

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS**



TESIS

**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
DE ALGINATO DE SODIO EXTRAÍDO DE ALGAS
PARDAS RECOLECTADAS EN SAN JUAN DE MARCONA
CARGADAS CON INHIBIDOR DE ETILENO”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN QUÍMICA

ELABORADA POR:

NELSON ADRIÁN VILLACRÉS MUÑOZ

ASESOR:

Dra. ANA CECILIA VALDERRAMA NEGRÓN

LIMA – PERÚ

2023

A mis padres Rita Muñoz y Carlos Villacrés,
a mi hermano Erick Villacrés.

Sólo podemos saber que no sabemos nada.
Y ese es el grado más alto de la sabiduría humana
León Tolstoi

AGRADECIMIENTOS

A mi asesora de tesis la Dra. Ana Cecilia Valderrama Negrón por los consejos, el constante apoyo y por darme la oportunidad de realizar mi tesis bajo su supervisión.

Al Laboratorio de Investigación en Biopolímeros y Metalofármacos (LIBIPMET) perteneciente a la Escuela Profesional de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería por el espacio, equipos, reactivos y materiales brindados para el desarrollo de esta investigación.

Al Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavalheiro, investigador y jefe del Laboratório de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções (LATEQS) del Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, por el apoyo en los ensayos termogravimétricos y brindarme las facilidades durante mi pasantía en su laboratorio.

A la Dra. Ana Paula García Ferreira, por el apoyo en los ensayos termogravimétricos realizados en el Laboratório de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções (LATEQS).

Al Prof. Dr. Tiago Venâncio, investigador de la Universidade Federal de São Carlos (UFSCar); por el apoyo en la caracterización mediante resonancia magnética nuclear en estado sólido de las muestras de alginato de sodio extraídas.

Finalmente, al gobierno peruano a través del Programa Prociencia/Banco Mundial por el financiamiento otorgado en el contrato 01-2018-FONDECYT-BM-IADT-MU el cual permitió el desarrollo de esta investigación.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Planteamiento y formulación del problema.....	1
1.2. Estado del arte.	1
1.3. Justificación.....	3
1.4. Hipótesis.....	4
1.5. Objetivos.	5
1.5.1. Objetivo general.	5
1.5.2. Objetivos específicos.....	5
2. MARCO TEÓRICO	6
2.1. Algas marinas.	6
2.1.1. <i>Macrocystis pyrifera</i>	6
2.1.2. <i>Lessonia trabeculata</i>	7
2.2. Recubrimientos y películas comestibles.	7
2.2.1. Plastificantes.	7
2.2.1.1. Teoría de la lubricación.	9
2.2.1.2. Teoría de gel.	9
2.2.1.3. Teoría mecánica.....	10
2.2.1.4. Teoría del volumen libre.	10
2.2.1.5. Modelo de Moorshead.	10
2.3. Polisacáridos.	11
2.3.1. Alginato.....	11
2.3.1.1. Propiedades fisicoquímicas.	12
2.3.1.1.1. Viscosidad.	12
2.3.1.1.2. Gelificación.	12
2.3.1.2. Aplicaciones.	13
2.3.2. Carragenano.	13
2.4. Vida útil de los alimentos.	14
2.4.1. Biosíntesis del etileno.	15
2.4.2. Retardadores de etileno.	15
2.4.2.1. Aminoetoxivinilglicina – AVG.	16
2.5. Técnicas de caracterización.	16
2.5.1. Peso molecular.	16
2.5.1.1. Viscosidad intrínseca.....	17

2.5.1.2. Técnicas cromatográficas.	18
2.5.2. Análisis termogravimétrico.	19
2.5.3. Difracción de rayos X – DRX.	21
2.5.4. Espectroscopía en la región de infrarrojo – FTIR.	21
2.5.5. Resonancia magnética nuclear – RMN.	22
2.5.6. Microscopía electrónica de barrido – SEM.	23
2.6. Estudio de cinética de liberación.	24
3. PARTE EXPERIMENTAL	25
3.1. Recolección de las especies de algas pardas.	25
3.2. Tratamiento preliminar de las muestras.	25
3.3. Extracción de alginato de sodio (NaAlg).	26
3.3.1. Desengrasado y despigmentado de la muestra.	26
3.3.2. Extracción sólido-líquido.	27
3.3.3. Purificación.	27
3.4. Preparación de películas de alginato de sodio (NaAlg).	27
3.4.1. Estudio de la proporción de los plastificantes.	28
3.4.2. Estudio de la adición de derivados de carragenano.	28
3.4.3. Preparación de películas compuestas a base de NaAlgC, NaAlgM y NaAlgL.	28
3.4.4. Estudio del cargado de aminoetoxivinilglicina – AVG.	29
3.5. Caracterización fisicoquímica.	29
3.5.1. Peso molecular – M_w	29
3.5.1.1. Viscosimetría capilar.	30
3.5.1.2. Cromatografía de exclusión por tamaño con detección de dispersión de luz multiángulo (SEC-MALS).	30
3.5.2. Análisis termogravimétrico – TGA.	31
3.5.3. Calorimetría diferencial de barrido – DSC.	31
3.5.4. Espectroscopía en la región de infrarrojo – FTIR.	32
3.5.5. Difracción de rayos X – DRX.	32
3.5.6. Resonancia magnética nuclear de protón en estado líquido – ^1H -RMN.	32
3.5.7. Resonancia magnética nuclear de carbono en estado sólido – ^{13}C -RMN.	32
3.5.8. Microscopía electrónica de barrido – SEM.	33
3.5.9. Opacidad.	33
3.5.10. Contenido de agua.	33
3.6. Cinética de liberación del AVG.	34
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.	35

4.1.	Recolección de las especies de algas pardas.	35
4.2.	Rendimiento de extracción de alginato de sodio.	35
4.3.	Caracterización del alginato de sodio extraído.	36
4.3.1.	Peso molecular – M_w	36
4.3.1.1.	Viscosimetría capilar.	36
4.3.1.2.	SEC-MALS.	37
4.3.2.	Termogravimetría – TGA.	38
4.3.3.	Espectroscopía en la región de infrarrojo – FTIR.	40
4.3.4.	Difracción de rayos X – DRX.	41
4.3.5.	Resonancia magnética nuclear - RMN.	42
4.3.5.1.	RMN de protón en estado líquido – ^1H -RMN.	42
4.3.5.2.	RMN de carbono en estado sólido – ^{13}C -RMN.	44
4.4.	Caracterización las películas obtenidas.	46
4.4.1.	Opacidad.	46
4.4.1.1.	Películas de alginato de sodio.	46
4.4.1.2.	Películas compuestas a base de alginato de sodio.	48
4.4.2.	Termogravimetría DSC.	49
4.4.3.	Termogravimetría TGA.	51
4.4.4.	FTIR.	55
4.4.5.	DRX.	59
4.4.6.	SEM.	62
4.5.	Liberación de AVG.	65
	CONCLUSIONES.	68
	GLOSARIO.	69
	RECOMENDACIONES.	70
	BIBLIOGRAFÍA.	71
	ANEXOS.	83
	Anexo 1. Curva de calibración de AVG.	83
	Anexo 2. Viscosimetría capilar.	84
	Anexo 3. Liberación de AVG.	85

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Fórmulas para determinar los valores de peso molecular.	17
Tabla 2. Valores empleados en la preparación de películas de alginato de sodio comercial (NaAlgC).	28
Tabla 3. Valores empleados en la preparación de películas compuestas de NaAlgC/ κ - y ι -carragenano.	28
Tabla 4. Valores empleados en la preparación de películas compuestas a base de alginato de sodio comercial (NaAlgC), extraído de <i>Macrocystis</i> (NaAlgM) y extraído de <i>Lessonia</i> (NaAlgL).	29
Tabla 5. Valores empleados en la preparación de películas compuestas a base de alginato de sodio (NaAlg) cargadas con aminoetoxivinilglicina (AVG).	29
Tabla 6. Rendimiento del alginato extraído de las algas pardas recolectadas de la costa peruana.	35
Tabla 7. Parámetros de la ecuación Mark-Houwink.	37
Tabla 8. Valores obtenidos del análisis de viscosidad capilar del alginato de sodio, en NaCl 0.1 mol L ⁻¹	37
Tabla 9. Valores obtenidos de peso molecular (SEC-MALS) de las muestras de alginato de sodio (NaAlg).	37
Tabla 10. Valores obtenidos de los termogramas TGA de las muestras de alginato de sodio en atmósfera inerte.	39
Tabla 11. Picos de difracción e índice de cristalinidad de las muestras de alginato de sodio.	41
Tabla 12. Señales correspondientes a los espectros ¹ H-RMN de las muestras de NaAlg.	44
Tabla 13. Frecuencias de las señales F _M , F _G y la relación M/G de las muestras de NaAlg.	44
Tabla 14. Señales correspondientes a los espectros ¹³ C-RMN de las muestras de NaAlg.	46
Tabla 15. Valores de espesor (μm), transmitancia a 600 nm (T%), opacidad (nm mm^{-1}) y contenido de humedad (g g^{-1}) de las películas obtenidas según la proporción de plastificantes.	47
Tabla 16. Valores de espesor (μm), transmitancia a 600 nm (T%) y opacidad de las películas NaAlgCG9P1ki, NaAlgMG9P1ki y NaAlgLG9P1ki.	49
Tabla 17. Valores obtenidos de los termogramas TGA de las películas NaAlgCG9P1, NaAlgCG7P3 y NaAlgCG5P5.	52
Tabla 18. Valores obtenidos de los termogramas TGA de las películas NaAlgCG9P1k, NaAlgCG9P1i y NaAlgCG9P1ki en atmósfera inerte.	53
Tabla 19. Valores obtenidos de los termogramas TGA de las películas NaAlgMG9P1ki y NaAlgLG9P1ki en atmósfera inerte.	54

