



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ingeniería Química



“Obtención de un recubrimiento para frutas a partir de micro y nanofibras de aceite de naranja encapsulado en alcohol polivinílico por la técnica de electrohilado”

Para obtener el título de:

Licenciado en Ingeniería en alimentos

Que presenta:

Rafael Javier Morales Zavaleta

Directora de tesis:

Dra. Verónica Santacruz Vázquez

Co-Directora de tesis:

Dra. Claudia Santacruz Vázquez

H. Puebla de Z. a abril de 2018

Dedicatoria

Quiero dedicar esta tesis a mi familia, principalmente a mi madre por dedicar cuerpo y alma a mi formación académica y a mi padre que seguramente estaría muy orgulloso. Gracias por enseñarme que todo se logra con dedicación y esfuerzo.

Agradecimientos

En primera instancia agradezco a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por permitirme ser parte de esta gran institución, así como a mis profesores que han compartido su sabiduría y me han forjado profesionalmente.

A la Dra. Verónica Santacruz por toda su paciencia y por empaparme de sus conocimientos. Cuenta con todo mi respeto, admiración y afecto.

A Jaime González, Michelle Olguin, Erika Gabiño, Anna Ha, María Silva y Paul Ceseña por apoyarme en la realización de esta tesis.

Agradezco a mis amigos de “La palapa”, especialmente a Miriam García, Dulce López y Mitchel Rivera por su compañerismo, amistad y apoyo moral que fué fundamental para seguir adelante.

A Harumi González por ser tan atenta en todo momento y estar siempre al pie del cañón.

A la Dra. Claudia Santacruz, MC. Madai Sánchez, Dr. Genaro Varela y Dra. Nancy Tepale por siempre permitirme utilizar sus laboratorios.

Gracias Dios por permitirme concluir esta etapa de preparación académica de una forma maravillosa, por rodearme de personas que quiero tanto y por darme esta vida tan inverosímil.

Índice general

INTRODUCCIÓN	1
Planteamiento del problema	2
Justificación	3
Objetivos generales y específicos	3
Objetivo general	3
Objetivos específicos	3
Hipótesis	3
CAPÍTULO I	4
1.1 Naranja	5
1.2 Producción de naranja.....	6
1.3 Propiedades de la naranja	6
1.4 Métodos de extracción de aceite	7
1.5 Propiedades del aceite de naranja	10
1.6 Encapsulación	11
1.7 Electrohilado.....	14
CAPÍTULO II	17
2.1 Materiales.....	18
2.2 Métodos.....	18
2.3 Extracción del aceite de naranja	19
2.4 Destilación por arrastre de vapor.....	20
2.5 Extracción con solventes	20
2.6 Preparación de alcohol polivinílico.....	20
2.7 Preparación de las emulsiones.....	20

2.8 Caracterización de las emulsiones.....	21
2.9 Electrohilado.....	21
2.10 Caracterización de las películas.....	22
2.11 Posibles aplicaciones del material diseñado	24
CAPITULO III	25
3.1 Extracto de aceite esencial de naranja.....	26
3.2 Caracterización de las emulsiones.....	27
3.3 Conductividad.....	29
3.4 Caracterización y evaluación de las fibras.....	32
3.5 Aplicaciones del material diseñado.....	43
3.6 Análisis de cambios de color durante el almacenamiento para las muestras de fresa	43
CONCLUSIONES	49
Referencias	52

Índice Figuras

Capítulo I - Antecedentes

Figura 1.1. Naranja dulce.....	5
Figura 1.2. Equipo de destilación por arrastre de vapor.....	9
Figura 1.3. Estructura del alcohol polivinílico.....	13
Figura 1.4. Esquema de instalación para electrospinning horizontal.	15

Capítulo II – Metodología

Figura 2.1. Diagrama de flujo de obtención de micro y nanofibras.....	19
---	----

Capítulo III – Resultados y discusión

Figura 3.1. Comportamiento de la viscosidad vs. tiempo de las emulsiones.	28
Figura 3.2. Estructura del alcohol polivinílico.....	30
Figura 3.3. Estructura química del d-limoneno.	31
Figura 3.4. Equipo de electrospinning PRENDO.	32
Figura 3.5. Espectros de ATR-FTIR de nanofibras de extracto de aceite de naranja y PVA. 36	
Figura 3.6. Curvas calorimétricas de PVA 95% – AN 5%, PVA 92.5% – AN 7.5% y PVA 90% – AN 10%.	38
Figura 3.7. Análisis calorimétrico del aceite de naranja.....	39
Figura 3.8. Cinética normalizada de disminución del parámetro L en fresas recubiertas con las diferentes nanofibras obtenidas en este estudio.	46
Figura 3.9. Cinética normalizada del incremento del parámetro a en fresas enteras recubiertas con las diferentes nanofibras obtenidas en este estudio.	47
Figura 3.10. Cinética normalizada de incremento del parámetro b en fresas recubiertas con las diferentes nanofibras obtenidas en este estudio.	48

Índice Tablas

Capítulo I – Antecedentes

Tabla 1.1. Principales componentes del aceite de naranja.....	11
Tabla 1.2. Parámetros de la solución, del proceso y ambientales que influyen en el proceso de electrospinning para la obtención de fibras micro y nanométricas.....	16

Capítulo II – Metodología

Tabla 2.1 Materiales empleados.	18
Tabla 2.2. Equipos para trabajo experimental.	18
Tabla 2.3. Concentraciones utilizadas en las emulsiones.	21

Capítulo III – Resultados y discusión

Tabla 3.1. Emulsiones de extracto de aceite de naranja y PVA.	27
Tabla 3.2. Valores de K y N de las emulsiones en el rango de esfuerzo cortante establecido.	29
Tabla 3.3. Composición química del aceite esencial de naranja.....	30
Tabla 3.4. Parámetros del proceso de electrospinning.....	31
Tabla 3.5. Imágenes SEM de las micro y nanofibras.	33
Tabla 3.6. Medición de las fibras de PVA con adición de extracto de aceite esencial de naranja.....	34
Tabla 3.7. Muestras de velos de nanofibras irradiados en la Cámara UV "PVA 95% – AN 5%, PVA 92.5% – AN 7.5% y PVA 90% – AN 10%."	40
Tabla 3.8. Valores experimentales ΔE promedio de las fibras a los tiempos de exposición de 30, 60 y 90 minutos.	41
Tabla 3.9. Valores experimentales promedio del espacio CIELAB de las fibras a los 90 minutos de exposición.....	41

Tabla 3.10. Composición de extracto de aceite esencial de naranja en las emulsiones formuladas antes y posterior al proceso de electrohilado (p/p%).	42
Tabla 3.11. Galería de imágenes de fresas enteras recubiertas con las nanofibras durante el tiempo de almacenamiento a 4°C.	43
Tabla 3.12. Valor de coordenadas de color de los ejemplares de fresa en el día uno y día siete de almacenamiento a temperatura de 4°C.	44
Tabla 3.13. Valor normalizado de coordenadas de color de los ejemplares de fresa en el día uno y día siete de almacenamiento a temperatura de 4°C.....	45
Tabla 3.14. Valor de ΔE de los ejemplares de fresa en el día uno y día siete de almacenamiento a temperatura de 4°C.	48

Introducción

Actualmente las tendencias sobre el consumo de alimentos se ven modificadas de acuerdo a la situación social y económica del mundo en el que vivimos. El papel del alimento no se reduce a ser un vehículo de nutrientes para el hombre, sino que también va acompañado habitualmente de sensaciones sensoriales entre ellas el color, sabor, aroma y textura, mismas que son necesarias para que un alimento sea susceptible de ser consumido.

Por otro lado el concepto de empaque se renueva constantemente y se define como aquella barrera protectora para el alimento que cumple con las funciones de protección pasiva contra agentes externos, y activa contra agentes internos del producto, además de permitir un buen manejo del mismo.

Las últimas tendencias en los empaques establecen el uso de películas o recubrimientos en alimentos como manzanas, mandarinas, jitomates, zanahorias, lechuga, cebolla, pimientos, etc. (Bayindirli 1989, Conforti y Col., 2007) y sirven para la protección y conservación de los alimentos, mismo que puede ingerirse o no, por citar un ejemplo; puede ir sobre la cáscara de las frutas y una vez pelada se desecha.

Mediante la aplicación de la tecnología y apoyo de diversas herramientas se elige la cubierta adecuada dependiendo del tipo de producto a conservar y los materiales empleados para la elaboración de dichos recubrimientos, entre ellas mezclas de lípidos, proteínas y carbohidratos. Además se puede añadir; plastificantes, surfactantes, solventes (entre ellos agua y alcoholes) aditivos diversos entre conservadores y mejoradores de las propiedades sensoriales y nutricionales, entre otros (González-Aguilar y col. 2005).

De acuerdo a la literatura reportada sobre la aplicación de películas en frutas y hortalizas, los parámetros estudiados son el aumento de la vida útil, respiración, control de pérdida o ganancia de agua, ambiente de almacenamiento, estabilidad bioquímica,

fisicoquímica y microbiológica (Lin y Zhao, 2007), así también la conservación de nutrientes, todo lo anterior enfocado para el beneficio del consumidor.

Con respecto a la tecnología para la elaboración de películas o recubrimientos comestibles se reporta en la literatura (González-Aguilar y col. 2005), el proceso denominado húmedo, y consiste en la dispersión o solubilización de los polímeros en un solvente, vertido en placas y posterior eliminación del solvente.

No obstante una limitante importante del proceso anteriormente descrito es la dificultad para obtener el espesor y porosidad homogéneos de la película o recubrimiento, ya que durante el vertido del material polimérico en la placa es necesario un control preciso del flujo.

Existen otras técnicas entre ellas el electrohilado, técnica novedosa que permite el desarrollo de recubrimientos a base de fibras a escala micro o nanométrica cuyas propiedades como espesor y porosidad son homogéneas. Este proceso permite la obtención de velos de fibras a partir de polímeros sintéticos o de origen natural, para el desarrollo de materiales aplicables en la industria de alimentos (Nandana & Subhas, 2010).

Planteamiento del problema

Una de las opciones de procesamiento en frutas y hortalizas es la aplicación de recubrimientos que influyan positivamente en la conservación de sus propiedades físicas, químicas y microbiológicas, sin que ello revierta en la pérdida de comodidad para el consumidor final (González-Aguilar y col. 2005), ya que el producto podría estar accesible por más tiempo. No obstante la dificultad para obtener los recubrimientos con propiedades homogéneas como la porosidad y el espesor, es la principal desventaja de los métodos reportados en la literatura.

Justificación

Estudios recientes sobre las propiedades de películas o recubrimientos a base de polisacáridos han permitido el desarrollo de variadas formulaciones para el recubrimiento de alimentos como vegetales y frutas frescas los cuales han manifestado una extensión en la vida útil de estos productos.

Objetivos generales y específicos.

Objetivo general

Desarrollar el proceso para la obtención de un recubrimiento a partir de microfibras electrohiladas con aceite de naranja encapsulado, empleando PVA como material de encapsulación para su aplicación como película o recubrimiento en fresas.

Objetivos específicos

- Establecer las condiciones de operación para la obtención de micro y nanofibras electrohiladas de PVA y aceite de naranja.
- Determinar las características morfológicas de las micro y nanofibras obtenidas.
- Especificar las características fisicoquímicas de las micro y nanofibras obtenidas.
- Evaluar la eficiencia del proceso de encapsulación del aceite de naranja en las micro y nanofibras de PVA propuestas en esta tesis
- Evaluar la factibilidad para su aplicación como recubrimiento en ejemplares de fresa.

Hipótesis

La aplicación del recubrimiento de micro y nanofibras electrohiladas con aceite de naranja y PVA permitirá alargar la vida útil de fresas enteras

Capítulo I

Antecedentes

Capítulo I – Antecedentes

1.1 Naranja

La naranja es el fruto del naranjo dulce, árbol que pertenece al género *Citrus* de la familia de las *Rutáceas*. Esta familia comprende más de 1.600 especies y su género botánico *Citrus* es el más importante de la familia. Consta de unas 20 especies de frutos comestibles todos ellos contienen vitamina C, flavonoides y aceites esenciales. Los frutos, llamados hespérides, tienen la particularidad de que su pulpa está formada por numerosas vesículas llenas de jugo.

El naranjo dulce (Figura 1.1) es el más cultivado de todos los cítricos, siendo la especie más importante del género *Citrus*. Tras ella le siguen en importancia sus parientes más próximos: mandarinos, limoneros, pomelos, limeros y kumquats.



Figura 1.1. Naranja dulce.

Aproximadamente el 50% de la biomasa de la naranja es aprovechada, mientras que el 50% restante está constituida por cascara y semillas, porción que es comúnmente desechada (Cerezal et al., 1994), entre los metabolitos secundarios presentes en la cascara de los cítricos se encuentran los flavonoides, los cuales constituyen el grupo más importante dentro de los compuestos fenólicos porque son considerados micronutrientes

en la dieta animal. Estos compuestos abundan en la naturaleza, son de bajo peso molecular y comparten esqueleto común de difenelpiranos, dos anillos bencénicos unidos a través de un anillo pirona.

1.2 Producción de naranja

México es uno de los principales productores de cítricos, al ubicarse como el quinto productor a nivel mundial (4.6% del total) detrás de China (21%), Brasil (18%), Estados Unidos (8%) y la India (6%) (SAGARPA, 2012).

