in Fig. 1. The compact matrix of the films is a good indicator of their structural integrity. The triticale flour films had compact, smooth and homogenous surface area, indicating that an ordered

Table 4
Colour (L*, a*, b*, WI, YI, C*, h* and DE) values for triticale flour films at different storage times.

Storage days	L*	a*	b*	WI	YI	C*	h*	DE
0	84.65 ± 0.61 ^a	—1.64 ± 0.27 ^a	3.93 ± 0.93 ^a	84.03 ± 0.57 ^a	6.64 ± 1.62 ^a	4.27 ± 0.87 ^a	—1.16 ± 0.09 ^a	0
7	85.07 ± 0.50 ^a	—0.43 ± 0.22 ^b	4.75 ± 1.01 ^{ab}	84.33 ± 0.39 ^a	7.98 ± 1.91 ^{ab}	4.77 ± 0.95 ^a	—1.48 ± 0.12 ^b	1.52 ± 0.32 ^a
15	85.21 ± 0.71 ^a	—0.13 ± 0.08 ^b	4.35 ± 0.92 ^{ab}	84.58 ± 0.67 ^a	7.24 ± 1.73 ^{ab}	4.35 ± 0.86 ^a	—1.54 ± 0.12 ^b	1.66 ± 0.35 ^a
30	84.97 ± 0.98 ^a	—0.23 ± 0.10 ^b	4.56 ± 1.07 ^{ab}	84.29 ± 0.76 ^a	7.67 ± 1.89 ^{ab}	4.57 ± 0.91 ^a	—1.52 ± 0.13 ^b	1.58 ± 0.35 ^a
45	84.24 ± 0.79 ^a	—0.20 ± 0.10 ^b	4.23 ± 0.52 ^{ab}	83.68 ± 0.74 ^{ab}	7.17 ± 1.72 ^{ab}	4.23 ± 0.84 ^a	—1.52 ± 0.13 ^b	1.53 ± 0.32 ^a
60	84.01 ± 0.87 ^b	—0.28 ± 0.15 ^b	5.03 ± 1.02 ^b	83.23 ± 0.68 ^b	8.55 ± 2.14 ^b	5.04 ± 1.06 ^a	—1.52 ± 0.14 ^b	1.86 ± 0.41 ^a

Two values followed by the same letter in the same column are not significantly (P < 0.05) different.

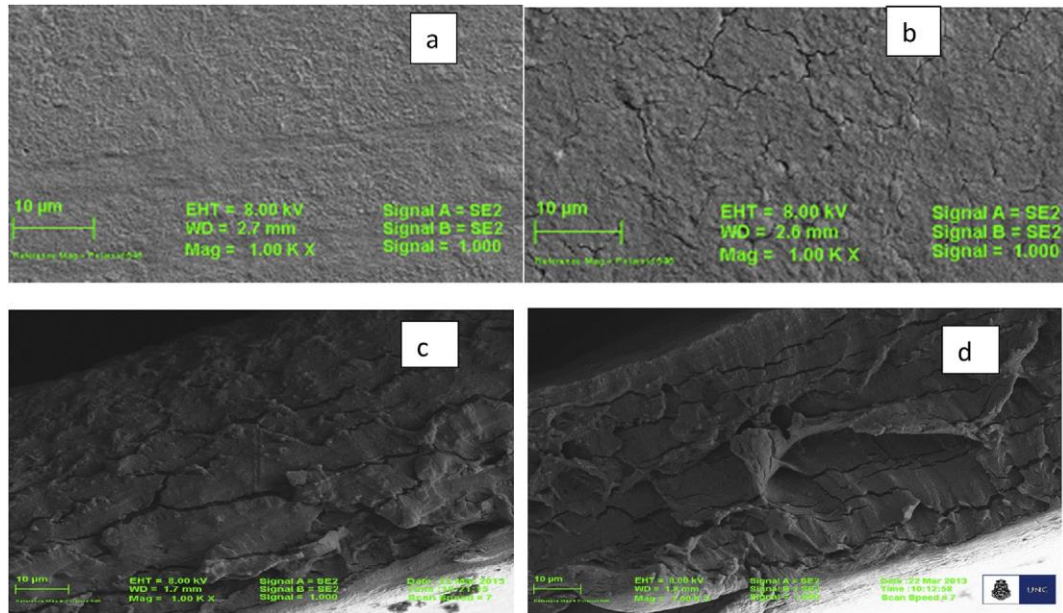


Fig. 1. SEM micrograph of triticale flour films: surface of unaged (a) and aged films after 60 days of storage (b) and cross section of unaged (c) and aged films after 60 days of storage (d).