Tabla 20. Valores obtenidos de los termogramas TGA de las películas NaAlgCG9P1kiA, NaAlgMG9P1kiA y NaAlgLG9P1kiA en atmósfera inerte.....	55
Tabla 21. Picos de difracción e índice de cristalinidad de la película de alginato de sodio.	59
Tabla 22. Picos de difracción e índice de cristalinidad de las películas compuestas a base de alginato de sodio.....	61
Tabla 23. Picos de difracción e índice de cristalinidad de las películas compuestas a base de alginato de sodio cargadas con AVG.	61
Tabla 24. Valores máximos de liberación de AVG en 7 horas.	66
Tabla 25. Modelos cinéticos empleadas para describir el proceso de liberación del AVG.	66
Tabla 26. Valores obtenidos de las ecuaciones de Higuchi y Korsmeyer & Peppas.....	66
Tabla 27. Resultados de viscosidad de la muestra de alginato de sodio (NaAlgC).....	84
Tabla 28. Resultados de viscosidad de la muestra de alginato de sodio (NaAlgM).....	84
Tabla 29. Resultados de viscosidad de la muestra de alginato de sodio (NaAlgL).....	84
Tabla 30. Valores de concentración obtenidos del proceso de liberación de AVG.	85

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1. Estructuras de los plastificantes A) polietilenglicol - PEG400 y B) glicerol. (Realizado con el software ChemBioDraw 12.0).....	9
Figura 2. Efecto sobre el volumen libre en relación al aumento de grupos terminales (color naranja), ramificaciones (color verde) y adición de plastificantes (color rojo). (Realizado con el software ChemBioDraw 12.0).....	10
Figura 3. Monómeros constituyentes del alginato. (Realizado con el software ChemBioDraw 12.0).	12
Figura 4. Estructura del κ -carragenano y ι -carragenano. (Realizado con el software ChemBioDraw 12.0).	14
Figura 5. Biosíntesis de etileno. (Realizado con el software ChemBioDraw 12.0).	15
Figura 6. Estructura de la aminoetoxivinilglicina. (Realizado con el software ChemBioDraw 12.0).....	16
Figura 7. a) Muelle de San Juan de Marcona, b) Lecho rocoso donde se adhieren las algas pardas.....	25
Figura 8. Viscosímetro de Ostwald en el cual se observa cómo el líquido succionado fluye desde la marca superior (A) hacia la marca inferior (B). (Realizado con el software ChemBioDraw 12.0).	30
Figura 9. Algas pardas recolectadas en la Playa Caballerizas – Marcona a) <i>Macrocystis pyrifera</i> y b) <i>Lessonia trabeculata</i>	35
Figura 10. Gráficas de concentración vs viscosidad reducida de las muestras de alginato comercial (<i>NaAlgC</i>), de <i>Macrocystis</i> (<i>NaAlgM</i>) y de <i>Lessonia</i> (<i>NaAlgL</i>).	36
Figura 11. Cromatogramas SEC-MALS de los alginatos a) comercial (<i>NaAlgC</i>), b) de <i>Macrocystis</i> (<i>NaAlgM</i>) y c) de <i>Lessonia</i> (<i>NaAlgL</i>).	38
Figura 12. Termogramas TGA de las muestras de alginato comercial (<i>NaAlgC</i>), de <i>Macrocystis</i> (<i>NaAlgM</i>) y de <i>Lessonia</i> (<i>NaAlgL</i>) en atmósfera inerte (N_2) con una tasa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	39
Figura 13. Espectros FTIR de las muestras de alginato de sodio comercial (<i>NaAlgC</i>), de <i>Macrocystis</i> (<i>NaAlgM</i>) y de <i>Lessonia</i> (<i>NaAlgL</i>).	40
Figura 14. Difractogramas DRX de las muestras de alginato de sodio comercial (<i>NaAlgC</i>), de <i>Macrocystis</i> (<i>NaAlgM</i>) y de <i>Lessonia</i> (<i>NaAlgL</i>).	41
Figura 15. Señales ^1H -RMN correspondientes a los protones del alginato de sodio. (Realizado con el software ChemBioDraw 12.0).....	43
Figura 16. Espectros ^1H -RMN de las muestras de alginato de sodio comercial (<i>NaAlgC</i>), de <i>Macrocystis</i> (<i>NaAlgM</i>) y de <i>Lessonia</i> (<i>NaAlgL</i>).	43
Figura 17. Señales ^{13}C -RMN correspondientes a los protones del alginato de sodio. (Realizado con el software ChemBioDraw 12.0).....	45

Figura 18. Espectros ^{13}C -RMN de las muestras de alginato de sodio comercial (<i>NaAlgC</i>), de <i>Macrocystis</i> (<i>NaAlgM</i>) y de <i>Lessonia</i> (<i>NaAlgL</i>).	45
Figura 19. Películas obtenidas variando la proporción de los plastificantes a) <i>NaAlgCG9P1</i> , b) <i>NaAlgCG7P3</i> y c) <i>NaAlgCG5P5</i>	46
Figura 20. Espesor de las películas obtenidas variando la proporción de los plastificantes a) <i>NaAlgCG9P1</i> , b) <i>NaAlgCG7P3</i> y c) <i>NaAlgCG5P5</i>	47
Figura 21. Espectros de transmitancia UV-Vis de las películas <i>NaAlgCG9P1</i> , <i>NaAlgCG7P3</i> y <i>NaAlgCG5P5</i>	47
Figura 22. Películas compuestas a base de alginato de sodio a) <i>NaAlgCG9P1ki</i> , b) <i>NaAlgMG9P1ki</i> y c) <i>NaAlgLG9P1ki</i>	48
Figura 23. Espesor de las películas compuestas a base de alginato de sodio a) <i>NaAlgCG9P1ki</i> , b) <i>NaAlgMG9P1ki</i> y c) <i>NaAlgLG9P1ki</i>	48
Figura 24. Espectros de transmitancia UV-Vis de las películas <i>NaAlgCG9P1ki</i> , <i>NaAlgMG9P1ki</i> y <i>NaAlgLG9P1ki</i>	49
Figura 25. Termogramas DSC de las películas de alginato a) <i>NaAlgCG9P1</i> , b) <i>NaAlgCG7P3</i> y c) <i>NaAlgCG5P5</i> . Proceso de recalentamiento d) ciclo 3.	50
Figura 26. Termogramas TGA de las películas <i>NaAlgCG9P1</i> , <i>NaAlgCG7P3</i> y <i>NaAlgCG5P5</i> en atmósfera inerte (N_2) con una tasa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	51
Figura 27. Termogramas TGA de las películas <i>NaAlgCG9P1k</i> , <i>NaAlgCG9P1i</i> y <i>NaAlgCG9P1ki</i> en atmósfera inerte (N_2) con una tasa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	52
Figura 28. Termogramas TGA de las películas <i>NaAlgCG9P1ki</i> , <i>NaAlgMG9P1ki</i> y <i>NaAlgLG9P1ki</i> en atmósfera inerte (N_2) con una tasa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	54
Figura 29. Termogramas TGA de las películas <i>NaAlgCG9P1kiA</i> , <i>NaAlgMG9P1kiA</i> y <i>NaAlgLG9P1kiA</i> en atmósfera inerte (N_2) con una tasa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	55
Figura 30. Espectros FTIR de las películas <i>NaAlgCG9P1</i> , <i>NaAlgCG7P3</i> y <i>NaAlgCG5P5</i>	56
Figura 31. Espectros FTIR de las películas <i>NaAlgCG9P1k</i> , <i>NaAlgCG9P1i</i> y <i>NaAlgCG9P1ki</i>	57
Figura 32. Espectros FTIR de las películas <i>NaAlgCG9P1ki</i> , <i>NaAlgMG9P1ki</i> y <i>NaAlgLG9P1ki</i>	57
Figura 33. Espectros FTIR de las películas cargadas con AVG (<i>NaAlgCG9P1kiA</i> , <i>NaAlgMG9P1kiA</i> y <i>NaAlgLG9P1kiA</i>).	58
Figura 34. Espectros FTIR de las películas cargadas con AVG después del proceso de liberación en una solución etanólica (<i>NaAlgCG9P1kiAL</i> , <i>NaAlgMG9P1kiAL</i> y <i>NaAlgLG9P1kiAL</i>).	59
Figura 35. Difractograma DRX de la película <i>NaAlgCG9P1</i>	60