La citricultura en México es una actividad de gran importancia económica y social. Se realiza en poco más de medio millón de hectáreas en regiones con clima tropical y subtropical en 23 entidades federativas. De esa superficie, aproximadamente 80% se destina a los denominados cítricos dulces, cuya producción es del orden de 4.9 millones de toneladas por cosecha, principalmente de naranja (83% del total), toronja (8%), mandarina (5%) y tangerina (4%) (SAGARPA, 2012).

El cultivo de cítricos dulces representa una fuente importante de ingresos en las zonas rurales donde se lleva a cabo y se estima que cerca de 69 mil familias dependen de esta actividad, con un valor superior a siete mil millones de pesos.

Las principales entidades productoras de este cítrico son Veracruz, quien aporta el 44.5% del volumen nacional; Tamaulipas, 14.6%, y San Luis Potosí, 8.8%, estados que conjuntan el 67.9% del total cosechado en el país. Asimismo, el cítrico también se produce en los estados de Nuevo León, Yucatán, Sonora, Tabasco, Hidalgo, Oaxaca y Puebla entre otros. En el estado de Puebla se encuentra el municipio de Francisco Z. Mena, quinto municipio productor de naranja a nivel nacional, contando con una producción en 2009 de 254,841 toneladas en 20,892 hectáreas (INEGI, 2010).

1.3 Propiedades de la naranja

Recientemente se ha demostrado una significativa reducción del riesgo de desarrollo de enfermedades crónicas, por ejemplo el cáncer, enfermedades cardiovasculares, diabetes y Alzheimer asociada al consumo de frutas cítricas ricas en

fibra, vitaminas, minerales, carotenoides y flavonoides (Ladaniya M.S., 2008). Además, diversos estudios atribuyen propiedades antimicrobianas, bacteriostáticas y bactericidas a los aceites esenciales presentes en las frutas (Dembitsky et al, 2012). Este hecho, unido a la tendencia de la industria (Saucedo-Reyes et al, 2009) que tratan de satisfacer a un consumidor informado, preocupado por la salud, y el consumo de alimentos saludables, y fáciles de preparar, nos llevan a focalizar esfuerzos en investigar el posible uso de compuestos e ingredientes naturales como sea posible, que aportando cierto carácter funcional o incrementando la calidad sensorial del producto, al ser incorporados en la matriz alimentaria, aporten además un carácter antimicrobiano (Kneafsey et al, 2013), cumpliendo así con los objetivos de calidad y seguridad alimentaria establecidos por la FAO y la OMS.

La naranja es una fruta que, en la mayoría de los casos, se aprovecha el jugo alimenticio, sin embargo la cáscara también es utilizada para extraer aceites esenciales (Yáñez Rueda y col., 2007).

Para comprender un poco más sobre estos extractos se define a los aceites esenciales como productos químicos que se encuentran en las plantas, semillas o frutos y es donde se concentran las propiedades terapéuticas y la fragancia de la especie (Dugo y Mondello, 2011). Por sus propiedades han sido utilizados desde tiempos remotos para elaborar remedios curativos, ambientadores, perfumes y cosméticos (Ortuño Sánchez, 2006).

Particularmente el aceite de naranja en la industria es valorado principalmente por su aroma. Este aceite se ha convertido en uno de los ingredientes básicos de la industria alimenticia, farmacéutica, perfumería y agronómica (Yáñez Rueda y col., 2007).

1.4 Métodos de extracción de aceite

Para extraer el aceite de naranja, existen diferentes métodos para obtenerlo, por ejemplo: por compresión, destilación por arrastre de vapor, enfleurage, con fluidos

supercríticos, o por medio de extracción con solventes, éste último en el que la mayoría de los casos el solvente más usado es el hexano (Moreno, 2010).

En la compresión, el material vegetal es exprimido para liberar el aceite y este es recolectado y filtrado. Este método es utilizado para el caso de las esencia de cítricos.

En la destilación por arrastre con vapor de agua, la muestra vegetal generalmente fresca y cortada en trozos pequeños, es almacenada en una cámara inerte y sometida a una corriente de vapor de agua sobrecalentado, la esencia así arrastrada es posteriormente condensada, recolectada y separada de la fracción acuosa (Figura 1.2). La condición más importante para que este tipo de destilación pueda ser aplicado es que tanto el componente volátil como una impureza sean insolubles en agua, ya que el producto destilado (volátil) formará dos fases al condensarse, lo cual permitirá la separación del producto y del agua fácilmente. La presión total del sistema será la suma de las presiones de vapor de los componentes de la mezcla orgánica y del agua. Sin embargo, si la mezcla a destilar es un hidrocarburo con algún aceite, la presión de vapor del aceite al ser muy pequeña se considera despreciable. (Peredo, 2009).

Esta técnica es muy utilizada especialmente para esencias fluidas, especialmente las utilizadas para perfumería. No requiere tecnología sofisticada y la pureza del aceite es alto, aunque el mayor inconveniente es que su rendimiento es menor respecto al de otros métodos de extracción de aceite (Moreno, 2010).

En el método de extracción con solventes volátiles, la muestra seca y molida se pone en contacto con solventes tales como alcohol, cloroformo, hexano, etc.

Estos solventes solubilizan la esencia pero también solubilizan y extraen otras sustancias como grasas y ceras, obteniéndose al final una esencia impura. Se utiliza a escala de laboratorio pues a nivel industrial resulta costoso por el valor comercial de los solventes, porque se obtienen esencias impurificadas con otras sustancias, y además por el riesgo de explosión e incendio característicos de muchos solventes orgánicos volátiles (Paredo, 2009).

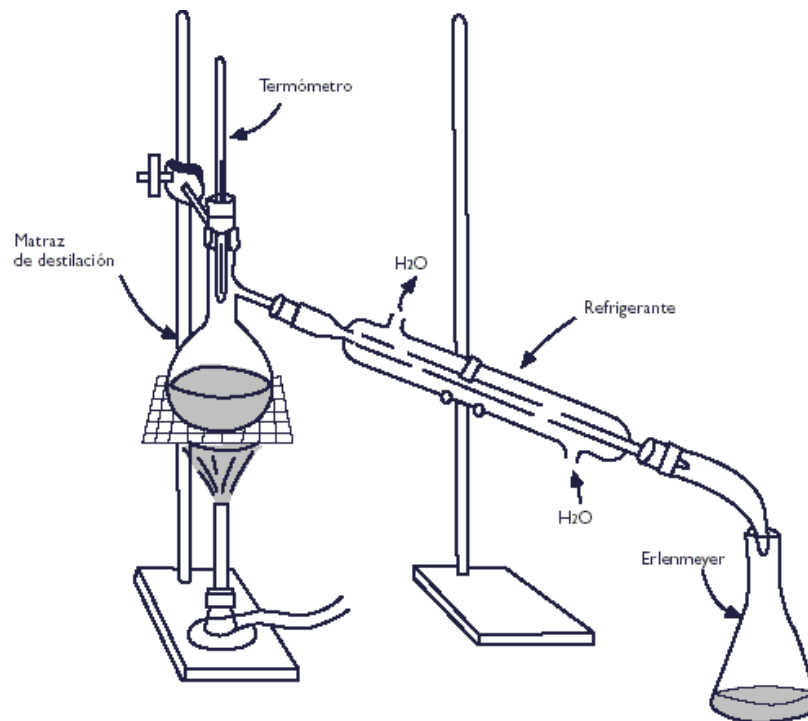


Figura 1.2. Equipo de destilación por arrastre de vapor.

En el método de enflorado o enfleurage, el material vegetal (generalmente flores) es puesto en contacto con un aceite vegetal. La esencia es solubilizada en el aceite vegetal que actúa como vehículo extractor. Se obtiene inicialmente una mezcla de aceite esencial y aceite vegetal, la cual es separada posteriormente por otros medios físico-químicos. Esta técnica es empleada para la obtención de esencias florales (rosa, jazmín, azahar, etc.), pero su bajo rendimiento y la difícil separación del aceite extractor la hacen costosa.

El método de extracción con fluidos supercríticos, es la técnica más reciente. El material vegetal cortado en trozos pequeños, licuado o molido, se empaca en una cámara de acero inoxidable y se hace circular a través de la muestra un líquido supercrítico (por ejemplo dióxido de carbono líquido), las esencias son así solubilizadas y arrastradas y el líquido supercrítico que actúa como solvente extractor y se elimina por descompresión progresiva hasta alcanzar la presión y temperatura ambiente, y finalmente se obtiene una esencia pura. Aunque presenta varias ventajas como rendimiento alto, es ecológicamente

compatible, el solvente se elimina fácilmente e inclusive se puede reciclar, y las bajas temperaturas utilizadas para la extracción no cambian químicamente los componentes de la esencia, sin embargo el equipo requerido es relativamente costoso, ya que se requieren bombas de alta presión y sistemas de extracción también resistentes a las altas presiones (Martínez, 2001).

La estabilidad durante los procesos de extracción y purificación del aceite de naranja es debida a la alta resonancia que le confieren los anillos bencénicos; los flavonoides presentan una alta estabilidad molecular, estable a bajas y altas temperaturas, hasta de 300 °C. Incluso pueden ser extraídos con solventes orgánicos sin perder sus propiedades estructurales y son muy estables al calor y a las reacciones de oxidación, resistiendo la mayoría de los tratamientos térmicos que se le apliquen (Badúí, 1996).

1.5 Propiedades del aceite de naranja

Desde el punto de vista económico, la obtención de estos aceites representa un reto dado que sus rendimientos son bajos independientemente del proceso seleccionado, no obstante debido a sus propiedades curativas, su comercialización es importante. Entre los principales aceites reportados en el mercado se encuentran: canela, albahaca, benjuí, flores, naranja entre otros.

Refiriendo a este último, el aceite de naranja posee propiedades antimicrobianas y terapéuticas como antiespasmódico, antiinflamatorio, antidepresivo y actúa sobre el sistema nervioso y circulatorio. Los aromaterapeutas creen que el aroma del aceite de naranja ayuda a mejorar la comunicación y es muy efectivo en contra de la celulitis, porque ayuda a activar la circulación. Se utiliza en la industria de fármacos y como cosméticos porque limpia y actúa sobre la piel opaca, ayudando la eliminación de excesos de fluidos y toxinas, también es usado por sus propiedades germicidas, antioxidantes y anticancerígenas en la producción de fármacos (Pardo, 2015).

El aceite de naranja promueve la producción de colágeno en la piel e incrementa el flujo sanguíneo hacia ella, con lo que ayuda a regenerar más rápidamente este tejido.

Este aceite esencial se encuentra principalmente en sacos de forma ovalada en el flavedo o en la porción anaranjada de la cáscara y actúa como una barrera tóxica natural para muchos microorganismos e insectos (Cerón, 2011). Y su obtención se efectúa generalmente por métodos mecánicos “presión en frío de la cáscara”, sin embargo también se realiza el proceso de extracción del aceite por medio de hidrodestilación (HD), destilación con vapor (VD), hidrodestilación asistida por microondas (MWHD), extracción con solvente (SE) y extracción con fluidos supercríticos (SFE). Desde el punto de vista de la composición el aceite de naranja presenta diferentes compuestos como hidrocarburos terpénicos, aldehídos, ácidos, alcoholes y cetonas. En la Tabla 1.1 se presentan los principales componentes y el porcentaje reportado en la literatura (Yáñez Rueda, 2007).

Tabla 1.1. Principales componentes del aceite de naranja.

Componente	Porcentaje
d-limoneno	90%
Monoterpeno oxigenado	
Transdihidrocarvona	1.78%
Trans-p-metano	1.66%
Canfeno	1.62%
p-meta-1,8-dieno	0.69%
Dihidromircenol	0.45%
Isocotroleno	0.43%

(Yáñez Rueda, 2007)

1.6 Encapsulación

La encapsulación es una técnica empleada en la industria química, farmacéutica y alimentaria para recubrir y proteger aditivos o compuestos activos sensibles a deterioro físico. Esta técnica tiene diferentes propósitos en un producto alimenticio, entre los que se destacan la conservación, fortificación y liberación controlada de los compuestos activos

encapsulantes, disminución de la higroscopicidad, transformación de sabores líquidos a polvos, estabilidad durante el almacenamiento, mejoramiento de cualidades sensoriales y funcionales de productos alimenticios, etc. (Sandoval Aldana, 2004).

Los principales aditivos encapsulados en la industria de alimentos son: ácidos, colorantes, pigmentos, enzimas, microorganismos, sabores, especies, grasas y aceites, vitaminas, minerales, sales, edulcorantes, gases y agentes leudantes (Sandoval Aldana, 2004).

La selección del material de recubrimiento es el paso más importante para obtener un producto encapsulado porque dependiendo de sus propiedades, se puede cumplir con los requerimientos de protección. El método de encapsulación se elige de acuerdo a la aplicación requerida, el tamaño de cápsula deseado, el material a encapsular, el costo y las propiedades físicas y químicas del recubrimiento (Sandoval Aldana, 2004).

Algunos de los componentes o agentes encapsulantes con grado alimenticio se clasifican en las siguientes categorías:

- Ceras y lípidos: cera de abeja, ceras de canauba y candelilla, emulsiones de micro y macro cera, disearato de glicerol, grasas naturales y modificadas.
- Proteínas: gelatinas, proteínas de suero de leche, zeína, proteínas de soya, gluten, etc.
- Carbohidratos: almidones, maltodextrinas, quitosano, sacarosa, glucosa, etilcelulosa, acetato de celulosa, alginatos, carrageninas, etc.
- Polímeros de grado alimenticio: polipropileno, polivinilacetato, poliestireno, pobutadieno y alcohol polivinílico (Lakkis, 2007).