Table 5
Tensile strength (TS), elongation at break (%E), Young's modulus (EM), puncture force values and water vapour permeability (WVP) of triticale flour film and various flour films.

Film type	TS (MPa)	%E	EM (MPa)	Puncture force (N)	WVP (g/msPa)	Reference
Triticale flour	2.81	34.63	18.67	0.48	2.35×10^{-11}	Current study
Banana flour	9.2	24.2	583.4		21×10^{-11}	Pelissari et al., 2013
Blue corn flour	2.76e5.34	30e33.58				Valderrama Solano and Rojas de Gante, 2014
Amaranth flour	1.2	95.4	4.3	1	37.6×10^{-11}	Villaman Dieguez et al., 2015
Amaranth flour	1.45	83.74	215	2.34		Tapia-Blácido et al., 2005
Rice flour-PBAT	7.1	300	89			Sousa et al., 2013
Quinoa flour	4.1	88.4	138		6×10^{-11}	Araujo-Farro, 2008
Achira flour	7	14.6	231.7		53×10^{-11}	Andrade-Mahecha et al., 2012

structure was formed. Changes in mechanical properties were accompanied by changes in the film structure as observed by SEM. The micrographs of the films showed that after 60 days of storage, the sample had suffered little alteration, presenting a structure with discontinuous zones and few cracks or fissures distributed along the network.

3.7. Comparison of triticale flour films with selected synthetic and various flour films

Since triticale flour is a natural blend, the films produced from this raw material have properties comparable to those of other films made from the flour of other species, as it is shown in Table 5. Tensile strength (TS), elongation at break (%E), Young's modulus (EM), puncture force values and water vapour permeability (WVP) of triticale flour film and various flour films were compared (Table 5). Compared with other biodegradable films, triticale flour film exhibits very good properties: it has higher tensile strength than amaranth, similar TS to the blue corn flour and lower EM value than banana, rice quinoa and achira (Andrade-Mahecha et al., 2012) flours. Triticale flour films also present good flexibility, as seen by the elongation at break value and lower puncture force value than amaranth. Triticale flour films also present excellent water vapour barrier, with lower WVP value than banana, amaranth and achira flour films.

4. Conclusions

Triticale flour films were developed and their physicochemical, optical, barrier, microscopic and mechanical properties were characterized. The effect of storage time on these properties was also investigated. Films produced from triticale flour exhibited properties comparable to those of other films made from the flour of other species. The functional properties of triticale flour films maintained adequate values during storage, especially until 45 days of storage, providing adequate optical, barrier, and mechanical properties for renewable and biodegradable material, highlighting the potential of these films for applications in packaging. Overall, our study shows the potential use of triticale flour films as packaging materials when biodegradable materials are needed in order to reduce the amount of packaging waste after disposal.

Acknowledgements

Authors thank to Universidad Nacional de Córdoba (05/M238), Argentina, for the financial support.

References

- Aguirre, A., Borneo, R., León, A., 2011. Properties of triticale flour protein based films. *LWT Food Sci. Technol.* 44, 1853e1858.
- Aguirre, A., Borneo, R., León, A., 2013a. Properties of triticale protein films and their