Figura 36. Difractogramas DRX de las películas NaAlgCG9P1ki, NaAlgMG9P1ki y NaAlgLG9P1ki.....	60
Figura 37. Difractogramas DRX de las películas cargadas con AVG (NaAlgCG9P1kiA, NaAlgMG9P1kiA y NaAlgLG9P1kiA).....	61
Figura 38. Imágenes SEM con un aumento de 1.00 KX (10 μm) y 5.00 KX (1 μm) en la superficie de las películas de alginato a) NaAlgCG9P1, b) NaAlgCG7P3 y c) NaAlgCG5P5.....	62
Figura 39. Imágenes SEM con un aumento de 1.00 KX (10 μm) y 5.00 KX (1 μm) en la superficie de las películas compuestas a) NaAlgCG9P1k y b) NaAlgCG9P1i.....	63
Figura 40. Imágenes SEM con un aumento de 1.00 KX (10 μm) y 5.00 KX (1 μm) en la superficie de las películas sin AVG a) NaAlgCG9P1ki, b) NaAlgMG9P1ki y c) NaAlgLG9P1ki, y cargadas con AVG d) NaAlgCG9P1kiA, e) NaAlgMG9P1kiA y f) NaAlgLG9P1kiA.....	64
Figura 41. Imágenes SEM con un aumento de 1.00 KX (10 μm) y 5.00 KX (1 μm) en la superficie de las películas después del proceso de liberación de AVG a) NaAlgCG9P1kiAL, b) NaAlgMG9P1kiAL y c) NaAlgLG9P1kiAL.....	64
Figura 42. Perfil de liberación de aminoetoxivinilglicina (AVG) a 10 °C.....	65
Figura 43. Perfil de liberación de aminoetoxivinilglicina (AVG) a 25 °C.....	65
Figura 44. Espectro UV-Vis de la solución hidroalcohólica de aminoetoxivinilglicina – AVG.....	83
Figura 45. Curva de calibración de las soluciones de aminoetoxivinilglicina - AVG a una longitud de onda (λ) de 197.5 nm.....	83
Figura 46. Perfil de liberación de AVG a 10°C ajustado al modelo de Higuchi.....	85
Figura 47. Perfil de liberación de AVG a 25°C ajustado al modelo de Higuchi.....	86
Figura 48. Perfil de liberación de AVG a 10°C ajustado al modelo de Korsmeyer & Peppas.....	86
Figura 49. Perfil de liberación de AVG a 25°C ajustado al modelo de Korsmeyer & Peppas.....	87

RESUMEN

Cada año las actividades antropogénicas generan millones de residuos sólidos los cuales terminan acumulándose y dañando los ecosistemas. Para mitigar este tipo de contaminación, se buscan alternativas que reemplacen los materiales plásticos y generen un menor impacto ambiental; entre estas alternativas se encuentran las películas biodegradables. Las películas biodegradables se pueden hacer a partir de polisacáridos, como pectina, almidón, quitosano, alginato de sodio y otros. El alginato de sodio es un polisacárido presente en las algas marinas, el cual está conformado por unidades del ácido β -D-Manurónico (*M*) y del ácido α -L-Gulurónico (*G*), las cuales difieren en su proporción dependiendo de las condiciones ambientales de crecimiento y edad de recolección del alga. El objetivo de esta investigación fue extraer alginato de sodio de las hojas de las algas pardas *Macrocystis pyrifera* y *Lessonia trabeculata* para preparar películas compuestas de alginato de sodio/ κ -carragenano/ ι -carragenano cargadas con aminoetoxivinilglicina y estudiar su cinética de liberación. El alginato de sodio extraído de *Macrocystis pyrifera* (*NaAlgM*) presentó un rendimiento de extracción de 15.28%, peso molecular de 65.19 kDa, índice de cristalinidad de 20.19% y relación M/G de 1.0; en comparación con el alginato de sodio extraído de *Lessonia trabeculata* (*NaAlgL*) el cual presentó un rendimiento de extracción de 22.24%, peso molecular de 67.91 kDa, índice de cristalinidad de 17.31% y relación M/G de 0.86. A partir de los resultados de opacidad, contenido de humedad, TGA, DSC, FTIR y SEM; se determinó que la relación 9:1 de los plastificantes glicerol y polietilenglicol (PEG 400) era la más indicada. Las superficies rugosas de las películas compuestas de alginato de sodio disminuyeron su heterogeneidad con el cargado de aminoetoxivinilglicina (AVG). Para describir las cinéticas de liberación de aminoetoxivinilglicina, los valores obtenidos se ajustaron a los modelos cinéticos de Higuchi y Korsmeyer-Peppas; los cuales describieron mejor los procesos de liberación a 10°C y 25°C; respectivamente.

Palabras clave: Alginato de sodio, *Macrocystis pyrifera*, *Lessonia trabeculata*, Aminoetoxivinilglicina.

ABSTRACT

Every year anthropogenic activities generate millions of solid wastes which end up accumulating and damaging ecosystems. To mitigate this type of pollution, alternatives are sought to replace plastic materials and generate less environmental impact; among these alternatives are biodegradable films. Biodegradable films can be made from polysaccharides, such as pectin, starch, chitosan, sodium alginate, and others. Sodium alginate is a polysaccharide present in marine algae, which is made up of units of β -D-Manuronic acid (M) and α -L-Guluronic acid (G), which differ in their proportion depending on the environmental conditions of growth and age of collection of the algae. The goal of this research was to extract sodium alginate from the leaves of the brown algae *Macrocystis pyrifera* and *Lessonia trabeculata* to prepare composite films of sodium alginate/ κ -carrageenan/ ι -carrageenan loaded with aminoethoxyvinylglycine and to study their release kinetics. Sodium alginate extracted from *Macrocystis pyrifera* (NaAlgM) presented an extraction yield of 15.28%, a molecular weight of 65.19 kDa, a crystallinity index of 20.19%, and M/G ratio of 1.0; in comparison with the sodium alginate extracted from *Lessonia trabeculata* (NaAlgL) which presented an extraction yield of 22.24%, a molecular weight of 67.91 kDa, crystallinity index of 17.31% and M/G ratio of 0.86. From the results of opacity, water content, TGA, DSC, FTIR, and SEM, it was determined that the 9:1 ratio of the plasticizers glycerol and polyethylene glycol (PEG 400) was the most suitable. The rough surfaces of the films composed of sodium alginate decreased their heterogeneity with the loaded of aminoethoxyvinylglycine (AVG). To describe the release kinetics of aminoethoxyvinylglycine, the values obtained were fitted to the Higuchi and Korsmeyer-Peppas kinetic models, which best described the release processes at 10°C and 25°C, respectively.

Keywords: Sodium Alginate, *Macrocystis pyrifera*, *Lessonia trabeculata*, Aminoethoxyvinylglycine.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Planteamiento y formulación del problema.

Cada año muchos productos hortofrutícolas no logran cumplir las condiciones óptimas de exportación debido a la hormona etileno. Esta hormona inicia la maduración, provoca el ablandamiento y la degradación de la clorofila lo que conlleva al deterioro de los productos frescos. Esto perjudica la calidad del producto, los minerales esenciales y la viabilidad comercial [1] ocasionando enormes pérdidas económicas al sector agroindustrial. Actualmente, existen diferentes alternativas para prolongar la vida útil del alimento; entre los más empleados se mencionan los inhibidores de etileno (aminoetoxivinilglicina y 1-metilciclopropeno) [2] y las películas y recubrimientos comestibles [3]. Los inhibidores de etileno pueden ser aplicados durante las etapas de pre y postcosecha para contrarrestar los efectos ocasionados por esta hormona. Las películas comestibles son materiales biodegradables, no tóxicos y pueden almacenar diversos compuestos. Estos materiales están elaborados a partir de polisacáridos como pectina, almidón, quitosano, alginato de sodio, carragenanos, entre otros; y la combinación de dos o más polisacáridos. Por lo tanto ¿La formulación de películas compuestas de alginato de sodio permitirá el cargado y la mayor cantidad de liberación de un inhibidor de etileno de sus matrices poliméricas?

1.2. Estado del arte.

El Perú está ubicado en la parte centro occidental de América del Sur entre los paralelos 0°01'48" y 18°21'03" de latitud sur y con los meridianos 68°39'27" y 81°19'05" de latitud oeste. Posee una extensión territorial total de 1 285 215.60 Km² y es considerado un país megadiverso en flora y fauna debido a sus características geomorfológicas y climáticas. Estas características permiten que exista un total de 39 ecosistemas dentro del territorio nacional (12 para la región de selva, 4 para la región de Yunga, 12 para la región andina, 9 para la región costera y 2 para los ecosistemas acuáticos) [4,5].

En el país, la agricultura es la segunda actividad económica con mayor rentabilidad después de la minería [6]. La contribución de la agricultura al producto bruto interno (PBI) se debe a que el país exporta 629 productos agrícolas a más de 142 países, de los cuales los principales importadores son China, Estados Unidos, Suiza y Corea del Sur. El Perú es el mayor

exportador de espárragos frescos (41.8 % del mercado global) y el tercer mayor exportador de paltas a nivel mundial [7].

Actualmente se estima que las pérdidas postcosecha de los productos hortofrutícolas (hortalizas y frutas) sobrepasan el 20% [8] debido a la acción de organismos vivos (mohos, bacterias, insectos, entre otros), la acción fisicoquímica del entorno (temperatura, humedad relativa, oxígeno, radiaciones, entre otros) y la actividad biológica del propio alimento (maduración) [9]. Para evitar pérdidas postcosecha y prolongar la vida útil de los alimentos se emplean conservantes químicos (benzoatos, nitritos, nitratos, anhídrido sulfuroso (SO₂), entre otros). Sin embargo, producen intoxicaciones, cáncer y otras enfermedades degenerativas [10].

Por tal motivo, las investigaciones actuales se centran en el desarrollo de recubrimientos y películas comestibles [11]. Estos materiales crean una atmósfera modificada proporcionando una barrera semipermeable a los gases implicados en el proceso respiratorio [12] y permiten la liberación de agentes antimicrobianos, conservantes, inhibidores de etileno y antioxidantes [13] que retardan la maduración y evitan el crecimiento microbiano en el alimento [14].

La formulación de películas comestibles requiere al menos de un componente polimérico, el cual puede ser un lípido (ceras, ácidos grasos, acilglicerol), proteína (caseínas, proteína de suero, zeínas), polisacárido (celulosa, almidón, alginato, carragenano, gomas) o sus mezclas, además se adiciona aditivos (plastificantes y tensioactivos) para modificar los enlaces intermoleculares entre las matrices poliméricas, e incluso compuestos bioactivos con capacidad fungicida, herbicida y antioxidante [15,16] con la finalidad de proteger a los alimentos del daño producido por microorganismos causantes de una apariencia antiestética [17].