Este último polímero, el alcohol polivinílico, se caracteriza por su solubilidad en agua, y por sus propiedades elásticas, mecánicas y permeabilidad. Es un polímero biodegradable, que tiene múltiples usos en la preparación de materiales plásticos, en la industria textil y en la industria farmacéutica. En esta última se emplea como excipiente, como adhesivo, como formador de películas y como matriz. Sus propiedades son

influenciadas por su grado de hidrólisis y su peso molecular. También es resistente al aceite, grasas y disolventes. Es inodoro y no tóxico. Tiene alta resistencia al oxígeno y a los diferentes aromas, también posee gran flexibilidad. Sin embargo, estas propiedades dependen de la humedad ya que el agua, que actúa como un plastificante, reducirá su resistencia a la tracción, pero aumentan su elongación y resistencia al desgarro. Este polímero contiene diferentes residuos de grupos acetatos, lo cual explica su viscosidad de 5.2 a 6.2 cp. (Leon, 2007).

El alcohol polivinílico (PVA de sus siglas en inglés) se presenta en forma de gránulos o polvo blanco. Comercialmente se encuentra disponible en diferentes grados que difieren en peso molecular o en el contenido de acetato, tiene color estable hasta 140 °C. El PVA forma un coloide reversible en agua caliente, es insoluble en agua fría. En presencia de agua a 20 °C y con un contenido máximo de 10% el PVA se hincha (Marck, 1985).

El PVA (Figura 1.3) y sus copolímeros se han usado en medicamentos de liberación controlada y a pesar de su alto contenido de agua, los hidrogeles de PVA son útiles tanto para fármacos hidrofílicos como hidrofóbicos. También se ha utilizado para la liberación de polipéptidos, para liberación de teofilina, y últimamente en microesferas cargadas con sulfato de bario y metilotalamato como marcadores de embolización endovascular (Hernández, 2007).

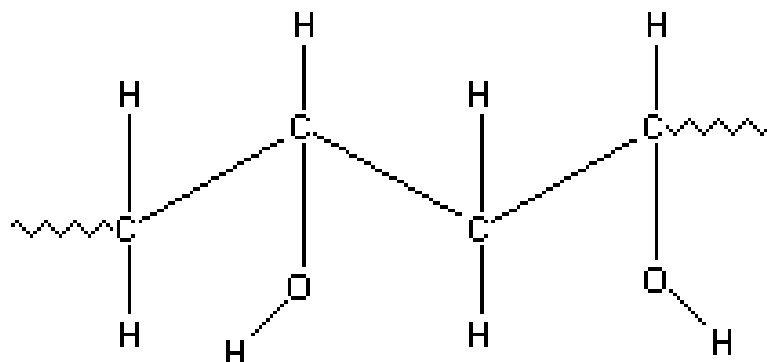


Figura 1.3. Estructura del alcohol polivinílico.

Recientemente la Autoridad Europea para seguridad de los alimentos (EFSA de sus sigla en inglés) publicó los resultados de un panel de expertos sobre el uso del PVA en forma oral, concluyendo que el PVA se absorbe mínimamente, que presenta baja toxicidad, que está documentado en estudios toxicológicos incluyendo un estudio de 90 días y uno de toxicidad reproductiva en ratas, concluyendo que no es mutagénico, ni genotóxico. (Hernández, 2007).

1.7 Electrohilado

La técnica de electrospinning o electrohilado, ha sido ampliamente estudiada durante los últimos años gracias a la posibilidad de crear fibras en escala micro y nanométrica para una gran variedad de aplicaciones, esta técnica aporta a los elementos desarrollados diversas características como: amplia superficie por unidad de área, porosidad y sobre todo la facilidad de manipular sus propiedades y composición para obtener la combinación adecuada de sus propiedades (Nandana & Subhas, 2010) siendo este, un método atractivo a nivel biotecnológico. La técnica es versátil y de fácil ensamble lo que ha permitido procesar una gran variedad de polímeros, integrando en los últimos años otras clases de materiales. Sin embargo durante el desarrollo del proceso existe una serie de variables que influyen en las características de las fibras obtenidas, ya sea porque están ligadas a las características del material base o porque su desempeño está relacionado con otros parámetros dentro del proceso (Duque Sánchez, 2013).

El equipo de electrospinning, consta de una aguja capilar a través del cual debe ser expulsada la solución polimérica, una fuente de alto voltaje que posee dos electrodos los cuales deben conectarse uno a la aguja y otro directamente al cilindro colector donde se depositarán las nano y microfibras. (Duque Sánchez, 2013).

En la Figura 1.4 se presenta el ensamble de un equipo de electrospinning horizontal, que consta de un inyector y un colector cilíndrico.

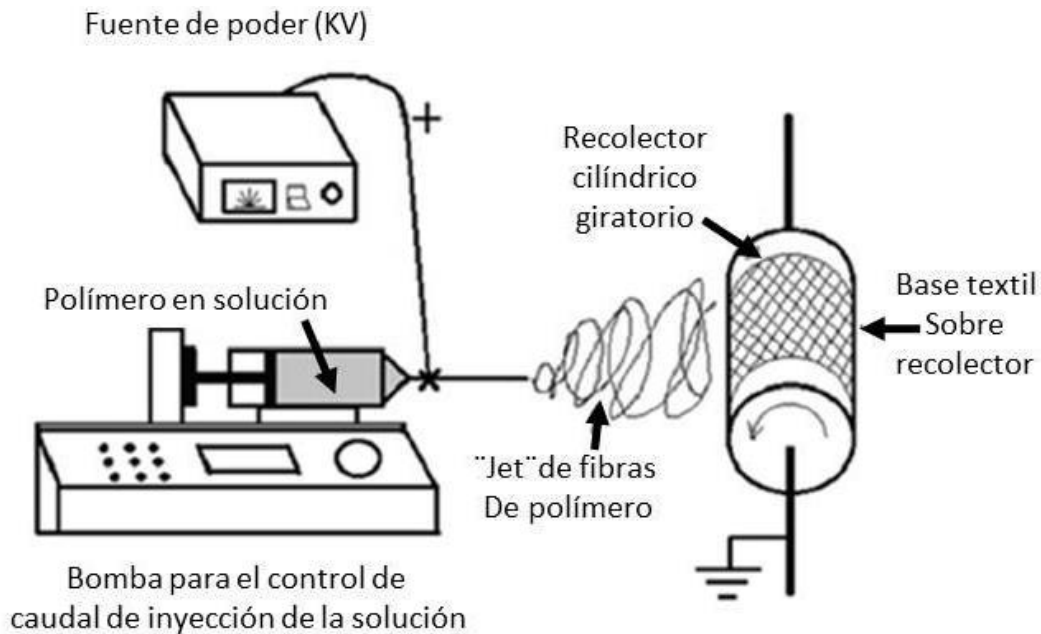


Figura 1.4. Esquema de instalación para electrospinning horizontal.

El proceso de hilatura por electrospinning consiste en la aplicación de un potencial eléctrico en los rangos de 20 a 35 KV a través de una solución polimérica, generando que una gota de esta solución que se encuentra en el extremo de la boquilla de la jeringa viaje hasta el colector, debido a que la aplicación de la diferencia de potencial permite que se supere su tensión superficial, esta gota al ir viajando, forma la fibra de escala micro o nanométrica dependiendo del espesor logrado.

El proceso de electrospinning se encuentra gobernado por muchas variables, entre ellas las características de la solución, las propias del proceso y las del ambiente. En la Tabla 1.2 se presentan las principales variables a controlar (Nagihan, Pinar, & Filiz, 2014).

Tabla 1.2. Parámetros de la solución, del proceso y ambientales que influyen en el proceso de electrospinning para la obtención de fibras micro y nanométricas.

Parámetros de la solución	Parámetros del proceso	Parámetros ambientales
Concentración	Voltaje	Humedad
Tensión superficial	Flujo de salida	Temperatura
Conductividad	Distancia entre la punta de la aguja y el plato colector	Presión atmosférica
Efecto dieléctrico del disolvente		

Adaptado de Duque Sánchez, 2013.

El conjunto de parámetros de la solución a electrohilar depende del tipo y peso molecular del polímero empleado, así como de las posibles concentraciones polímero-disolvente. Los parámetros de la solución son sumamente importantes para lograr un ajuste más preciso del proceso y del producto final (Duque Sánchez, 2013).

La conductividad de la solución polimérica juega un papel importante en la elaboración de micro y nanofibras, ya que a mayor conductividad del polímero, habrá una mayor fuerza de atracción hacia el cilindro colector.

Existe una amplia variedad de polímeros utilizados en la fabricación de micro y nanofibras por electrospinning. Pero los polímeros de origen natural presentan mejor biocompatibilidad e inmunogenicidad en comparación con los sintéticos, por lo tanto, han sido ampliamente utilizados en alimentos o productos biomédicos. Dentro de los polímeros de origen natural más utilizados están el colágeno, la elastina, la seda, la gelatina, etc. (Kundu, 2010).

Capítulo II

**Materiales y
métodos**

Capítulo II – Materiales y métodos

2.1 Materiales

En la Tabla 2.1 se presentan los materiales empleados en la experimentación.

Tabla 2.1 Materiales empleados.

Material	Actividad
Hexano, agua destilada	Solvente
Aceite de naranja	Encapsulado
PVA	Encapsulante

2.2 Métodos

Los equipos que se utilizaron están relacionados en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Equipos para trabajo experimental.

Equipo	Función
Equipo de destilación por arrastre de vapor	Obtención de aceite
Embudos de separación	Separación de los compuestos del macerado
Papel aluminio	Material de soporte para colector
Batidora de inmersión	Homogenización de la emulsión
Reómetro	Análisis reológico
Electrospinning	Obtención de nanofibras
Microbalanza	Pesado de muestras paracalorimetría
Termobalanza	Determinación de humedad
Conductronic	Determinación de pH, conductividad y temperatura
FTIR	Validación del componente activo
Microscopio electrónico de barrido	Captura de imágenes
Calorímetro de barrido	Caracterización térmica de fibras

En la Figura 2.1 se presenta el diagrama de flujo de obtención de las micro y nanofibras.

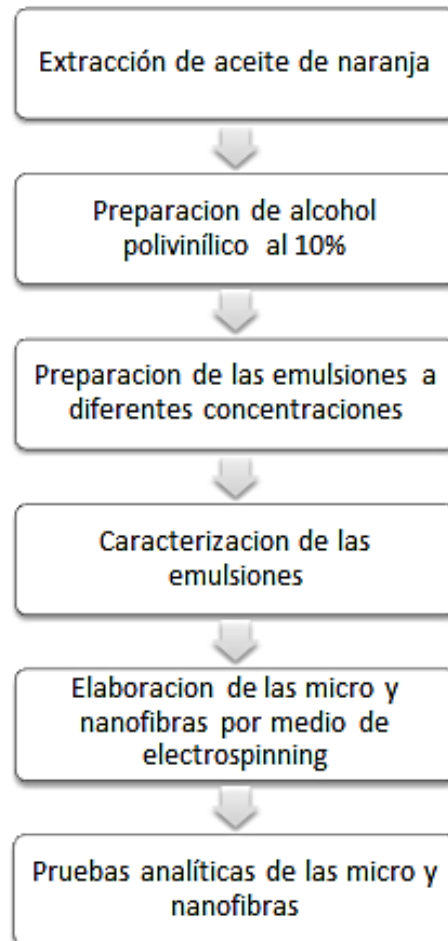


Figura 2. 1. Diagrama de flujo de obtención de micro y nanofibras.

2.3 Extracción del aceite de naranja

La materia prima del aceite fue a partir de cáscaras de naranja. El proceso de obtención inició limpiando la cáscara, quitándole el bagazo, después se obtuvieron cortes rectangulares de aproximadamente 1cm x 0.5 cm para tener una mayor área de contacto y así tener un mejor rendimiento en los siguientes dos métodos de extracción.

2.4 Destilación por arrastre de vapor

Se ensambló el equipo de destilación y se introdujeron las cáscaras de naranja previamente cortadas en el matraz de bola. Una vez conectada la malla de calentamiento se esperó unos minutos a que el vapor saturado arrastrará los compuestos lipídicos de la cáscara. Este proceso se realizó a una temperatura constante de $94^{\circ}\text{C} \pm 2$ en el matraz, mientras que la temperatura del refrigerante tuvo una temperatura de $0^{\circ}\text{C} \pm 2$. El producto de este proceso se vertió en tubos Falcon que posteriormente se centrifugaron a 5000 rpm durante 15 minutos a $10^{\circ}\text{C} \pm 2$ para acelerar el proceso de separación. Una vez transcurrido este tiempo, se retiraron los tubos Falcon de la centrífuga y se extrajo el aceite con ayuda de una jeringa.

2.5 Extracción con solventes

Se procedió a la maceración de 3.700 kg de cascara de naranja en 6 litros de agua durante 5 días, evitando la luz solar. Este macerado fue filtrado, y se vertió en un embudo de separación de 250 ml, donde se le adicionó 10 ml de hexano y se agitó vigorosamente durante 2 minutos. Se dejó reposar 15 minutos. Cuando se separaron las fases, se apartó el solvente con el aceite de la naranja. El recuperado se vertió en tubos Falcon y se centrifugó a 5000 rpm durante 15 minutos a $10^{\circ}\text{C} \pm 2$. Cuando se retiraron los tubos Falcon de la centrífuga, se extrajo el aceite con ayuda de una jeringa.

2.6 Preparación de alcohol polivinílico

Se preparó una solución de alcohol polivinílico al 10% con agua destilada. Debido a la solubilidad del polímero en agua caliente, se precalentó el agua destilada a 70°C en un vaso de precipitado con una parrilla eléctrica y posteriormente se fue añadiendo en pequeñas porciones las lentejas de alcohol polivinílico al vaso de precipitado hasta ser diluidas completamente.