- relation to plasticizing and antiplasticizing effects of glycerol and sorbitol. *Ind. Crops Prod.* 50, 297e303.
- Aguirre, A., Borneo, R., León, A., 2013b. Antimicrobial, mechanical and barrier properties of triticale protein films incorporated with oregano essential oil. *Food Biosci.* 1, 2e9.
- Andrade-Mahecha, M.M., Tapia-Blácido, D.R., Menegalli, F.C., 2012. Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. *Carbohydr. Polym.* 88, 449e458.
- Araujo-Farro, P.C., 2008. Development and Optimization of Biodegradable Films Made of Products Derived from "Royal" Variety Quinoa (*Chenopodium Quinoa Willdenow*) Seeds (PhD thesis). Unicamp, Brazil.
- Arthan, A., Prodpran, T., Benjakul, S., 2009. Round scad protein-based film: storage stability and its effectiveness for shelf-life extension of dried fish powder. *LWT Food Sci. Technol.* 42, 1238e1244.
- ASTM, 1990. Standard test method of water vapor transmission of materials. E96e00. In: *Annual Book of American Standard Testing Methods*. ASTM, Philadelphia, PA.
- ASTM, 2002. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. D882e02. In: *Annual Book of American Standard Testing Methods*. ASTM, Philadelphia, PA.
- Bodart, M., de Peñaranda, R., Deneyer, A., Flamant, G., 2008. Photometry and colorimetry characterisation of materials in daylighting evaluation tools. *Build. Environ.* 43, 2046e2058.
- Bravin, B., Peressini, D., Sensidoni, A., 2006. Development and application of polysaccharide-lipid edible coating to extend shelf-life of dry bakery products. *J. Food Eng.* 76, 280e290.
- Dias, A.B., Muller, C.M.O., Larotonda, F.D.S., Laurindo, J.B., 2010. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *J. Cereal Sci.* 51, 213e219.
- Di Rienzo, J.A., Casanoves, F., Balzarini, M.G., Gonzalez, L., Tablada, M., Robledo, C.W., 2014. *InfoStat Version 2014*. Grupo InfoStat, FCA. Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. URL <http://www.infostat.com.ar>.
- Gutiérrez, T.J., Morales, N.J., Pérez, E., Tapia, M.S., Fama, L., 2015. Physico-chemical properties of edible films derived from native and phosphated cush-cush yam and cassava starches. *Food Packag. Shelf life* 3, 1e8.
- Jørgensen, J.R., Deleuran, L.C., Wollenweber, B., 2007. Prospects of whole grain crops of wheat, rye and triticale under different fertilizer regimes for energy production. *Biomass Bioenergy* 31, 308e317.
- Leceta, I., Peñalba, M., Arana, P., Guerrero, P., de la Caba, K., 2015. Ageing of chitosan films: effect of storage time on structure and optical, barrier and mechanical properties. *Eur. Polymer J.* 66, 170e179.
- Mali, S., Grossmann, M.V.E., García, M., Martino, M., Zaritzky, N.E., 2006. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *J. Food Eng.* 75, 453e460.
- Marković, M., Markov, S., Grujić, O., Mojović, L., Kocić-Tanackov, S., Vukašinović, M., Pejin, J., 2014. Microwave as a pre-treatment of triticale for bioethanol fermentation and utilization of the stillage for lactic acid fermentation. *Biochem. Eng. J.* 85, 132e138.
- Olabarrieta, I., Cho, S.-W., Gällstedt, M., Sarasua, J.R., Johansson, E., Hedenqvist, S., 2006. Aging properties of films of plasticized vital wheat gluten cast from acidic and basic solutions. *Biomacromolecules* 7, 1657e1664.
- Pejin, D., Mojovic, L.J., Vucurovic, V., Pejin, J., Dencic, S., Rakin, M., 2009. Fermentation of wheat and triticale hydrolysates: a comparative study. *Fuel* 88, 1625e1628.
- Pelissari, F.M., Andrade-Mahecha, M.M., do Sobra, P.J.A., Menegalli, F.C., 2013. Optimization of process conditions for the production of films based on the flour plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *LWT Food Sci. Technol.* 52, 1e11.
- Sayedi, S., Koocheki, A., Mohebbi, M., Zahedi, 2014. *Lepidium perfoliatum* seed gum: a new source of carbohydrate to make a biodegradable film. *Carbohydr. Polym.* 101, 349e358.
- Sousa, G.M., Soares Junior, M.S., Yamashita, F., 2013. Active biodegradable films produced with blends of rice flour and poly(butylene adipate co-terephthalate): effect of potassium sorbate on film characteristics. *Mater. Sci. Eng. C* 33, 3153e3159.
- Tapia-Blácido, D., Sobral, P.J.A., Menegalli, F.C., 2005. Development and characterization of edible films based on amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). *J. Food Eng.* 67, 215e223.
- Tapia-Blácido, D., do Amaral Sobral, P.J., Menegalli, F.C., 2013. Effect of drying conditions and plasticizer type on some physical and mechanical properties of amaranth flour films. *LWT Food Sci. Technol.* 50, 392e400.
- Valderrama Solano, A.C., Rojas de Gante, C., 2014. Development of biodegradable films based on blue corn flour with potential applications in food packaging. Effects of plasticizers on mechanical, thermal, and microstructural properties of flour films. *J. Cereal Sci.* 60, 60e66.
- Villaman Dieguez, M.C., Pellisari, F.M., Sobral, P., Menegalli, F.C., 2015. Effect of process conditions on the production of nanocomposite films based on amaranth flour and montmorillonite. *LWT Food Sci. Technol.* 61, 70e79.