El alginato es un polisacárido extraído de algas pardas que fue identificado por primera vez en 1883 por el químico inglés E.C.C. Stanford. Por su propiedad gelificante se emplea en la elaboración de películas y recubrimientos comestibles. Las películas de alginato de sodio puro tienen alta transparencia y propiedades mecánicas relativamente buenas, pero una actividad antimicrobiana relativamente baja lo que limita su aplicación en el envasado de

alimentos; por tal motivo, se realizan modificaciones y/o adiciones para mejorar sus propiedades fisicoquímicas [18-20].

Por ejemplo, los recubrimientos a base de alginato de sodio, cargados con extracto de soya (3%), redujeron la pérdida de humedad en fresas a 4.86 % en un ensayo con clima controlado (4 ± 1 °C, 85% humedad relativa) [21]; y al estar cargado con extracto acuoso de *Aloe vera* (5 % V V⁻¹) y glicerol, mejoraron la calidad de los tomates retardando el proceso de maduración y minimizando las pérdidas de peso [22]. Los recubrimientos compuestos de alginato de sodio (2 % W V⁻¹), pectina (2 % W V⁻¹) y gelán (0.5 % W V⁻¹), cargados con N-acetilcisteína (0.75 % W V⁻¹) y glutatión (0.75 % W V⁻¹), aumentaron la resistencia al vapor de agua y redujeron la producción de etileno en peras recién cortadas, evitando que se oscurecieran sin afectar la firmeza de los gajos de fruta en un ensayo de 14 días y a 4 °C [23].

Por otro lado, las películas de alginato de sodio cargadas con extracto de canela (0.3 y 0.9 % V V⁻¹) inhibieron el crecimiento de *Aspergillus carbonarius* y la producción de ocratoxina A en rodajas de manzanas y peras a condiciones aeróbicas con temperaturas de 15, 20 y 25 °C [24]. Cuando las películas de alginato fueron cargadas con citral (1.5 g L⁻¹) y eugenol (1.0 g L⁻¹) mejoraron los atributos sensoriales y nutricionales en fresas [25], pero al ser cargadas con carvacrol fueron efectivas contra la *Escherichia coli* y *Botrytis cinérea* [26], y al estar cargadas con extracto hidroalcohólico de *Macrocystis pyrifera* (3 y 6 % W V⁻¹) y plastificadas con glicerol y polietilenglicol en relación 9:1 (W W⁻¹) redujeron el pardeamiento en mitades de palta Hass a 8 °C con una humedad relativa entre 50-60 % [27].

Todo lo indicado corrobora el enfoque actual en la presente investigación, la cual se centra en la extracción de alginato de sodio para el desarrollo de películas compuestas debido que pueden ser empleadas en la administración y liberación de fármacos.

1.3. Justificación.

El Ministerio de Desarrollo Agrario y Riego (MIDAGRI) ha proyectado que las exportaciones agrarias peruanas podrían superar los US\$ 12,000 millones para el año 2025. Esto se debe a que las agroexportaciones han experimentado un crecimiento promedio anual del 12.5 %, lo que permitió que al cierre del año 2022 las exportaciones sumen ventas récord

por US\$ 10,421 millones cuyo monto no solo incluyó los productos agrícolas, sino también productos pecuarios, maderables y derivados [28].

Los productos de mayor demanda en el mundo son los arándanos rojos, uvas, paltas, mangos, fresas, cítricos y plátanos; siendo los países de Estados Unidos, Países Bajos, China, Inglaterra, España, Hong Kong, Canadá, Corea del Sur, México y Chile los que concentran el 89.7 % del total del valor exportado de frutas peruanas [29].

Una limitante al crecimiento de la agro-exportación de productos hortofrutícolas se debe al tiempo de vida útil, el cual está relacionado al tiempo de maduración generado por la presencia de etileno. Esta hormona produce senescencia en los tejidos malogrando la calidad del alimento, por lo que muchos agricultores optan por aplicar inhibidores de etileno durante las etapas de precosecha para reducir la caída de los frutos y controlar su madurez, y postcosecha para prolongar la vida útil del alimento [30].

Por otro lado, las preocupaciones ambientales generadas por el vertimiento y acumulación de residuos sólidos han promovido el desarrollo de alternativas para reemplazar el uso de plásticos empleados como materiales de envasado; estos materiales son las películas y recubrimientos comestibles. Estos nuevos materiales son biodegradables y sostenibles; sin embargo, para mejorar sus propiedades (flexibilidad, barrera contra gases) pueden contener aditivos (plastificantes) y compuestos bioactivos (antioxidantes y agentes antimicrobianos) en su formulación que les permitan mejorar su aplicación sobre los alimentos [31].

Por lo tanto, esta investigación está centrada en la extracción de alginato de sodio para elaborar películas compuestas de alginato de sodio/ κ -carragenano/ ι -carragenano, plastificadas con una mezcla de glicerol/PEG-400 y cargadas con un inhibidor de etileno (aminoetoxivinilglicina), aportando en la investigación de nuevos materiales a base de polisacáridos.

1.4. Hipótesis.

“Las películas compuestas elaboradas a partir de alginato de sodio extraído de las especies *Macrocystis pyrifera* y *Lessonia trabeculata* serán cargadas con aminoetoxivinilglicina en sus matrices poliméricas”.

1.5. Objetivos.

1.5.1. Objetivo general.

Extraer alginato de sodio de algas pardas recolectadas de la costa peruana y preparar películas compuestas cargadas con un inhibidor de etileno.

1.5.2. Objetivos específicos.

- Extraer alginato de sodio de las algas pardas *Macrocystis pyrifera* y *Lessonia trabeculata* recolectadas de la Playa Caballerizas, Distrito de Marcona, Provincia de Nazca - Departamento de Ica.
- Caracterizar las muestras de alginato de sodio mediante Viscosimetría capilar, SEC-MALS, TGA, FTIR, DRX, ¹H-RMN y ¹³C-RMN.
- Determinar la relación óptima de glicerol y polietilenglicol (PEG 400) empleados como plastificantes para la elaboración de películas de alginato de sodio.
- Evaluar los cambios químicos producidos por la adición de k-carragenano y i-carragenano en la elaboración de películas compuestas a base de alginato de sodio.
- Preparar y caracterizar las películas compuestas de alginato de sodio/k-carragenano/i-carragenano, plastificadas con glicerol/PEG 400 y cargadas con aminoetoxivinilglicina mediante TGA, DSC, DRX, FTIR y SEM.
- Estudiar la cinética de liberación del aminoetoxivinilglicina a 10°C y 25°C.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Algas marinas.

Las algas marinas son organismos simples capaces de aprovechar la luz solar para convertir el dióxido de carbono en azúcares y oxígeno durante el proceso de fotosíntesis. Estas especies colonizan los hábitats acuáticos y son utilizadas normalmente en medicina, dietas humanas, alimentos para animales y como fertilizantes para mejorar el suelo agrícola [32]. Las algas marinas se clasifican según su color en algas rojas (filo Rhodophyta), algas verdes (filo Chlorophyta) y algas pardas (filo Ochrophyta). Además, son una fuente rica de polisacáridos (alginato, fucoidano, agar, carragenano y agarosa) y compuestos polifenólicos (florotaninos, bromofenoles, flavonoides, terpenoides fenólicos y aminoácidos similares a las micosporinas) [33-35].

En el Perú se encuentra un total de 260 especies de algas, de las cuales el filo Rhodophyta posee 185 especies, el filo Chlorophyta 41 especies y el filo Ochrophyta 34 especies [36]; Sin embargo, a pesar de ser una prioridad de investigación, en el país no se han realizado estimaciones de almacenamiento de carbono en comunidades de macroalgas y solo se ha enfocado en su recolección. Por ejemplo, en San Juan de Marcona, la actividad de recolección de algas representa el segundo ingreso más importante para la comunidad de pescadores de Marcona; esta actividad se centra en la recolección de las especies *Macrocystis pyrifera* y *Lessonia trabeculata*, las cuales son empleadas en las industrias cosméticas, alimentaria y farmacéutica [37].

2.1.1. *Macrocystis pyrifera*.

Alga parda perteneciente al género *Macrocystis* conocida como “sargazo”, “bolitas” y “macro” [38] que contiene alrededor de 60 % de carbohidratos, 10 % de proteínas y 1,50 % de contenido de lípidos [39]. Esta macroalga se localiza a lo largo de las costas de Sudáfrica, Australia, Nueva Zelanda, México, EE.UU. (incluyendo Alaska), Perú, Chile, Argentina y las islas subantárticas [40]. Alcanza los 30 m de largo [41] y crea bosques los cuales son un hábitat clave para las especies marinas; sin embargo, su cosecha es aprovechada para la extracción de alginato, alimento de abulón (molusco gasterópodo), aditivo para la producción de fertilizantes líquidos, entre otros [42].

2.1.2. *Lessonia trabeculata*.

Alga parda perteneciente al género *Lessonia* que habita desde Ica - Perú hasta Puerto Montt – Chile. Es conocida por los pescadores como “palo” y “aracanto palo” y forma bosques submareales sobre sustratos rocosos en áreas expuestas y semi-expuestas al oleaje distribuyéndose desde 0 hasta 25 m de profundidad. Son algas grandes erguidas en forma de arbusto de hasta 2.5 m de largo que se adhieren al sustrato a través de un disco macizo formado por hapterios unidos que alcanzan hasta 20 cm de alto [38].

2.2. Recubrimientos y películas comestibles.

Los materiales de envasado de alimentos convencionales generan grandes cantidades de residuos sólidos impactando al medioambiente. Por tal motivo, se desarrollan materiales de empaque biodegradables a partir de fuentes vegetales y animales, como proteínas, polisacáridos y derivados [43].