2.7 Preparación de las emulsiones

Una vez obtenido el aceite de naranja y la solución de alcohol polivinílico al 10%, se prepararon tres diferentes emulsiones con las siguientes concentraciones (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Concentraciones utilizadas en las emulsiones.

Emulsión	Porcentaje de aceite de naranja	Porcentaje de PVA
1	5 %	95%
2	7.5%	92.5%
3	10%	90%

Dichas emulsiones se realizaron mezclando el aceite de naranja y el alcohol polivinílico en las concentraciones de la Tabla 2.3 con una batidora de inmersión durante 5 minutos hasta obtener una emulsión homogénea.

2.8 Caracterización de las emulsiones

2.8.1 Análisis reológico de las emulsiones

La viscosidad de las emulsiones es un parámetro relevante, ya que define la posibilidad de formación de las micro y nanofibras, este parámetro fue evaluado mediante un Reómetro de AntonPaar modelo RheolabQC a $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$, utilizando la configuración de cilindros concéntricos DG24 y el software StarRheoplus. La finalidad es asegurar que las emulsiones se comportan como un fluido newtoniano, se analizaron a velocidad de corte constante de 2.99 1/s respecto al tiempo en un rango de 10 a 20 s. La viscosidad se determinó efectuando un promedio ponderado del valor obtenido para un rango 0.09 a 10 (1/s) de la velocidad de corte.

2.8.2 Conductividad y pH

Con un conductímetro (Conductronic PC 18, México) se obtuvo la conductividad eléctrica y el pH de cada una de las emulsiones realizadas, así como del aceite de naranja y la solución de alcohol polivinílico al 10%.

2.9 Electrohilado

Se colocó papel aluminio en el cilindro recolector del equipo como base para el recubrimiento. Posteriormente se llenó la manguera del electrospinning con la emulsión a probar. Una vez que la emulsión llegó a la jeringa se procedió a encender el equipo para

determinar las condiciones óptimas de operación para la obtención de las micro y nanofibras. La óptima velocidad de rotación del cilindro recolector fue de 200 rpm y el tiempo de electrohilado fue de una hora por cada emulsión.

2.10 Caracterización de las películas

2.10.1 Microscopia electrónica de barrido

La estructura de las micro y nanofibras se evaluaron usando microscopía electrónica de barrido. El microscopio que se empleó para la caracterización es un MEB de bajo vacío, modelo JSM-5300 con una diferencia de potencial de 20KV y una amplificación de 30000X. El análisis se realizó a 12-15KV de voltaje de aceleración.

2.10.2 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Con la finalidad de confirmar la presencia del extracto de aceite esencial de naranja en las fibras electrohiladas de PVA, se utilizó la técnica de Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). Este análisis permitió identificar los grupos funcionales químicos presentes tanto en muestras líquidas como en sólidas; dado que la energía de radiación infrarroja es absorbida por las moléculas orgánicas, para posteriormente ser transformada en energía de vibración y rotación de forma muy característica para cada compuesto orgánico.

Se sometieron al análisis cinco muestras: aceite de naranja, la solución de alcohol polivinílico al 10% y las emulsiones de 5%, 7.5% y 10% de aceite de naranja y PVA.

El análisis FTIR se efectuó mediante el equipo Vertex 70 (Bruker, EUA), bajo un rango espectral de 370 a 5,000 cm^{-1} a temperatura de 24°C, permitiendo la generación de 60 espectros por segundo a una resolución de 16 cm^{-1} . Este equipo se encuentra en el Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología de la BUAP.

2.10.3 Calorimetría

En un calorímetro de barrido (TA Q500 de DSC TA Instruments) se determinaron las temperaturas de fusión y transición vítrea de las fibras obtenidas. La finalidad de esta prueba fue conocer su comportamiento físico a diversas temperaturas. El método para su determinación consta de una rampa de calentamiento de 10°C/min, desde una

temperatura ambiente de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ hasta los $500 \pm 1^\circ\text{C}$. Manteniendo un flujo constante de 70 mL/min de Nitrógeno de alta pureza (99.99%). La señal del equipo es procesada mediante el software ThermalAdvantage que controla el equipo.

2.10.4 Cámara UV

Con la finalidad de evaluar un posible fenómeno de oxidación del material diseñado de PVA y aceite de naranja, las partículas se irradiaron en una cámara de luz ultravioleta Prendo (SEV, México) con arreglo de cinco lámparas y emisión de luz ($\lambda=254\text{nm}$) y tiempos de exposición de 30, 60 y 90 minutos. Se evaluaron las coordenadas L^* , a^* y b^* en un colorímetro Colorflex EZ45 (Hunter Lab, EUA) y posteriormente se determinó el cambio del color de la superficie de las fibras mediante la ecuación siguiente.

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2} \quad \text{Ecuación 1}$$

2.10.5 Balance de materia para contenido de extracto de aceite esencial de naranja final

La eficiencia de encapsulación de extracto de aceite esencial de naranja en las fibras se determinó mediante un balance de materia a partir de las concentraciones iniciales y la identificación de la pérdida de humedad durante el proceso de electrohilado de la fibra.

En las ecuaciones a emplear se consideró flujos y fracciones másicas:

2.10.5.1 Balance General

$$\text{Entrada} = \text{Evaporación} + \text{Salida}$$

2.10.5.2 Balance por componentes

$$\text{PVA} \quad X_p^E = X_p^{Ev}(\text{Evaporación}) + X_p^S(\text{Salida})$$

Extracto de aceite esencial de naranja

$$X_{ea}^E = X_{en}^{Ev}(\text{Evaporación}) + X_{en}^S(\text{Salida})$$

Donde se considera que X_p^{Ev} y X_{en}^{Ev} son iguales a cero

- Agua $X_a^E = X_a^{Ev}(\text{Evaporación}) + X_a^S(\text{Salida})$

Para determinar el flujo másico experimental a la salida, primero se determinó el área total de superficie electrohilada durante 60 minutos, posteriormente se tomaron 4 muestras con un área de 3 cm² en promedio de forma aleatoria, se pesaron en una microbalanza analítica marca ThermoCahn (C-33, EUA) y se obtuvo un promedio de los gramos de fibra de PVA y extracto de aceite esencial de naranja por cm². Con este valor se determinó experimentalmente el flujo másico total (g/h) en la evaporación y a la salida del sistema.

2.11 Posibles aplicaciones del material diseñado

La película fue diseñada para ser aplicada como material de recubrimiento polimérico en frutos mínimamente procesados o frutos frescos. Para ello se aplicó la película comestible en ejemplares de fresas (*fragaria ananassa*) adquiridas en un mercado local en la ciudad de Puebla, posteriormente se lavaron y secaron, luego se les aplicó la película y se determinó el color.

Los ejemplares de fresas recubiertas con las películas electrohiladas en estudio se empacaron en charolas de polietileno y se almacenaron a una temperatura de refrigeración de 4°C, por un periodo de 7 días. Se tomaron cuatro muestras por cada película (PVA 10%, PVA95%-AN5%, PVA92.5%-AN7.5% y PVA90%-AN10%) a los 1 y 7, días para realizar análisis de color en función del tiempo de almacenamiento.

El color de las muestras de fresas se determinó mediante un colorímetro Colorgard System/05. Los parámetros evaluados fueron L (luminosidad), a (rojo) y b (azul - amarillo) de la escala de hunter (AOAC, 1990).

Capítulo III

Resultados y Discusión



Capítulo III - Resultados y discusión

3.1 Extracto de aceite esencial de naranja

La extracción del aceite se realizó mediante dos métodos; el primero fué por arrastre de vapor, el cual consistió en el ensamble del equipo y colocación de una muestra de 100 gramos de cáscara previamente cortada en el matraz de bola del equipo. Las condiciones para la extracción del aceite fueron: temperatura de $94^{\circ}\text{C} \pm 2$ en el matraz, y temperatura del refrigerante de $0^{\circ}\text{C} \pm 2$. El extracto de este proceso se vertió en tubos Falcon que posteriormente se centrifugaron a 5000 rpm durante 15 minutos a $10^{\circ}\text{C} \pm 2$ para acelerar el proceso de separación del agua con el aceite de naranja. Una vez transcurrido este tiempo, se retiraron los tubos falcon de la centrífuga y se extrajo el aceite con una jeringa esterilizada.

Una vez extraído el aceite de naranja, se determinó su conductividad presentando un valor de 0.012 mS. El rendimiento de la extracción fue de 0.4%, ya que por cada 1000 gramos de cáscara de naranja se obtenían 4 ml. de aceite. Es importante recalcar que este porcentaje es relativamente bajo desde el punto de vista industrial y representa una desventaja importante para su aplicación, aunado a ello también se presenta una importante producción de residuos orgánicos, razón por la cual nos dimos a la tarea de buscar de otros métodos como el método de extracción con solventes como método alternativo.

Para la extracción de aceite con solventes se utilizaron 3,700 gramos de cascara de naranja y se maceraron en 6 litros de agua, después de 5 días se recuperó el macerado y se agregó hexano a una razón de 10 ml por cada 250 ml de macerado. El recuperado se vertió en tubos Falcon y se centrifugaron a 5000 rpm durante 15 minutos a $10^{\circ}\text{C} \pm 2$. Cuando se retiraron los tubos Falcon de la centrífuga, se extrajo el aceite con ayuda de una jeringa. Este extracto presentó una conductividad de 0.01 mS y un rendimiento de 0.36%.

Dado que el método de extracción de destilación por arrastre de vapor presentó una mejor conductividad eléctrica, se realizó el proceso de electrohilado con dicho método.

3.2 Caracterización de las emulsiones

Una vez identificado el método para la obtención del extracto se procedió a buscar las condiciones adecuadas para la obtención de las fibras electrohiladas como concentración de PVA y diferencia de voltajes. En primer lugar se formularon emulsiones de PVA grado técnico Marca MEYER con diferentes concentraciones del extracto del aceite de naranja, las cuales se presentan en la Tabla 3.1, mismas que fueron sometidas a pruebas reológicas, y su posterior proceso de electrohilado.

La determinación de la cantidad de extracto de aceite esencial de naranja que fue posible emulsificar, se determinó de manera experimental.

Tabla 3.1. Emulsiones de extracto de aceite de naranja y PVA.

Emulsión	Viscosidad (Pa s)	Conductividad eléctrica (mS)	pH
PVA95%-AN5%	0.628±0.01	0.452± 0.01	4.97± 0.01
PVA92.5%-AN7.5%	0.716±0.01	0.432± 0.01	4.61± 0.01
PVA90%-AN10%	0.756 ±0.01	0.430± 0.01	4.52± 0.01
Solución de PVA 10%	0.553 ±0.01	0.482± 0.01	5.01± 0.01

La viscosidad es un parámetro importante para la formación de las fibras, dado que este factor es la resistencia para el flujo de la muestra en el inyector. Duque et al. (2013) reporta que valores de viscosidad de los polímeros entre 0.5-1 Pa-s son adecuados para la formación de las fibras. En la Tabla 3.1 se muestran los valores de viscosidad de las emulsiones empleadas para el proceso de electrospinning.

Con la finalidad de validar el comportamiento reológico de las emulsiones, se analizó la velocidad de corte respecto al tiempo en un rango de 10 a 20 s. En la Figura 3.1 se observa que el comportamiento de la viscosidad se mantiene constante en el rango del

tiempo establecido, por lo tanto, se concluye que las emulsiones a electrohilarse poseen un comportamiento de fluido newtoniano.

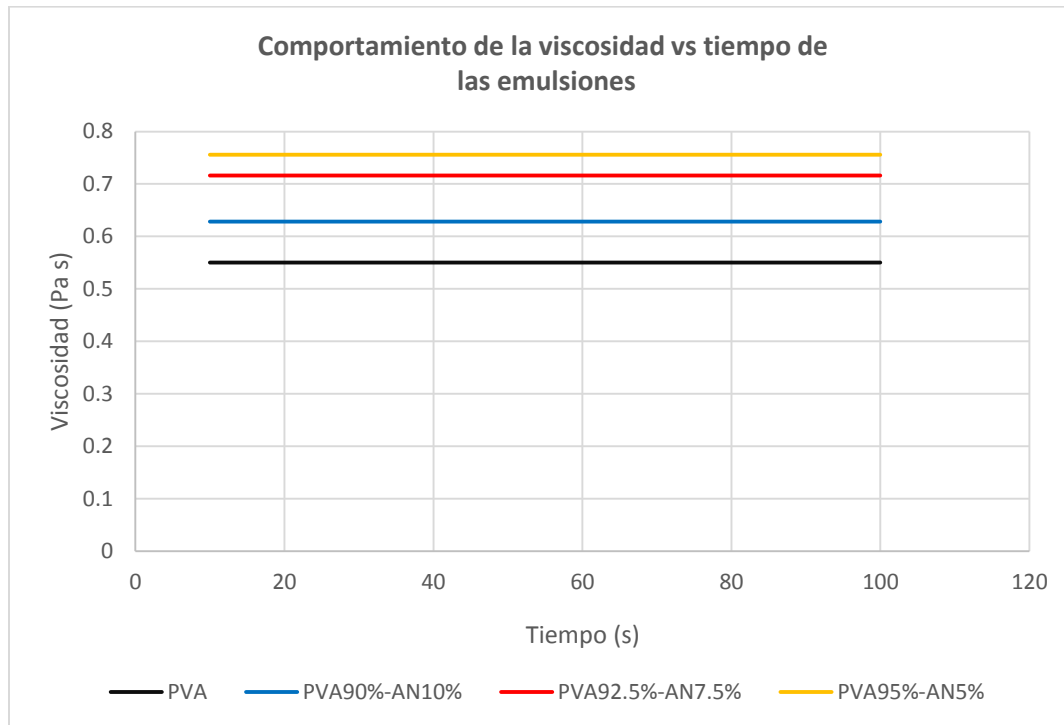


Figura 3. 1. Comportamiento de la viscosidad vs. tiempo de las emulsiones.