Las funciones de los biopolímeros empleados en los tratamientos de postcosecha, que incluyen películas (material preformado obtenido por moldeo) y recubrimientos (material que se forma sobre la superficie del alimento) [44], son aislar los productos alimenticios del ambiente circundante disminuyendo o inhibiendo el contacto con los factores de deterioro (microorganismos, oxígeno, temperatura y/o humedad) y reemplazar el uso de materiales de envasado convencionales no biodegradables [45,46].

Las películas pueden ser preparadas empleando un polímero natural (polisacárido) con rellenos multidisciplinarios como plastificantes, nanopartículas, aceites esenciales, extractos de plantas, nutrientes, antioxidantes y compuestos antimicrobianos, con la finalidad de mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, de barrera y antimicrobianas [47]. Estos materiales son clasificados como hidrofóbicos cuando son empleados para el revestimiento de frutas con alta tasa de transpiración e hidrofílicos cuando mantienen un aspecto hidratado y una superficie brillante por más tiempo [48].

2.2.1. Plastificantes.

Los plastificantes son moléculas o cadenas de bajo peso molecular que disminuyen las interacciones moleculares (enlaces de hidrógeno) y la estructura cristalina de los polímeros, actuando como espaciadores; lo que facilita la movilidad de las matrices

poliméricas, minimizando la temperatura de transición vítrea y mejorando la flexibilidad y rigidez de los materiales [49-51].

En la ciencia de los polímeros, los plastificantes se definen como interno y externo. Un plastificante externo es una sustancia de baja volatilidad que interactúa con la matriz polimérica sin formar enlaces covalentes; por lo tanto, se puede eliminar mediante evaporación, migración o extracción. Por otro lado, los plastificantes internos son estructuras que copolimerizan con el polímero reduciendo la temperatura de transición vítrea (T_g) [52]. Los plastificantes internos son menos empleados debido a que ofrecen menor libertad en comparación con los plastificantes externos, los cuales ofrecen mayor flexibilidad en el material, dado que se agrega después del proceso de polimerización [53].

La compatibilidad entre un polímero y un plastificante se caracteriza por presentar una alta miscibilidad lo que genera un recubrimiento estable y homogéneo mientras que la incompatibilidad influye no solo en las propiedades mecánicas sino también en la liberación del fármaco cargado en la matriz polimérica [54].

Cuando se añade un plastificante a una dispersión acuosa de polímero primero se disuelve y/o dispersa dentro de la fase acuosa exterior (dependiendo de su solubilidad en agua y la cantidad añadida) y posteriormente se difunde entre las matrices polimérica. Sin embargo, cuando se presenta una mezcla de polímeros y el plastificante tiene diferentes afinidades a estas macromoléculas, su distribución dentro de las dispersiones de recubrimiento y las películas puede no ser homogénea [55].

Los compuestos hidrofílicos como los polioles (glicerol, sorbitol y polietilenglicol) se usan comúnmente como plastificantes en la formación de películas hidrofílicas. El polietilenglicol – PEG 400 (Fig. 1a), presenta mayor efecto sobre la permeabilidad al oxígeno y permite obtener películas más elásticas y fuertes a comparación de las películas con glicerol (Fig. 1b), el cual mejora la extensibilidad de la película, pero reduce la elasticidad y las propiedades de barrera contra el vapor de agua [56,57].

2.2.1.3. Teoría mecánica.

Esta teoría presume que los plastificantes quedan atraídos por las cadenas poliméricas mediante fuerzas de diferente magnitud, pero no se enlazan permanentemente, por lo cual una molécula de plastificante solo puede ser sustituida por otra molécula de plastificante [58].

2.2.1.4. Teoría del volumen libre.

La Teoría del volumen libre de Sears y Darby propone que entre las moléculas de un polímero existe un volumen libre el cual permite la libertad de movimiento. A mayor volumen libre, mayor movimiento de las moléculas y por ende mayor flexibilidad y menor Tg. El incremento del volumen libre se consigue con el aumento de los grupos terminales, ramificaciones, incremento de la temperatura y/o adición de un plastificante (Fig. 2) [61].

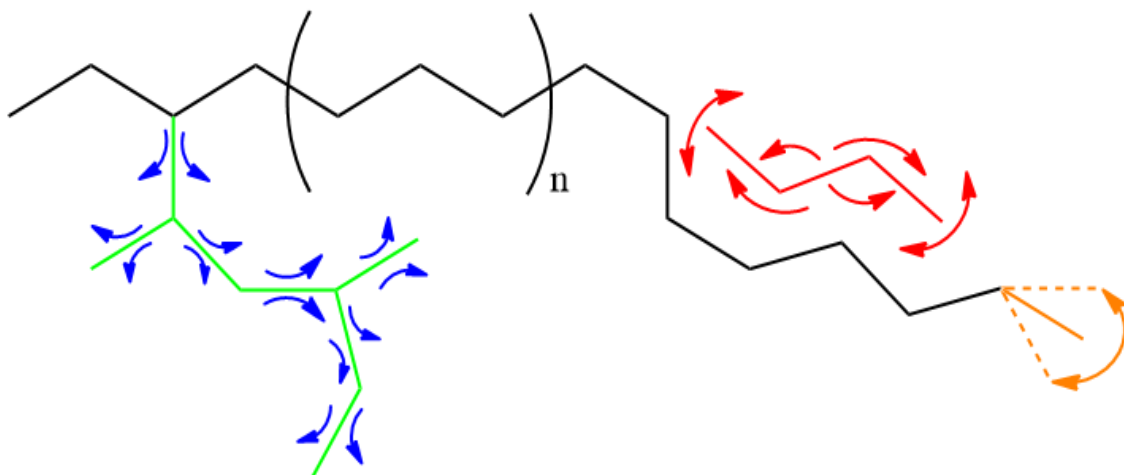


Figura 2. Efecto sobre el volumen libre en relación al aumento de grupos terminales (color naranja), ramificaciones (color verde) y adición de plastificantes (color rojo). (Realizado con el software ChemBioDraw 12.0).

2.2.1.5. Modelo de Moorshead.

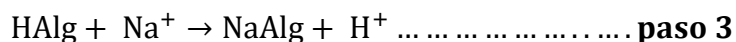
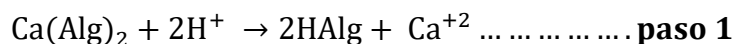
El modelo de Moorshead considera que la función del plastificante es penetrar en el interior de la masa del polímero para separar las cadenas poliméricas y así reducir las fuerzas de atracción. Por lo que, la fuerza cohesiva que atrae las moléculas disueltas debe poseer el mismo orden de la que atrae las moléculas del polímero, generando así una mezcla adecuada entre el polímero y el plastificante [62].

2.3. Polisacáridos.

Los polisacáridos están conformados por monosacáridos unidos por enlaces glicosídicos [63]. Son los compuestos orgánicos más abundantes y constituyen aproximadamente la mitad del carbono orgánico en la tierra. Dependiendo de su composición, pueden ser homopolisacáridos (un solo tipo de monosacárido) o heteropolisacáridos (contiene dos o más tipos de monosacáridos) [64]. En ambos tipos de polisacáridos, el monosacárido se puede enlazar de manera lineal o se puede ramificar en formaciones complejas [65].

2.3.1. Alginato.

El alginato representa el 40 % del peso seco aproximado de las algas marinas y es el componente estructural de la pared celular cuya función es dar rigidez, elasticidad, flexibilidad y capacidad de enlazar agua [66]. En su estado natural contiene una mezcla de sales de cationes (Ca^{+2} , Mg^{+2} y Na^{+1}) los cuales, durante el proceso de extracción con tratamiento ácido, convierte la sal de alginato en ácido algínico (**ver paso 1**); luego mediante un tratamiento alcalino con una solución de Na_2CO_3 permite extraer alginato de sodio (**ver paso 2**), y después de procesos de intercambio iónico y neutralización ácido-base (**ver paso 3**) permite su purificación [67], según las siguientes reacciones:



El alginato es un polisacárido conformado por unidades del ácido β -D-Manurónico y el ácido α -L-Gulurónico (Fig. 3), los cuales están unidos mediante enlaces glucosídicos (1-4) y pueden estar agrupados en tres tipos de segmentos: D-Manurónico (M), L-Gulurónico (G) y un tercer segmento que contiene ambos ácidos alternados (MM, GG, MG). Sin embargo, estudios de resonancia magnética nuclear demuestran un cuarto segmento (GGG, MGG, MGM) [68].

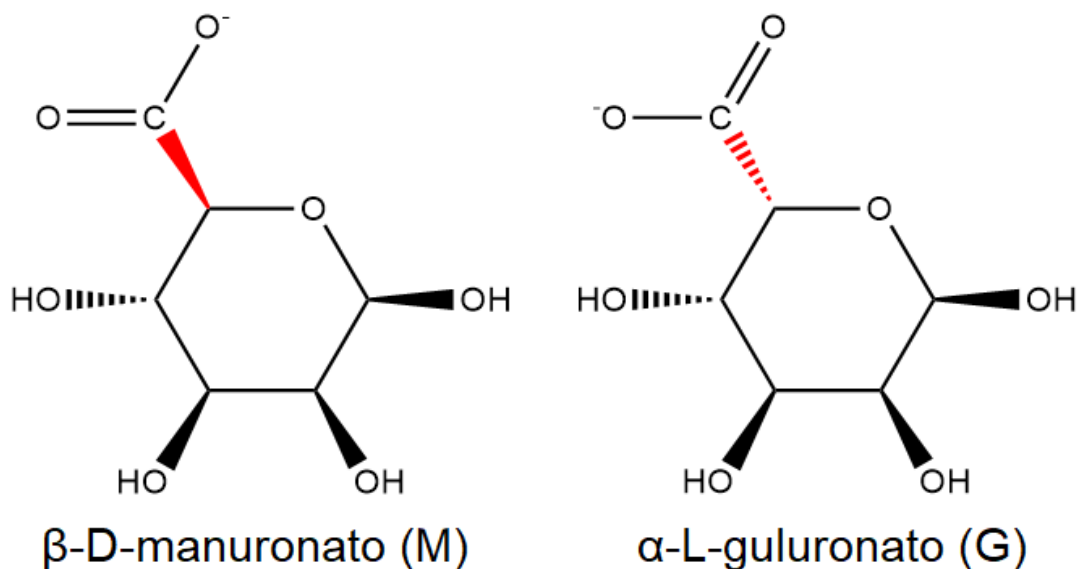


Figura 3. Monómeros constituyentes del alginato. (Realizado con el software ChemBioDraw 12.0).

El porcentaje de estos bloques depende del origen del alginato y la edad del tejido del alga. En algas jóvenes del género *Macrocystis* se obtienen alginatos ricos en segmento D-Manurónico y en algas senescentes este ácido se transforma en su epímero, el ácido gulurónico, debido a la enzima C5-epimerasa. En algas del género *Laminaria* se obtienen alginatos con estructuras secundarias que varían según la cantidad de bloques de guluronato presentes [69,70].

2.3.1.1. Propiedades fisicoquímicas.

2.3.1.1.1. Viscosidad.

La viscosidad de las soluciones de alginato depende de la longitud de la cadena polimérica (a mayor longitud de la cadena, mayor viscosidad) y la hidratación del ácido algínico a pH bajo (formación de geles de alta viscosidad) [66]. Una baja concentración de Ca^{+2} aumenta la viscosidad; sin embargo, en presencia de agitación este valor disminuye debido que son sensibles al cizallamiento a diferencia de las soluciones que no contienen Ca^{+2} [71].

2.3.1.1.2. Gelificación.

Los alginatos tienen afinidad por los cationes multivalentes, debido al efecto quelato de los bloques gulurónicos del polímero, formando geles (entrecruzamiento iónico) los

cuales son resistentes a la temperatura (no se descomponen ni pierden su forma). Otros métodos de gelificación son mediante el entrecruzamiento químico, la reducción del pH para formar geles de ácido algínico y la interacción electrostática con polielectrolitos [67].

La distribución de los monómeros en la cadena polimérica, la carga y el volumen de los grupos carboxílicos, confieren características de flexibilidad o rigidez dependiendo del contenido de gulurónico al gel formado. Así mismo, un mayor número de bloques “G” producen un gel duro y frágil mientras que una mayor proporción de bloques “M” generan un gel suave y elástico [66].

2.3.1.2. Aplicaciones.

El alginato se utiliza para dar consistencia y un aspecto adecuado a productos lácteos y productos enlatados asegurando la textura suave y el descongelamiento uniforme. Permite estabilizar la espuma de la cerveza y es espesante de la tinta utilizada en impresiones textiles. En el campo de la medicina se utiliza en la elaboración de vendas para heridas, para tratamiento de úlceras gástricas y en la elaboración de material dental; Así mismo, se emplea en la elaboración de películas y empaques sostenibles [68,72].

2.3.2. Carragenano.

Las algas rojas contienen polisacáridos complejos denominados ficocoloides (carragenanos) cuyas propiedades dependen en gran medida de los cationes a los que se asocian [73]. Los carragenanos están formados por un esqueleto lineal de unidades repetidas de D-galactosa y 3,6-anhidro-D-galactosa (3,6-AG) unidas a través de enlaces glucosídicos alternados de α -(1-3) y β -(1-4) [74,75]. Son solubles en agua e insolubles en solventes orgánicos y contienen 20% o más de éster sulfato [76,77].

El número y posición de los grupos éster sulfato y el contenido de 3,6-AG permiten clasificar al carragenano en λ (lambda), κ (kappa), ι (iota), ν (nu), μ (mu), θ (theta) y ξ (xi) (Fig. 4). El kappa carragenano (κ -carragenano) presenta un éster sulfato en el O-4 del β -D-galactopiranososa, contiene de 25-30% de éster sulfato y de 28-35% de 3,6-AG; mientras que el iota carragenano (ι -carragenano) presenta un residuo adicional de grupo éster sulfato en el O-2 del α -D-galactopiranososa y contiene de 28-35% de éster sulfato y de 25-30% de 3,6-AG [78-80].

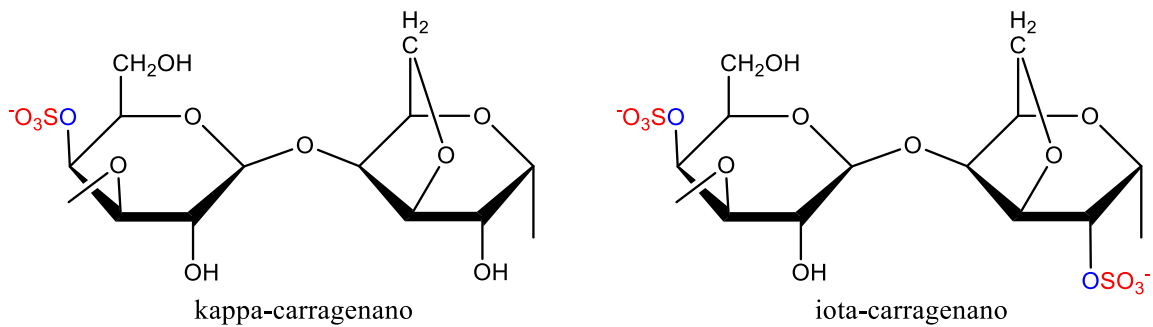


Figura 4. Estructura del κ -carragenano y ι -carragenano. (Realizado con el software ChemBioDraw 12.0).

La característica comercial más importante del carragenano es su capacidad para formar geles; el κ -carragenano y el ι -carragenano forman geles térmicamente reversibles al calentar y enfriar las soluciones acuosas [81]. Sin embargo, el ordenamiento de sus redes poliméricas presenta diferencias significativas.

El κ -carragenano forma geles fuertes y rígidos en presencia de sales de potasio, pero produce geles débiles cuando se usan sales de calcio en el proceso de gelificación, a comparación del ι -carragenano el cual forma geles elásticos [82]. En el ι -carragenano, los iones Ca^{+2} forman puentes intramoleculares entre los grupos éster sulfato del anhidro-D-galactosa y residuos de D-galactosa adyacentes. Sin embargo, en el κ -carragenano los iones K^{+} forman enlaces iónicos con el grupo éster sulfato del D-galactosa y el oxígeno del puente anhidro del residuo de galactosa; lo que reduce su eficacia para controlar la flexibilidad de las unidades disacáridas del carragenano [83].

2.4. Vida útil de los alimentos.

Anualmente, se desperdician 1300 millones de toneladas de alimentos aumentando la emisión de gases de efecto invernadero y el desperdicio de agua empleado durante su cultivo. A nivel mundial se estima que los porcentajes de pérdida de alimentos en las etapas de producción, postcosecha y consumo son de 24 y 35 % respectivamente [84].

La calidad de los alimentos se define como la combinación de varios atributos físicos y químicos (aspecto, textura, sabor y valor nutricional) que tienen un impacto crucial en la determinación del grado de aceptabilidad del consumidor [85]. Por otro lado, la vida útil de un alimento se define como el tiempo óptimo de consumo antes de presentar pérdidas en sus propiedades sensoriales y fisicoquímicas [86].

2.4.1. Biosíntesis del etileno.

El etileno es la hormona vegetal responsable de regular los procesos de maduración y senescencia de los productos agrícolas a nivel molecular, bioquímico y fisiológico; generando con ello la pérdida del valor nutricional y comercial de dichos productos. El etileno se sintetiza a partir del aminoácido metionina en el ciclo de Yang (Fig. 5); durante este proceso, la metionina catalizada por la enzima SAM sintetasa se convierte a S-adenosil-L-metionina (SAM), el SAM permite la obtención del ácido-1-aminociclopropano-1-carboxílico (ACC) utilizando la enzima ACC sintetasa (ACS) y por último se obtiene etileno a partir del ACC catalizado por la ACC oxidasa (ACO) [87].

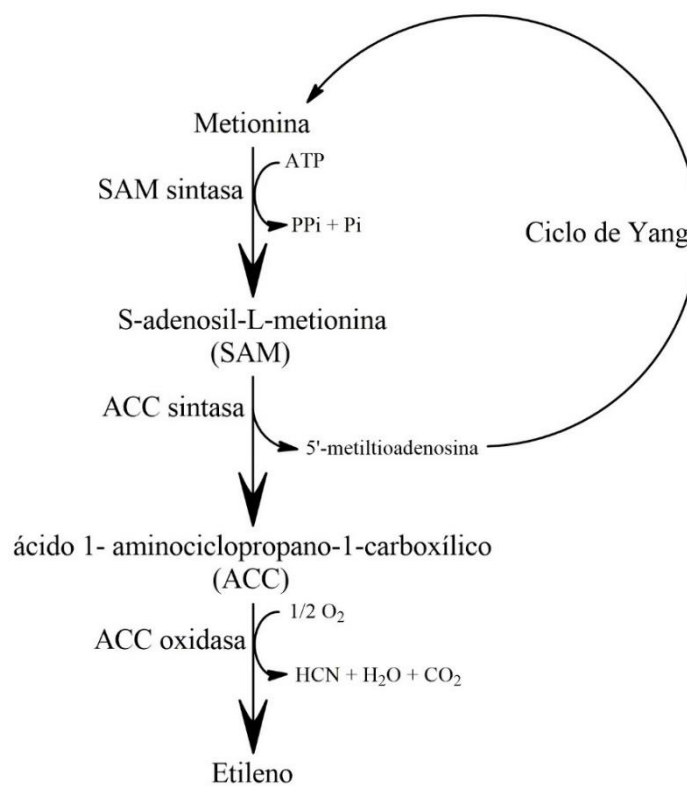


Figura 5. Biosíntesis de etileno. (Realizado con el software ChemBioDraw 12.0).