El comportamiento como fluido newtoniano de las emulsiones se atribuye a la baja concentración de sólidos (PVA: Aceite) y a la alta concentración del solvente (agua).

El descenso progresivo de la concentración de PVA en la disolución, genera una disminución notablemente de la viscosidad. Así como también una reducción en la concentración y poder tensoactivo de la solución. El análisis matemático de los datos de viscosidad demuestra que las emulsiones de PVA y extracto de aceite de naranja PVA92.5%-AN7.5% y PVA95%-AN5% muestra que son fluidos Newtonianos, mientras que a formulación PVA90%-AN10% se desvía ligeramente del comportamiento ideal y presenta un comportamiento pseudoplástico debido a una mayor concentración de PVA como agente viscoso (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Valores de K y N de las emulsiones en el rango de esfuerzo cortante establecido.

Emulsión	Viscosidad (Pa s)	N	K	R ²	Naturaleza
PVA95%-AN5%	0.628±0.01	0.9832	0.3212	1	Pseudoplástico
PVA92.5%-AN7.5%	0.716±0.01	1.0003	0.1240	1	Newtoniano
PVA90%-AN10%	0.756 ±0.01	1.0004	0.0841	1	Newtoniano
Solución de PVA 10%	0.553 ±0.01	0.972	0.329	1	Pseudoplástico

3.3 Conductividad

Con respecto al análisis de los datos de conductividad de las emulsiones de PVA y aceite de naranja los valores de conductividad eléctrica se presentaron en el intervalo 0.430 a 0.452 mS y que dichos valores se encontraron en función de la concentración del aceite de naranja. Estableciendo que a menor concentración de aceite de naranja la conductividad de la muestra es mayor, debido a los grupos funcionales de la muestra y a su carácter hidrófobo. De igual manera se determinó el pH de las emulsiones y se puede observar que a menor concentración de PVA (PVA95%-AN5%), el valor es ligeramente superior a las dos muestras restantes.

El efecto de la concentración de PVA en los valores de conductividad, es debido a la estructura polimérica, que se caracteriza por tener monómeros residuales cargados positivamente por el radical OH⁻, lo que imparte una naturaleza más polar que se ve reflejada en la conductividad de la muestra. El aumento de la conductividad de la emulsión, acentúa la capacidad de cargarse eléctricamente, facilitando el estirado de la nanofibra durante su formación.

En la Figura 3.2 se presenta la estructura del PVA misma que establece ser un monómero hidroxilado, lo que le permite tener una adecuada conductividad durante el proceso de electrohilado, sin embargo, la cantidad de radicales OH⁻ se encuentran en función de la concentración de PVA en la solución a electrohilar.

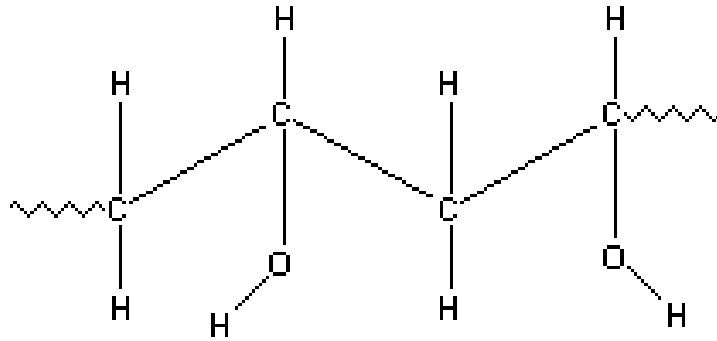


Figura 3.2. Estructura del alcohol polivinílico.

Con respecto al efecto de la concentración y composición del aceite de naranja en los valores de la conductividad, se observa que a mayor concentración del aceite (PVA90%-AN10%), los valores son significativamente menores debido a la presencia de d-limoneno molécula de gran tamaño con poca capacidad hidrofílica, con grupos funcionales bencénicos y dobles ligaduras características de los aceites esenciales (Tabla 3.3)

Tabla 3.3. Composición química del aceite esencial de naranja.

Componente	Porcentaje
d-limoneno	90%
Monoterpeno oxigenado	
Transdihidrocarvona	1.78%
Trans-p-metano	1.66%
Canfeno	1.62%
p-meta-1,8-dieno	0.69%
Dihidromircenol	0.45%
Isocotroleno	0.43%

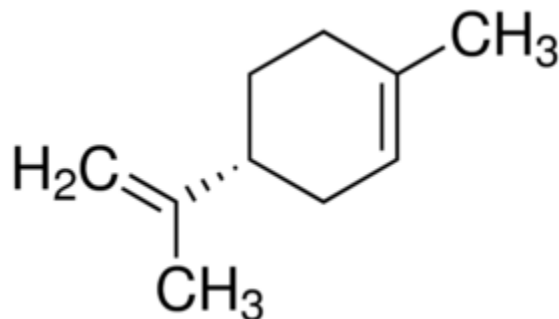


Figura 3.3. Estructura química del d-limoneno.

Para la obtención de las fibras de aceite en el equipo de electrospinning se operó bajo diferentes condiciones para las fuentes de alto voltaje en el polo positivo y en el polo negativo, distancia entre la punta de la aguja y el rodillo colector, flujo de inyección, así como diferentes velocidades de rotación del rodillo colector (Figura 3.4). Es importante mencionar que estas condiciones fueron identificadas mediante un trabajo experimental que permitió la obtención de fibras con menores defectos. Estas condiciones se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Parámetros del proceso de electrospinning.

Emulsión	Voltaje (Kv)		Distancia (cm)	Velocidad de rotación (RPM)
	(+)	(-)		
PVA 95% - AN 5%	12	12	20	200±10
PVA 92.5% - AN 7.5%	12	12	20	200±10
PVA 90% - AC 10%	12	12	20	200±10
Solución de PVA 10%	12	12	20	200±10



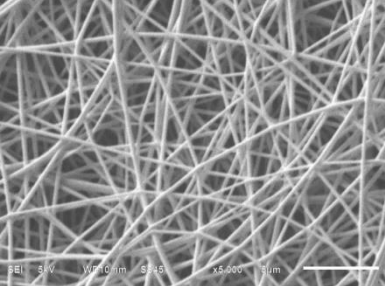
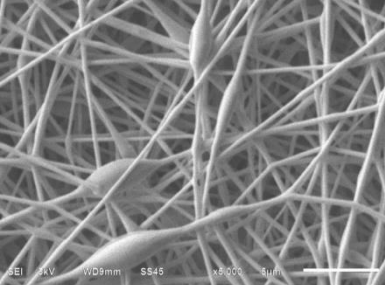
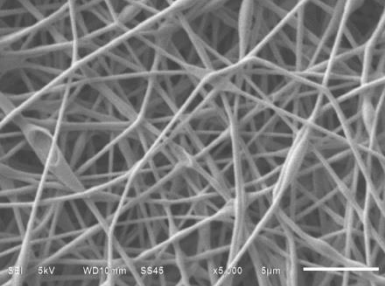
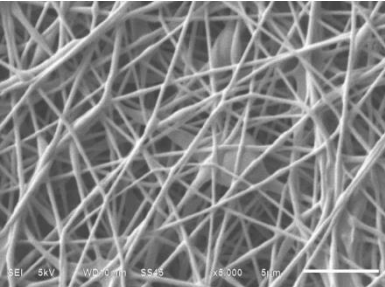
Figura 3.4. Equipo de electrospinning PRENDO.

3.4 Caracterización y evaluación de las fibras

3.4.1 Caracterización morfológica

Las micrografías de las fibras que presentan el aceite encapsulado presentan una morfología abultada característica de la encapsulación del aceite en el interior de la fibra. En la Tabla 3.5, se presentan las imágenes y las observaciones para cada una de las fibras obtenidas.

Tabla 3.5. Imágenes SEM de las micro y nanofibras.

Imagen SEM	Observaciones
<p data-bbox="402 317 521 348">PVA 10%</p> 	<p data-bbox="748 384 1336 594">Las condiciones de electrohilado y la concentración del PVA es la adecuada para la obtención de fibras regulares, presentando una morfología lineal homogénea.</p>
<p data-bbox="342 705 578 737">PVA 95% - AN 5%</p> 	<p data-bbox="760 684 1325 1062">Las condiciones de electrohilado y la composición de la emulsión es la adecuada para la obtención de fibras regulares, presentando una morfología lineal homogénea. Se logran apreciar ligeros abultamientos del extracto de aceite de naranja.</p>
<p data-bbox="318 1094 602 1125">PVA 92.5% - AN 7.5%</p> 	<p data-bbox="743 1157 1341 1367">Se logran apreciar ligeros abultamientos del extracto de aceite de naranja, aunque se observan algunas rupturas, lo cual representa condiciones incorrectas de electrohilado.</p>
<p data-bbox="334 1478 586 1509">PVA 90% - AN 10%</p> 	<p data-bbox="748 1461 1341 1839">Las condiciones de electrohilado y la composición de la emulsión es la adecuada para la obtención de fibras regulares, presentando una morfología lineal homogénea. Se logran apreciar prominentes abultamientos del extracto de aceite esencial de naranja.</p>

Para determinar el tamaño promedio de las fibras correspondientes al PVA con adición de aceite de naranja presente en las micrografías de la Tabla 3.5, se hicieron 10 mediciones al azar, dichas mediciones fueron realizadas con ayuda del software ImageJ las cuales están representadas en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Medición de las fibras de PVA con adición de extracto de aceite esencial de naranja.

Medida promedio (μm)		
Prueba	Fibra	Promedio
1	PVA 10%	0.6850 \pm 0.0003
2	PVA 95% - AN 5%	0.0852 \pm 0.0004
3	PVA 92.5% - AN 7.5%	0.1743 \pm 0.0005
4	PVA 90% - AN 10%	0.2936 \pm 0.0006

En base a las imágenes de la Tabla 3.5, se infiere que el aumento en la concentración de extracto de aceite de naranja en la matriz polimérica genera un aumento en los diámetros de las fibras y la presencia de una mayor cantidad de defectos.

La muestra PVA 95% – AN 5%, es la emulsión más eficiente en la encapsulación y uniformidad de las fibrillas. Desde el punto de vista de eficiencia en la encapsulación del aceite de naranja, se observan algunas ventajas y desventajas propias del proceso la formulación. PVA 95% – AN 5%, presentó una mayor uniformidad de las fibras, no obstante la concentración del extracto de aceite es baja; mientras que el uso de PVA 90% – AN 10%, presentó una mayor heterogeneidad en las fibras, lo que podría resultar en propiedades de adsorción heterogéneas, pero la ventaja es su alta concentración de aceite y este fenómeno debiese ser considerado para su aplicación en la industria de los alimentos.

3.4.2 Análisis FTIR

Para poder validar la presencia del extracto de aceite de naranja incorporado en las fibras, se implementó la técnica de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de

Fourier, la cual permitió identificar los grupos funcionales representativos de las moléculas que conforman las fibras.

Debido a que las estructuras moleculares del PVA y el extracto de aceite esencial de naranja son un tanto complejas, se realizó una comparación de los espectros de las sustancias puras, contra los espectros de las diferentes concentraciones.

En la Figura 3.5 se muestran los espectros ATR-FTIR de las fibras de PVA con aceite encapsulado, además de la solución de PVA y el aceite líquido.

En la solución de PVA se pueden apreciar vibraciones de extensiones simétricas y asimétricas de los enlaces H–O–H se localizan en el intervalo $3490\text{--}3280\text{ cm}^{-1}$ asociada al agua que contienen las nanofibras. Los picos entre 2962 cm^{-1} y 2972 cm^{-1} corresponden a los grupos CH y CH₂. Así mismo, se aprecia un pico de gran intensidad en 1724 cm^{-1} que corresponde a la tensión del grupo C=O de los grupos acetato residuales.

En la muestra de aceite de naranja se aprecia una banda centrada en 3007 cm^{-1} está asignada a vibraciones simétricas de extensión C–H de los alquenos presentes en las cadenas grandes del extracto de aceite, la cual se observa en la línea del extracto de aceite de naranja. Por otro lado, las bandas centradas en 2957 cm^{-1} , 2922 cm^{-1} y 2873 cm^{-1} se asignan a las vibraciones asimétricas y simétricas de extensión C–H propias de d-limoneno.

También se confirmó la presencia de compuestos tipo aldehído que dan origen a una banda centrada en 2855 cm^{-1} , asignadas a vibraciones de estiramiento C=O; se distingue además una banda de fuerte intensidad a 1723 cm^{-1} que se asigna a vibraciones C=O en cadenas de aldehído alifáticas. La banda centrada en 1676 cm^{-1} corresponde al estiramiento C=C que puede deberse a la unión de anillos aromáticos presentes en la estructura de d-limoneno.

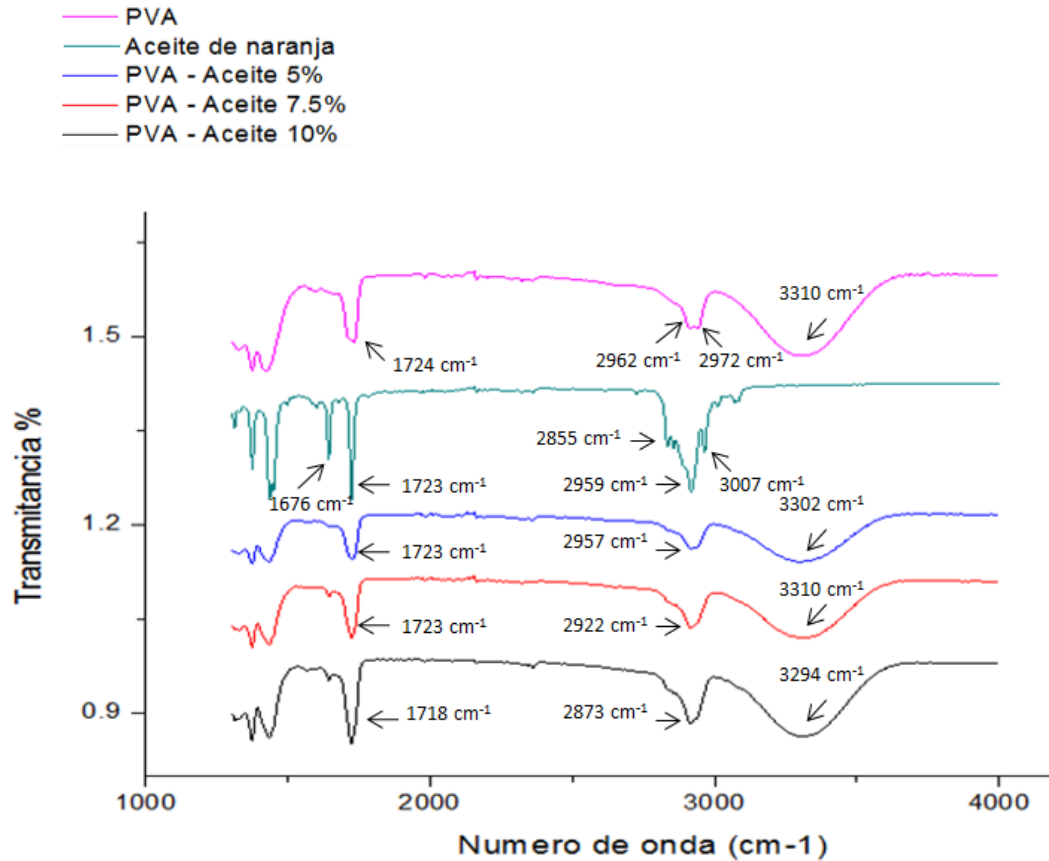


Figura 3.5. Espectros de ATR-FTIR de nanofibras de extracto de aceite de naranja y PVA.

Los aceites esenciales son componentes heterogéneos de terpenos, sesquiterpenos, ácidos, ésteres, fenoles, lactonas, entre otros (Vásquez *et al.*, 2001). Las bandas 1725-1700 cm^{-1} corresponden a las cetonas y ácidos carboxílicos presentes en el extracto y las bandas de 1750-1720 cm^{-1} son atribuidas a los aldehídos y ésteres. El aumento en la Transmitancia (%) de estas señales, es proporcional al incremento en la concentración del componente activo en las fibras. Es importante precisar que el análisis de los espectros de FTIR permitió identificar que las fibras tenían el aceite de naranja encapsulado, dado que se vio un desfase importante de la señal en función de la concentración del extracto del aceite. Haciendo constar la operación de encapsulación anteriormente señalada.

3.4.3 Comportamiento térmico de las fibras

La calorimetría diferencial de barrido o también conocida como DSC, es una técnica que permite medir la cantidad de calor que se absorbe o libera, así como las diferentes transiciones de primer y segundo orden que se presentan cuando una sustancia es sometida a calentamiento en incrementos de temperatura constante, durante un tiempo determinado.

Las fibras fueron pesadas usando una microbalanza electrónica (CAHN C-33, Alemania) con valores en el rango de 0.4 - 1 mg y dispensadas dentro de cápsulas de aluminio. Como muestra de referencia se usó una cápsula de las mismas características que la correspondiente a la muestra de estudio. El ensayo se inició calentando la muestra hasta 20°C bajo atmósfera inerte de nitrógeno (a un flujo de 70 ml/min⁻¹), luego se equilibró térmicamente durante 3 minutos a esta temperatura se sometió a una rampa de calentamiento a una razón de 10 °C min⁻¹, hasta 500 °C. Este programa térmico fue repetido en idénticas condiciones experimentales para cada una de las cinco muestras (PVA 100%, PVA 95% – AN 5%, PVA 92.5% – AN 7.5%, PVA 90% – AN 10%, y el extracto de aceite esencial de naranja).

En la Figura 3.6 se muestra el gráfico de calorimetría diferencial de barrido (DSC) correspondiente a las fibras de PVA al 10%, así como las fibras de PVA con adición de extracto de aceite esencial de naranja al 5, 7.5 y 10 % (p/p), nombradas PVA 95% – AN 5%, PVA 92.5% – AN 7.5%, PVA 90% – AN 10%, para su fácil detección.

En las curvas calorimétricas pertenecientes a las fibras de PVA (PVA 95% – AN 5%, PVA 92.5% – AN 7.5%, PVA 90% – AN 10%,) se observa que las fibras sufren dos transiciones endotérmicas y una transición exotérmica. Al inicio del análisis las fibras sufren una deflexión inicial para posteriormente pasar por una transición vítrea en la cual las fibras pasan por una etapa endotérmica pero sin llevar a cabo algún cambio de fase, esta se da a las temperaturas de 38°C ± 2, 43°C ± 2 y 74°C ± 2 (T_g) respectivamente.

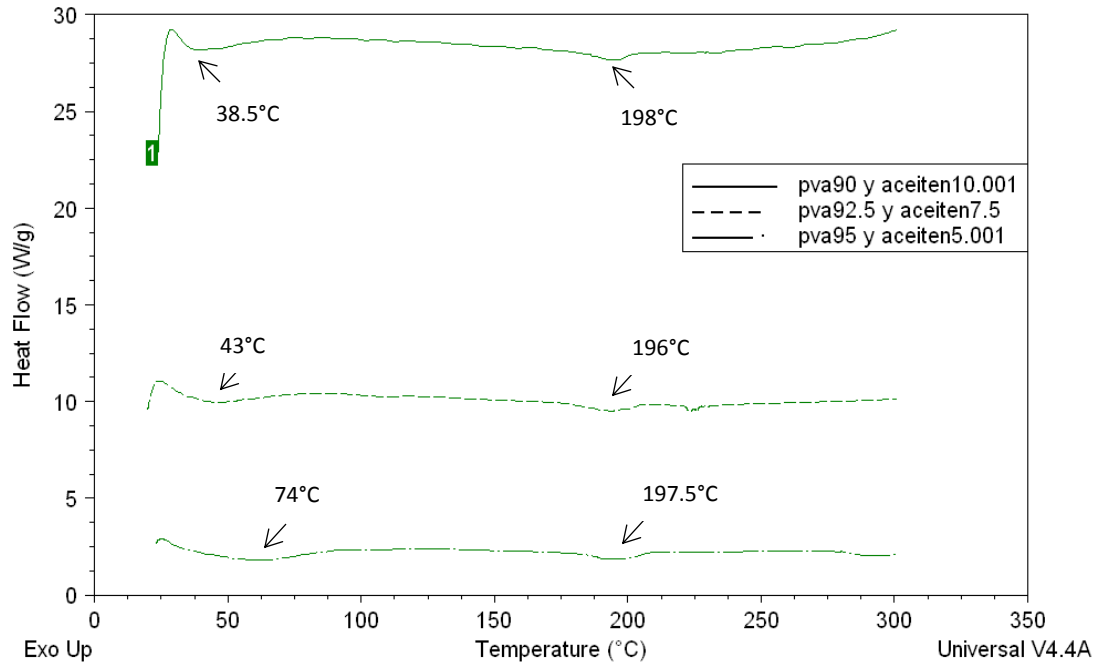


Figura 3.6. Curvas calorimétricas de PVA 95% – AN 5%, PVA 92.5% – AN 7.5% y PVA 90% – AN 10%.

En esta transición las fibras se vuelven blandas y flexibles pero se mantienen en fase sólida, esta es una característica de los polímeros amorfos y a partir de los $197^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ inicia la fusión de la fase cristalina en la cual las fibras presenta un cambio de sólido a líquido. Para las fibras PVA 95% – AN 5%, PVA 92.5% – AN 7.5% y PVA 90% – AN 10%.

El análisis calorimetría diferencial de barrido (DSC) también se efectuó en el extracto de aceite esencial de naranja, con la finalidad de conocer su comportamiento térmico, en la cual se observa un proceso de evaporación- fusión cercano a los $85^{\circ}\text{C} \pm 2$ (T_m).

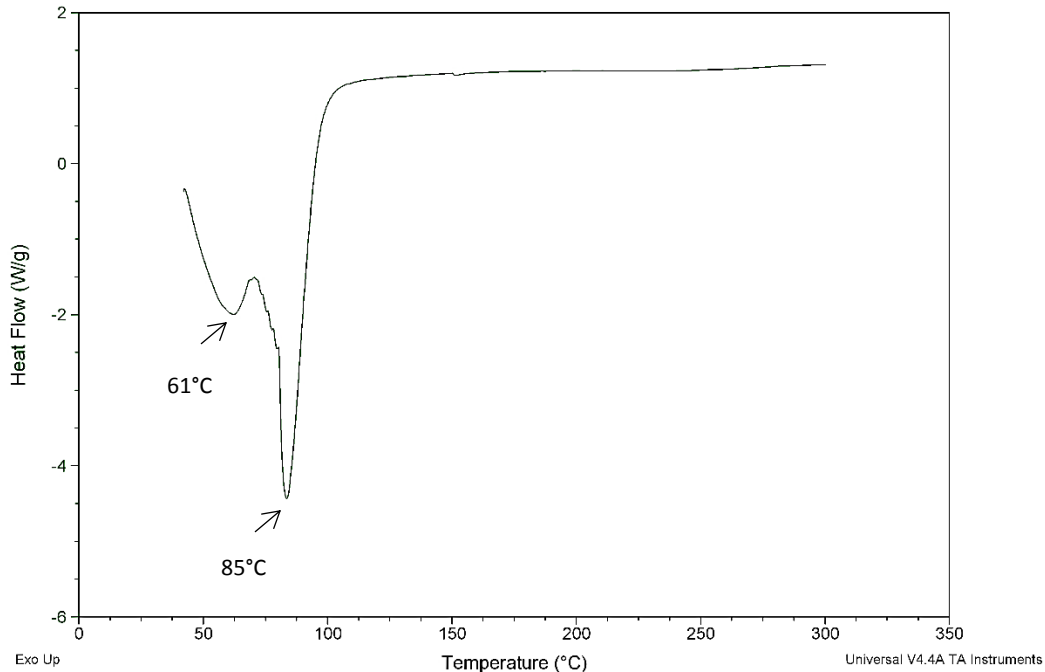


Figura 3.7. Análisis calorimétrico del aceite de naranja.

El análisis calorimétrico permitió identificar que las fibras poseen el extracto de aceite esencial de naranja encapsulado, dado que se vio un desfase importante de la señal calorimétrica en función de la concentración del aceite, haciendo constar la operación de encapsulación anteriormente señalada.

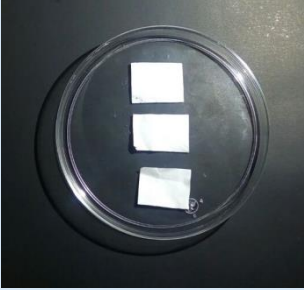
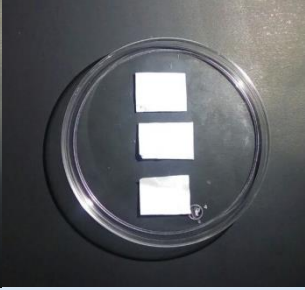


3.4.4 Exposición a luz ultravioleta

Con la finalidad de evaluar el efecto protector del PVA al encapsular el extracto de aceite de naranja, los velos de fibras se expusieron a la irradiación de luz ultravioleta durante los periodos de 30, 60 y 90 minutos. Las muestras se irradiaron en tres etapas con un bajo consumo de energía con el fin de simular la energía solar durante el mediodía.

Posteriormente se evaluaron por cambio de color mediante el equipo Colorflex CD 1932, la evidencia de la oxidación del extracto de aceite de naranja. Se reporta fotoestabilidad de las fibras desarrollados a la irradiación UV a dos longitudes de onda, 365 nm (UVA) y 312 nm (UVB), dado que para los tiempos de exposición de 30 y 60 minutos no se presentaron diferencias significativas en el color de las fibras (Tabla 3.7).

Sólo se presentó un ligero cambio de color para la exposición de 90 minutos, por lo tanto estos últimos datos fueron analizados.

Tabla 3.7. Muestras de velos de nanofibras irradiados en la Cámara UV "PVA 95% – AN 5%, PVA 92.5% – AN 7.5% y PVA 90% – AN 10%."

Testigo	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
			
Tiempo de exposición: 0 min	Tiempo de exposición: 30 min	Tiempo de exposición: 60 min	Tiempo de exposición: 90 min

Las proporciones de L^* , a^* y b^* se obtienen de los valores tri-estímulos de acuerdo con las siguientes transformaciones:

$$L^* = 116[(Y/Y_n)^{1/3} - 16(Y_n)^{1/3}]$$

$$a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}]$$

$$b^* = 200[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}]$$

Donde X_n , Y_n y Z_n son los respectivos valores de X , Y y Z con el iluminante que se haya usado para obtener los valores de X , Y y Z de la muestra.