2.4.2. Retardadores de etileno.

En la actualidad existen inhibidores que contrarrestan los efectos del etileno durante la postcosecha de frutas, estos se clasifican en inhibidores de la síntesis (ácido aminooxiacético (AOA) y aminoetoxi-vinil-glicina (AVG)); inhibidores de la acción (1-metil-ciclopropeno (1-MCP) y sales de plata (nitrato y tiosulfato de plata)) y oxidantes (permanganato de potasio) [87-90].

2.4.2.1. Aminoetoxivinilglicina – AVG.

La aminoetoxivinilglicina - AVG (clorhidrato de ácido (S)-trans-2-amino-4-(2-aminoetoxi)-3-butenoico) (Fig. 6) es un compuesto que inhibe la biosíntesis de etileno debido a que bloquea la acción de la enzima ACC sintasa [87,91]. Comercialmente está disponible como ReTain, y se utiliza durante las etapas de pre- y postcosecha en los Estados Unidos (EE. UU); sin embargo, no está registrado en la Unión Europea (UE) debido a problemas de toxicidad [92,93].

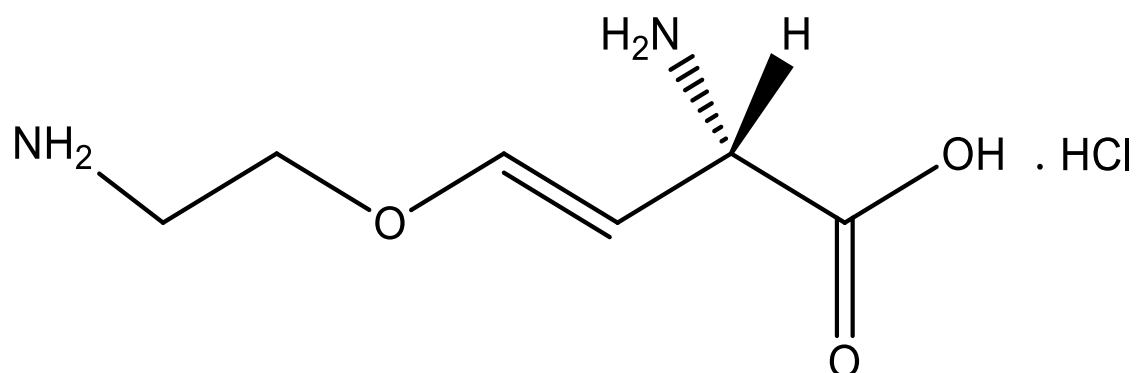


Figura 6. Estructura de la aminoetoxivinilglicina. (Realizado con el software ChemBioDraw 12.0).

La AVG se ha utilizado para estudiar la participación de la síntesis de etileno en la brotación, partición de materia seca en arroz, maduración de frutos, patogénesis fúngica, nodulación en leguminosas y respuestas al estrés por frío. Sin embargo, las concentraciones efectivas de AVG en tejido son difíciles de determinar debido a que los métodos de aplicación incluyen pulverizaciones foliares (124 g ha^{-1}), empapamiento del suelo ($5 - 20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) y pulverizaciones o inmersiones de tejido extirpado (1 g L^{-1}) [94].

2.5. Técnicas de caracterización.

2.5.1. Peso molecular.

El grado de polimerización de un polímero se define como el número de unidades repetitivas que conforman su cadena molecular. Un criterio para determinar el tamaño de la cadena molecular es mediante el valor del peso molecular. Existen diferentes técnicas para medir el peso molecular de los polímeros, estas técnicas pueden ser sensibles al número (\overline{M}_n), al peso (\overline{M}_w), al promedio (\overline{M}_z) o a la viscosidad de las moléculas en solución (\overline{M}_v) [95].

El peso molecular en número (\overline{M}_n) se define como el número de moléculas de polímero con un peso molecular específico presentes en una solución muestra. Es determinado por métodos experimentales que miden las propiedades coligativas de la muestra. Para determinar el peso molecular promedio en peso (\overline{M}_w) se utiliza la técnica de dispersión de luz. El peso molecular promedio (\overline{M}_z) se obtiene mediante experimentos de sedimentación o ultracentrifugación y el peso molecular viscosimétrico (\overline{M}_v) mediante mediciones de viscosidad [96], la tabla 1 detalla las fórmulas empleadas para determinar los diferentes valores de peso molecular.

Tabla 1. Fórmulas para determinar los valores de peso molecular.

\overline{M}_n	\overline{M}_w	\overline{M}_z	\overline{M}_v
$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$	$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n M_i W_i}{\sum_{i=1}^n W_i} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n N_i M_i}$	$M_z = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^3}{\sum_{i=1}^n N_i M_i^2}$	$M_v = \left[\frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_{i=1}^n N_i M_i} \right]^{1/\alpha}$
N_i = número de moles de la especie i. M_i = peso molecular de la especie i. W_i = peso de las especies i. α = constante de Mark-Houwink.			

El índice de polidispersidad ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$) es la medida de amplitud de la distribución del peso molecular de un polímero; por lo tanto, a mayor índice de polidispersidad – mayor amplitud en la distribución del peso molecular. Sin embargo, si este polímero posee todas las longitudes de las cadenas iguales, el índice de polidispersidad es 1 [97].

2.5.1.1. Viscosidad intrínseca.

La viscosidad de un sistema depende de la estructura química del polímero, de sus interacciones con el solvente y del peso molecular. Un polímero disperso en un solvente adquiere un volumen hidrodinámico por lo cual su viscosidad aumenta. Por otro lado, las características reológicas de un polielectrolito no solo dependen del peso molecular sino también de la distribución de la carga iónica en la cadena polimérica [98]. El valor de viscosidad de una solución polimérica se puede expresar de las siguientes maneras:

- Viscosidad relativa $[\eta]_{REL} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$ (1)

- Viscosidad específica $[\eta]_{SP} = [\eta]_{REL} - 1$ (2)

- Viscosidad reducida $[\eta]_{RED} = \frac{[\eta]_{SP}}{C}$ (3)

- Viscosidad inherente $[\eta]_{INH} = \frac{\ln([\eta]_{REL})}{C}$ (4)

- Viscosidad intrínseca $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} [\eta]_{RED}$ (5)

La viscosidad intrínseca (η) es una medida del volumen hidrodinámico que ocupan los polímeros en solución; y por tanto, un reflejo de su tamaño. El valor de $[\eta]$ se obtiene al extrapolar $[\eta]_{RED}$ a concentración C cero mediante diferentes aproximaciones: Huggins, Kraemer, Martin, Schulz – Blaschke y Solomon – Ciuta [99]. El peso molecular de los polímeros está relacionado con la viscosidad intrínseca o índice de viscosidad límite a través de la ecuación Mark-Houwink [100].

$$[\eta] = K M_w^\alpha \quad (6)$$

Dónde: $[\eta]$: viscosidad intrínseca

M_w : Peso molecular

K y α : constantes

2.5.1.2. Técnicas cromatográficas.

La cromatografía es una técnica de separación de mezclas de múltiples componentes en componentes individuales obtenidos de sus diferentes velocidades de migración (empleando una fase móvil) a lo largo de la fase estacionaria [101]. La fase estacionaria se compone de una fase “sólida” o “una capa de un líquido absorbida sobre la superficie de un soporte líquido” mientras que la fase móvil está compuesta por un “líquido” o un “componente gaseoso”, su interacción permite la separación de moléculas entre sí [102].

La separación basada en la diferencia de tamaño se conoce como cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) o cromatografía de permeación en gel (GPC). El mecanismo funcional de esta técnica se remonta a 1955 cuando Lindqvist y Storgårds la emplearon para separar péptidos de aminoácidos. En este tipo de cromatografía, se utiliza un biofluido de partida como fase móvil y un polímero de filtración de gel poroso (dextranos reticulados (Sephadex), agarosa (Sephacrose), poliacrilamida (Biogel P) o alildextrano (Sephacryl))

como fase estacionaria, el cual permite la elución diferencial; por lo que se evidencia un mayor tiempo de retención en los analitos de menor tamaño en comparación con las partículas más grandes, las cuales eluyen primero. Generalmente esta técnica se usa para separar compuestos con grandes masas moleculares entre 2000 y 20000000 Da como proteínas, carbohidratos, tensioactivos y polímeros [103,104].

Una vez que las moléculas se separan, se pueden emplear varios métodos de detección para caracterizar la muestra; detectores de dispersión de luz de ángulo bajo (LALS), de dispersión de luz en ángulo recto (RALS), de dispersión de luz de múltiples ángulos (MALS), del índice de refracción (dRI), de longitud de onda variable (UVD), o de dispersión de luz evaporativa (ELSD) [105].

Un detector dRI determina la concentración en función del cambio en el índice de refracción de la solución debido a la presencia del analito, en cambio un detector MALS mide la proporción de luz dispersada por un analito en múltiples ángulos en relación con el rayo láser incidente. La detección MALS se introdujo a mediados de la década de 1980, esta instrumentación conocida colectivamente como SEC-MALS, determina el M_w independientemente del tiempo de elución, ya que el M_w se puede calcular directamente a partir de la siguiente ecuación [106,107]:

$$M = \frac{R(0)}{Kc\left(\frac{dn}{dc}\right)^2} \quad (7)$$

Dónde: M: peso molecular del analito.