Durante el proceso de oxidación se apreció un cambio considerable en el color sólo en la muestra con exposición de 90 minutos, tornándose hacia superficies amarillas, razón por la cual se determinó los parámetros L , a y b , así como el cambio de su color.

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

Tabla 3.8. Valores experimentales ΔE promedio de las fibras a los tiempos de exposición de 30, 60 y 90 minutos.

Muestra	ΔE			Desviación estándar
	30 minutos	60 minutos	90 minutos	
PVA 95% – AN 5%	0.6	1.22	1.68	0.25
PVA 92.5% – AN 7.5%	1.15	1.76	2.07	0.34
PVA 90% – AN 10%	1.50	2.07	2.34	0.41

Tabla 3.9. Valores experimentales promedio del espacio CIELAB de las fibras a los 90 minutos de exposición.

Muestra	$\Delta(L)$	$\Delta(a)$	$\Delta(b)$
PVA 95% – AN 5%	77.31	-1.21	.11
PVA 92.5% – AN 7.5%	78.73	-1.33	.29
PVA 90% – AN 10%	79.89	-1.75	.14

Como es fácilmente apreciable en la Tabla 3.8, la diferencia de color (ΔE) fue mayor para un tiempo de exposición de 90 minutos en las tres muestras de fibras expuestas, siendo mayor para PVA 90% – AN 10% debido a una mayor concentración de aceite de naranja encapsulado en la fibra.

Con respecto a los valores de L, a y b se observa que los cambios en los parámetros L y b fueron de mayor magnitud indicando que las fibras durante su exposición a la radiación UV, presentaron un decremento de luminosidad (L) y un aumento en la tonalidad amarilla (b), resultado del inicio de reacciones de oxidación del extracto de aceite de naranja encapsulado en la fibra.

3.4.5 Concentración de extracto de aceite de naranja en las fibras de PVA

La concentración de extracto de aceite de naranja teórica en las nanofibras se obtuvo a partir de un balance de materia, al inicio y después del proceso de electrohilado. La concentración p/p agua: PVA: extracto de aceite de naranja fue modificada significativamente. Dado que durante el proceso de electrohilado se eliminó en promedio el 97.81% del solvente contenido y con ello las concentraciones de extracto de aceite esencial de naranja y PVA se incrementaron (Tabla 3.10).











Tabla 3.10. Composición de extracto de aceite esencial de naranja en las emulsiones formuladas antes y posterior al proceso de electrohilado (p/p%).

Muestra	Extracto de aceite esencial de naranja	
	Antes	Después
PVA 95% - AN 5%	5	32
PVA 92.5% - AN 7.5%	7.5	42
PVA 90% - AC 10%	10	48

3.5 Aplicaciones del material diseñado.

Esta última sección del trabajo experimental consistió en la aplicación de las fibras como material de recubrimiento polimérico en fresas. Para ello se aplicó la película comestible en ejemplares de fresa fresca (*fragaria ananassa*) y se midió el efecto en el color de la superficie como indicador de su vida útil (Tabla 3.11).

Tabla 3.11. Galería de imágenes de fresas enteras recubiertas con las nanofibras durante el tiempo de almacenamiento a 4°C.

Día uno				
Testigo	Solución de PVA 10%	PVA 95% - AN 5%	PVA 92.5% - AN 7.5%	PVA 90% - AN 10%
				
Día siete				
Testigo	PVA 10%	PVA 95% - AN 5%	PVA 92.5% - AN 7.5%	PVA 90% - AN 10%
				

3.6 Análisis de cambios de color durante el almacenamiento para las muestras de fresa

La caracterización del color de la nanofibra empleada fue obtenida en un colorímetro Colorgard System/05 reportando valores para L, a y b de 49 ± 0.5 , -13.5 ± 0.4 y 36 ± 1.2 respectivamente. Dado que el color de la película tiende a ser blanquecino por su composición de PVA que aporta el color blanco del material.

Por otro lado también se obtuvieron los valores de L, a y b para los ejemplares de las fresas y los valores promedio se reportan en la Tabla 3.12. El color de los productos se midió mediante un colorímetro Los parámetros evaluados fueron L (luminosidad), a (rojo) y b (azul-amarillo) de la escala de Hunter (AOAC, 1990).

Tabla 3.12. Valor de coordenadas de color de los ejemplares de fresa en el día uno y día siete de almacenamiento a temperatura de 4°C.

Testigo	Desv	PVA		PVA		PVA		Desv	Desv	Desv
		10%	Desv	95% - AN	Desv	92.5% - AN	Desv			
Día uno										
L	31.61	12.64	28.87	26.29	21.18	17.6	21.66	16.33	24.52	19.64
a	62.09	9.51	56.71	14.81	61.16	9.46	63.72	7.66	60.85	12.87
b	25.2	4.83	23.25	7.43	26	6.59	27.04	5.12	30.87	6.53
Día siete										
L	25.35	27.25	26.4	15.04	20.93	19.3	24.8	19.65	20.87	24.45
a	52.25	8.95	56.1	7.63	59.69	7.22	57.92	9.91	58.69	8.47
b	20.12	3.72	19.25	3.88	23.13	3.84	28.21	5.45	29.76	5.12
ΔE	12.72		4.74		3.23		3.23		4.38	

Cabe mencionar que la cinética de variación de los parámetros normalizados de color L, a y b se presentan en la Tabla 3.13. Este tratamiento matemático se realizó dado que la naturaleza colorimétrica de cada una de las muestras fue diferente al inicio del tratamiento y con este tratamiento matemático se asegura la cuantificación en el cambio de las coordenadas L, a y b.

El cambio más importante en los parámetros de color de las muestras de fresa durante el almacenamiento fue el parámetro L de Hunter, dado que las muestras sin recubrimiento presentaron una reducción de dicho parámetro en un 9% lo que nos indica

que el producto se volvió más oscuro, lo cual fue muy notable aun a simple vista (Tabla 3.11).

Tabla 3.13. Valor normalizado de coordenadas de color de los ejemplares de fresa en el día uno y día siete de almacenamiento a temperatura de 4°C.

	Testigo	Solución de PVA 10%	PVA 95% - AN 5%	PVA 92.5% - AN 7.5%	PVA 90% - AN 10%
Día uno					
L	1	1	1	1	1
a	1	1	1	1	1
b	1	1	1	1	1
Día siete					
L	0.801	0.914	0.988	1.144	0.851
a	0.841	0.989	0.975	0.908	0.964
b	0.798	0.827	0.889	1.043	0.964

Las muestras de fresa cubiertas con PVA 10% presentaron un decremento mucho menor del 91%, lo que permite evidenciar que este recubrimiento presentó una menor pérdida de la luminosidad del fruto recubierto (Figura 3.8). Mientras que los tratamientos restantes como PVA 95% - AN 5% y PVA 90% - AN 10% presentaron los resultados de la luminosidad más altos, catalogando estos recubrimientos como deseados dado que presentaron modificaciones mínimas con respecto al testigo. Se cree que fue debido a la formación de un recubrimiento que permitió la reducción de las reacciones deteriorativas, no obstante en recubrimiento PVA 92.5% - AN 7.5% presentó valores en la luminosidad superior a los demás tratamientos, debido a que la naturaleza protectora de la película le permitió dar características de luminosidad en el producto, así como un efecto protector del PVA y elasticidad por parte del aceite de naranja. Con respecto al análisis estadístico se aprecia que durante los primeros siete días de almacenamiento existieron diferencias significativas entre los tratamientos anteriormente comentados para una p de 0.05.

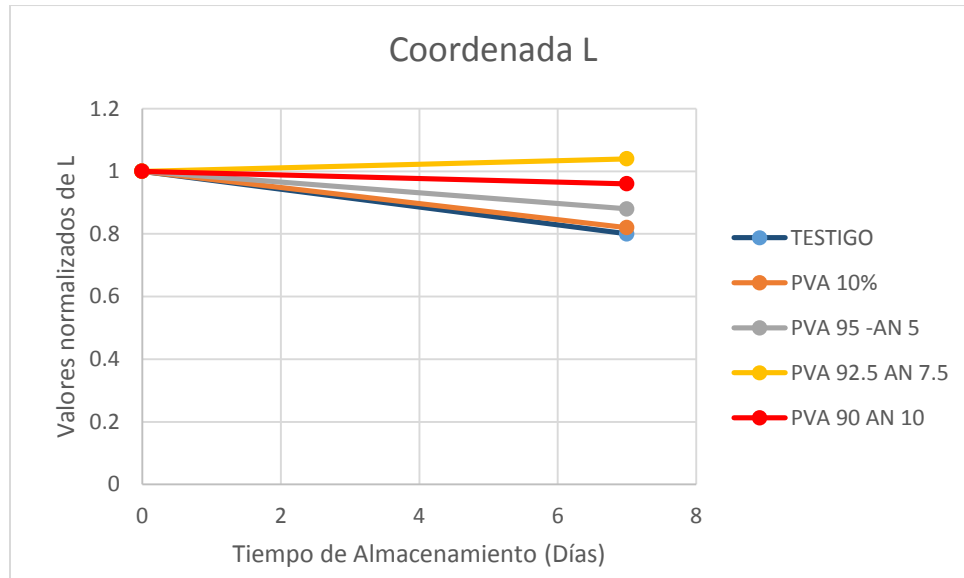


Figura 3.8. Cinética normalizada de disminución del parámetro L en fresas recubiertas con las diferentes nanofibras obtenidas en este estudio.

El parámetro a de Hunter (Figura 3.9) fue afectado para las fresas testigo y cubiertas con la solución de PVA 10% estas presentaron un decremento más significativo, lo que implica que la muestra empezó a desarrollar tonalidad color marrón intenso, seguidas por las muestras de PVA 95% - AN 5% y PVA 90% - AN 10% y finalmente el recubrimiento de PVA 92.5% - AN 7.5% presentó variaciones de menor magnitud, lo que implica que el parámetro a de la fruta permaneció lo más cercano al valor original. El análisis estadístico de los datos a permite identificar que existieron diferencias significativas entre los tratamientos estableciendo que si existió un efecto importante para la coloración de las muestras de fresas recubiertas.

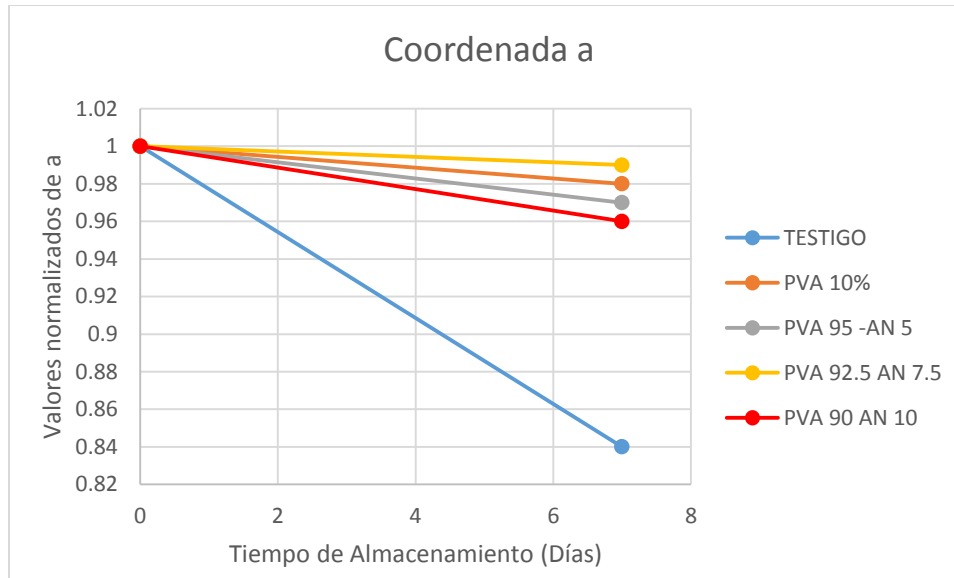


Figura 3.9. Cinética normalizada del incremento del parámetro a en fresas enteras recubiertas con las diferentes nanofibras obtenidas en este estudio.

El parámetro b de Hunter fue el menor afectado tanto para las fresas cubiertas con los recubrimientos de nanofibras estudiadas, dado que solamente se presentaron decremento entre el 4 y 16% en el periodo de almacenamiento (Figura 3.10). Lo que significa que el color amarillo aumentó durante el tiempo de almacenamiento para los tratamientos. Este resultado también se ve confirmado por la evolución del parámetro a en el cual se observa un decremento importante estableciendo el encafecimiento de la muestra como resultado de la oxidación enzimática característico de este fruto.

Se calculó también la diferencia neta de color y se obtuvo que al final del tiempo de almacenamiento, se alcanzó un valor de ΔE de 12.72 para las fresas testigo seguida de las recubiertas con PVA 100%, PVA 90% - AN 10%, PVA 95% - AN 5% y finalmente PVA 92.5% - AN 7.5%, tratamiento que registró un menor valor de ΔE de 3.23 para las fresas, lo cual demuestra que existió una menor variación en el color de las fresas durante el almacenamiento

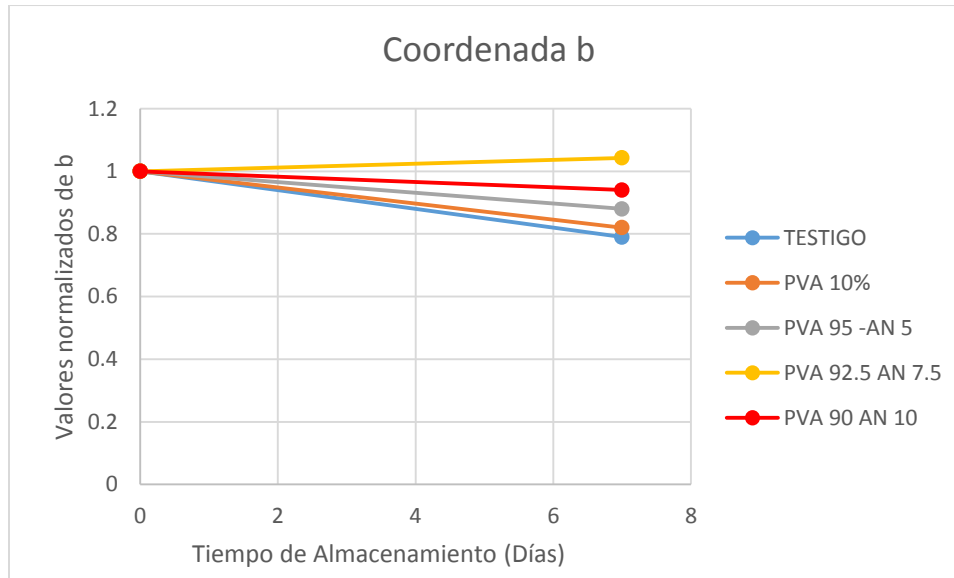


Figura 3.10. Cinética normalizada de incremento del parámetro b en fresas recubiertas con las diferentes nanofibras obtenidas en este estudio.

Tabla 3.14. Valor de ΔE de los ejemplares de fresa en el día uno y día siete de almacenamiento a temperatura de 4°C.

	Testigo	PVA 10%	PVA 95% - AN 5%	PVA 92.5% - AN 7.5%	PVA 90% - AN 10%
ΔE	12.72	4.74	3.83	3.23	4.38

DIA 1

En la Tabla 3.11 se muestran las imágenes de las fresas recubiertas, aquí se recalca que no todas las películas mejoraron la apariencia de las fresas durante el almacenamiento.

DIA 7

En el séptimo día en las muestra comienzan a aparecer manchas cafés en las fresas, pero se considera un problema en la aceptación de la fruta.

Conclusiones

Conclusiones

La técnica de electrospinning o electrohilado permitió la formación de las nanofibras de PVA en el cual fue posible la encapsulación del extracto de aceite esencial de naranja.

Considerando que las fibras PVA 92.5% - AN 7.5% fueron las fibras que presentaron mejores características, se concluye que las condiciones de electrohilado fueron:

- Voltaje 12 KV para el polo positivo
- Voltaje de 12 KV para el polo negativo
- Velocidad de colector de 200 ± 10 rpm
- Distancia entre inyector y colector de 20 cm

La morfología de las nanofibras obtenidas varió en función de la concentración de PVA en la emulsión, presentando fibras con diferente diámetro cuyo valores oscilan entre 0.0852 y 0.2936 μm .

La técnica de electrospinning o electrohilado permite la formación de las nanofibras de PVA en el cual fue posible la encapsulación de extracto de aceite de naranja con un tamaño de diámetro promedio para las fibras de PVA 95% - AN 5% de 0.0852 ± 0.0004 μm , PVA 92.5% - AN 7.5% de 0.1743 ± 0.0005 μm y PVA 90% - AN 10% de 0.2936 ± 0.0006 μm . La morfología de las nanofibras obtenidas por este método varió en función de las condiciones de obtención previamente identificadas

Se comprobó la encapsulación del extracto de aceite esencial de naranja, mediante la espectroscopia FTIR, resaltando el potencial de la técnica de electrospinning a través de la identificación de los enlaces dobles correspondientes a la insaturación del extracto de aceite de naranja.

Con base en los análisis efectuados, se establece que las fibras de extracto de aceite esencial de naranja encapsulado en PVA, poseen las siguientes características fisicoquímicas:

- Estabilidad térmica



- Efectiva protección contra la oxidación del aceite, para exposiciones inferiores a los 90 minutos
- Estables para su conservación en seco
- Bajo riesgo de desarrollo microbiano

Se comprobó la encapsulación del extracto de aceite de naranja, mediante análisis térmico, dado que las señales presentaron un desfase correspondiente a los componentes de la fibra.

Se determinó que las fibras obtenidas presentaron un muy bajo contenido de agua dado que durante el electrohilado se evaporó el 99% del solvente.

Se comprobó la alta efectividad de las fibras de alcohol polivinílico y aceite de naranja para alargar la vida útil de las fresas enteras, siendo la más eficiente la película PVA 92.5% - AN 7.5%.



Referencias

- A.O.A.C. (1995). Official Methods of Analysis. En A. Virginia, *Association of Official Analytical Chemists International 16th edition*.E.U.A.
- AG, B. L. (2006). Manual de Instrucciones Rotavapor R-220 SE. Suiza: Versión F.
- Akhtar, A., Deshmukh, A., Bhonsle, A., Kshirsagar, P., & Kolekar, M. (2008). In vitro antibacterial activity of Pimpinella anisum fruit extracts against some pathogenic. *Veterinary World*, 1(9):272-274.
- Bandoni, A. (2003). *Los recursos vegetales aromáticos en Latinoamérica. Su aprovechamiento industrial para la producción de aromas y sabores*. Buenos Aires, Argentina : Universidad Nacional de la Plata.
- Blanes, C. M., Bonet, A. M., & Alba, F. J. (2011). Obtención de velos de nanofibras de alcohol de polivinilo. *Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería textil y papelera*, 30-69.
- Bozin, B., Durkin-Mímica, N., Simin, N., & Anacrov, G. (2006). Characterization of Volatile Composition of Essential Oils of Some Lamiaceae Spices and Antimicrobial and Antioxidant Activities of the Entire Oils. *Agric. Food Chem.*, 54: 1822-1828.
- Calero, J. S. (2008). Elaboración y Caracterización de microcápsulas gastroresistentes de Diclofenaco obtenidas por Gelificación Iónica. *Universitas*.
- Campos, R. S., Chiralt, B. A., & Jiménez, M. A. (2015). Hidrogeles de almidón-PVA como vehículos de antimicrobianos para el envasado activo de alimentos. *Universitat Politècnica de València* , 6-9.
- Cano, F., Tornero, J., & Naik, A. (2010). Producción de nanofibras a partir de un diseño innovador de máquina de prototipo de electrospinning. *Boletín Intexter (U.P.C.)*, 7,8,9.



- Cano, F., Tornero., A., & Naik, A. (2010). Producción de nanofibras a partir de un diseño innovador de máquina prototipo de electrospinning. *Boletín Intexter (UPC)*, 5-21.
- Castañeda, M., Muñoz, A., Martínez, J., & Stashenko, E. (2007). Estudio de la composición química y la actividad biológica de los aceites esenciales de diez plantas aromáticas colombianas. *Scientia et Técnica*, XIII(033):165-166.
- Del Valle, J., & Aguilera, J. (1999). Review: high pressure CO2 extraction. Fundamentals and applications in the food industry . *Food Science and Technology*, 5(1):1-24.
- Duarte, Y., Pino, O., Infante, D., Sánchez, Y., Travieso, M. d., & Martínez, B. (2013). Efecto in vitro de aceites esenciales sobre *Alternaria solani* Sorauer. *Revista de Protección Vegetal*, 28(1): 54-59.
- Duque Sánchez, L. M., Rodríguez, L., & López, M. (2013). Electrospinning: La era de las nanofibras. *Iberoamericana de Polímeros*, 10 - 27.
- Fathollahipour, S., Mehrizi, A. A., Ghaee, A., & Koosha, M. (2015). Electrospinning of PVA/chitosan nanocomposite nanofibers containing. *JOURNAL OF BIOMEDICAL MATERIALS RESEARCH*, 3852–3862.
- Fernández, R. M., López, C. M., Pérez, S. Y., Brito, D., Montes de Oca, R., Martínez, Y., & Pérez, P. O. (2014). Actividad antibacteriana de aceites esenciales sobre *pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum*. *Revista de Protección Vegetal*, 197-203.
- Hernández B., E., Cruz R., R., Robledo S., F., & Santoyo M., L. (2007). Caracterización del alcohol polivinílico usado en recubrimientos de base acuosa. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 15-20.
- Hirasa, K., & Takemasa, M. (2002). *Ciencia y Tecnología de las Especies*. Zaragoza. España.: Acribia.



- Hiroyuki Ohshima, T. K. (1988). pH dependence of electrostatic interaction between ion-penetrable membranes: Electrostatic interaction; Membrane interaction; pH. *Biophysical Chemistry*, 161-166.
- Ledezma, A., Romero, J., M., H., I., M., E., A., & G., P. (2014). Síntesis biomimética de nanopartículas de plata utilizando extracto acuoso de nopal. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 133-140.
- Lockuán, L. F. (2012). *La industria textil y su control de calidad*. Hilandería.
- Loera Serna, S., Ruiz Angeles, J., Flores Moreno, J., & Soto Portas, L. (2012). Protegiendo fármacos con nanomateriales inteligentes. *Mundo Nano UNAM*, Vol. 5 No. 1.
- M., D. S., L., R., & López, M. (2013). Electrospinning: La era de las nanofibras. *Iberoamericana de Polímeros*, 10-27.
- Madene, A. J. (2006). Flavour encapsulation and controlled release a review. *International Journal Food Science & Technology*, 1-21.
- Marck, H. (1985). *Encyclopedia of polymer science and Engineering*. USA: Vol 3 Wiley and sons.
- Mendoza, D., & Taborda, M. (2010). Composición química y actividad acaricida del aceite esencial de *Cymbopogon citratus* Stapf contra el ácaro intradomiciliario *Dermatophagoides farinae* (Acari:Pyroglyphidae). *Biosalud*, 9(2):21-31.
- Muñoz, A. F., & Moreno, P. P. (2011). Evaluation of a laminated joint with adhesive type PVA and woods from plantation: *Acacia mangium*, *Tectona grandis* y *Terminalia Amazonia*. *Revista Forestal Venezolana*, 145-153.
- Nagihan, O., Pinar, T., & Filiz, A. (2014). Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers. *Food Hydrocolloids* 39, 19-26.



- Nandana, B., & Subhas, C. K. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* 28, 325–347.
- Noorizadeh, H., Farmany, A., & Noorizadeh, M. (2011). Application of GA-PLS and GA-KPLS calculations for the prediction of the retention indices of essential oils. *Quim Nova*, 34(8):1398-1404.
- Ortuño, M. (2006). *Manual Práctico de Aceites Esenciales, Aromas y Perfumes*. España : Aiyana.
- Peng, W., Ding-He, Z., Kun, F., Fang-Jun, L., Wen-Yong, L., Ning, L., & Zong Min-Hua, W. H. (2016). Fabrication of electrospun polylactic acid nanofilm incorporating cinnamon essential oil/ β -cyclodextrin inclusion complex for antimicrobial packaging. *Food Chemistry*, 996-1004.
- Peredo, L. H., Palou, G. E., & Lopez, M. A. (2009). Aceites esenciales: métodos de extracción . *Temas selectos de ingeniería de alimentos 3*, 24-32.
- Pino, O., Sánchez, Y., Rojas, M. M., Abreu, Y., & Correa, T. M. (2012). Composición química y actividad antibacteriana del aceite esencial de *Pimpinella anisum* L. *Revista de Protección Vegetal*, 181-187.
- Prasanth, R., Du-Hyun, L., Jou-Hyeon, A., Changwoon, N., Sherringtonc, D., Ho-Suk, R., & Hyo-Jun, A. (2012). Electrospun polymer nanofibers: The booming cutting edge technology. *Reactive and Functional Polymers*, 915 - 930.
- Pulido, A. y. (2010). Encapsulación de ácido ascórbico mediante secado por aspersión utilizando quitosano como material de pared. . *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 189-195.
- Reza Avadi, M. S.-T. (2010). Preparation and characterization of insulin nanoparticles using chitosan and Arabic gum with ionic gelation method. . *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 58-63.



- Rivadeneira, A. D., Cedeño, U. A., Vera, E. S., Sánchez, L. B., & Ramos, G. V. (2016). Determinación de las condiciones de extracción de. *Tecnología Química*, 198-209.
- Rojas Cortés, M. G., Vallejo Díaz, B. M., & Ernesto Perilla, J. (2008). Los biopolímeros como materiales para el desarrollo de productos en aplicaciones farmacéuticas y de uso biomédico. *Ingeniería e investigación*, 57 - 71.
- Sakurada, I. (1985). Poly vinyl alcohol fibers. *Marcel Dekker*, 57-58.
- Shojaii, A., & Fard, M. (2012). Review of Pharmacological Properties and Chemical Constituents of Pimpinella anisum. *ISRN Pharmaceutics*, 1-8.
- Vásquez, R. O., Alenguer, A., & Marreros, V. J. (2001). Extracción y caracterización del aceite esencial de jengibre (*Zingiber officinale*). *Revista Amazónica de Investigación Alimentaria*, 38-42.
- Veia Sanabria, C., & Orrego Fuente, A. (2008). Eficiencia de los métodos de lixiviación y maceración de extractos vegetales para el control de enfermedades foliares en Ka'a he'e (*Stevia rebaudiana* (Bertoni) Bertoni). *Investigación agraria*, 59-65.
- Wankat, P. (1988). Equilibrium Staged Separations in Chemical yield and chemical composition of the essential oil of *Satureja hortensis*. *Food Chemistry*, 99: 19-23.
- Zhang, B. (2014). The China Health and Nutrition Survey. *Obesity Reviews*, 15(S1) 2–7.
- Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y., & Sheng, J. (2005). Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. *European Polymer Journal*, 41: 423-432.