R(0): relación de Rayleigh reducida.

c: concentración en peso determinado por el detector UV o dRI.

dn/dc: incremento del índice de refracción del analito.

K: constante óptica.

2.5.2. Análisis termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico registra la pérdida de peso de una muestra a partir del incremento de temperatura bajo condiciones controladas de velocidad de calentamiento y con una atmósfera de reacción [108]. Las técnicas termoanalíticas más empleadas para el

análisis de polímeros son el análisis termogravimétrico (TGA), el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) [109].

El termograma TGA es una representación gráfica del cambio de masa de la muestra frente a la temperatura o el tiempo, representa la estabilidad térmica y oxidativa del material, la composición de múltiples componentes, la vida útil del producto, la cinética de descomposición y el contenido de humedad. La pérdida de masa en el termograma TGA por debajo de 150 °C representa el agua fisionada, compuestos volátiles de bajo peso molecular, disolventes y gases atrapados; entre 150 – 250 °C al agua quimisorbida y a compuestos de bajo peso molecular como aditivos y productos de descomposición volátiles, por encima de 250 °C los compuestos comienzan a descomponerse entre la temperatura de inicio y final, y por encima de la temperatura final el material restante incluye cenizas y metales inorgánicos no volátiles, los cuales en ambiente oxidante aumentan el estado de oxidación y pueden ganar masa [110].

Generalmente se utilizan tres modos de TGA: el TGA isotérmico en el cual la masa de la muestra se representa en función del tiempo a temperatura constante, el TGA cuasi isotérmico en el cual la muestra se calienta a una velocidad lineal mientras no se genere un cambio de masa; y el TGA dinámico o convencional donde la muestra se calienta o se enfría en un ambiente cuya temperatura varía de manera predeterminada, preferiblemente a la velocidad de calentamiento o enfriamiento lineal [111].

Otro tipo de representación de los resultados es la termogravimetría derivada (DTG), que es la primera derivada de la curva TGA. El DTG se utiliza para detectar efectos más sutiles o cuando se deben investigar los parámetros cinéticos. Dado que la señal de TGA se informa en mg o %, el DTG se representa como mg min^{-1} o $\% \text{ min}^{-1}$ [112].

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando es mantenida a una temperatura constante durante un tiempo determinado, o cuando es calentada - enfriada a velocidad constante en un intervalo de tiempo [113]. Durante el análisis DSC, la muestra se calienta utilizando un gradiente de temperatura controlado con una tasa de calentamiento definida. De ese modo, la diferencia de flujo de calor se mide

comparando la muestra con una referencia [114], obteniendo los datos en forma de entradas diferenciales de calor (dH/dt) en función de la temperatura [115].

El análisis DSC proporciona información cuantitativa y cualitativa sobre los cambios fisicoquímicos en los materiales. Por ejemplo, permite calcular la diferencia en el flujo de calor entre una muestra y una sustancia de referencia inerte cuando se varía la temperatura, mide la actividad endotérmica y exotérmica de la muestra, estudia la temperatura de transición vítrea, el grado de cristalinidad, reacciones de entrecruzamiento, transformación/estabilidad polimórfica, desnaturalización de proteínas, comportamiento de descomposición, puntos de ebullición y pureza de la muestra [116].

2.5.3. Difracción de rayos X – DRX.

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica empleada para el estudio de estructuras cristalinas y espaciado atómico presente en los materiales [117], y para medir sus propiedades estructurales tales como: tensión, tamaño de grano, orientación preferencial, entre otros [118].

Esta técnica permite determinar la cantidad de materia cristalina presente en una sustancia polimérica a partir del enfoque clásico el cual considera a los polímeros como una mezcla de estructuras cristalinas incrustadas en una matriz amorfa [119].

La mayoría de las mediciones en películas delgadas orgánicas se han centrado en la identificación química, el grado de cristalinidad, la macro-deformación y la textura del material [120]. El grado de cristalinidad de las películas depende de la habilidad de la cadena para formar cristales como también de la movilidad de las cadenas durante el proceso de cristalinización, por lo que las películas de mayor espesor requieren mayor tiempo de secado y con ello mayor grado de cristalinidad [121].

2.5.4. Espectroscopía en la región de infrarrojo – FTIR.

La espectroscopía infrarroja es una técnica de análisis para obtener información acerca de los procesos de absorción y emisión de las moléculas que se encuentran en la materia [122], sin importar su estado (sólido, líquido o gaseoso). En esta técnica el haz de luz infrarroja incide sobre la materia y provoca vibraciones en los átomos de la molécula,

las cuales son específicas a determinadas frecuencias de los enlaces químicos y dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y el acoplamiento vibracional [123].

En el espectrofotómetro de infrarrojo la muestra es iluminada con radiación infrarroja de intensidad I_0 ; y mediante un detector, se mide la intensidad de radiación transmitida por la muestra I en función de la frecuencia de dicha radiación. El registro obtenido se denomina espectro de infrarrojo y consiste en la representación de la transmitancia $T = I/I_0$ o absorbancia $A = \log I_0/I = -\log T$ en función de la frecuencia (cm^{-1}) [124].

El espectro infrarrojo consta de tres regiones; entre $12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ se ubica el infrarrojo cercano (NIR), de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ el infrarrojo medio (MIR) y de $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$ el infrarrojo lejano (FIR). La absorción molecular en la zona del espectro MIR produce la excitación de los modos vibracionales fundamentales y cambios en la energía rotacional; además, las intensidades de las bandas en el espectro IR son proporcionales a la concentración lo que permite ser empleado en los análisis cuantitativos [125].

2.5.5. Resonancia magnética nuclear – RMN.

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) constituye una técnica con amplio y reconocido espectro de aplicaciones en el campo del análisis estructural. Tuvo sus inicios a principios de la década de 1950 tras el descubrimiento en 1945 de la resonancia [126]; el cual es el cambio generado en el espín nuclear de un núcleo con un número atómico o un número de masa impar (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F y ^{31}P) al estar sometido a un campo magnético [127].

Cuando una muestra es irradiada por un impulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α (estado de mínima energía) son promovidos al estado de espín β (estado de mayor energía); al retornar a su estado inicial, emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra en una gráfica de frecuencias vs Intensidad, llamado espectro de RMN [128].

Para la determinación de la posición de la señal en el espectro se define el desplazamiento

químico (δ), el cual es una magnitud adimensional característica del núcleo considerado y su entorno; y es independiente de la frecuencia de medida y de la intensidad de campo magnético. Los desplazamientos químicos muestran la posición de los núcleos en el espectro y proporcionan información sobre el entorno químico de la muestra. Adicionalmente, el área que comprende cada señal (integral) es proporcional a la abundancia relativa de los núcleos que la producen, aportando información acerca de la concentración [129].

El uso del RMN en polímeros comenzó en la década de 1960 con el RMN de protones (^1H -RMN), una década después (1970) el interés aumentó con la aplicación del RMN de carbono (^{13}C -RMN) el cual permite detectar la tacticidad en homopolímeros, la regioregularidad y las secuencias en copolímero y terpolímeros y el cálculo de las relaciones de reactividad, así como la determinación de los mecanismos de reacción [111].

Aunque la mayoría de los ensayos de RMN son realizados sobre muestras en disolución (CDCl_3 , DMSO-d_6 , D_2O , CD_3CN , etc.); el RMN en estado sólido (RMNes) es una de las técnicas más poderosas para el estudio molecular y la dinámica en sólidos. En estado sólido el desplazamiento magnético que experimenta un espín nuclear varía con la orientación de la misma respecto al campo magnético externo aplicado, resultando una señal muy ancha producto de la distribución estadística de todas las posibles orientaciones en los cristales. Mientras que, en disolución, el rápido movimiento molecular promedia la dependencia de la orientación a un valor isotrópico obteniéndose espectros de alta resolución [130,131].

2.5.6. Microscopía electrónica de barrido – SEM.

La microscopía electrónica supera la barrera de resolución impuesta por la luz visible. El primer prototipo de microscopio electrónico fue construido por Ernst Ruska y Max Knoll en 1931. Hoy en día, existen diversas técnicas de microscopía electrónica para el estudio de la estructura fina y la morfología del material, entre ellas se menciona: microscopía electrónica de transmisión (TEM), de barrido (SEM) y transmisión con barrido (STEM) [116].

La microscopía electrónica de barrido SEM es una técnica de análisis topográfico, estructural, y composicional, la cual se usa extensamente en el estudio de semiconductores, nanopartículas, modificación de productos comerciales, catálisis heterogénea, películas,

entre otros [132].

Para obtener una imagen por SEM se enfoca un haz de electrones sobre la superficie de la muestra sólida el cual realiza un barrido en el eje x, vuelve a la posición inicial y se desplaza sobre el eje y; el proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. En el caso del barrido analógico o en sistemas digitales, se recibe una señal por encima de la superficie (eje z) y se almacena en una computadora convirtiéndose en imagen [133].

2.6. Estudio de cinética de liberación.

La liberación de fármacos se refiere al proceso en el que los solutos de fármacos migran desde su posición inicial hacia la superficie del sistema polimérico y luego al medio de liberación. Este proceso se ve afectado por múltiples factores como las propiedades fisicoquímicas de los solutos (solubilidad, estabilidad, tipo de carga e interacción con la matriz polimérica), las características estructurales del material (composición, estructura, hinchamiento y degradación), el entorno de liberación (pH, temperatura y fuerza iónica) y la posible interacción entre estos factores [134].

La matriz polimérica juega un papel importante en los procesos de liberación del fármaco al cual contienen. En los primeros estadios de la liberación, debido a que el hinchamiento limita el coeficiente de difusión del fármaco, la liberación es lenta y predominantemente desde la capa superficial del sistema; cuando el hinchamiento aumenta, el coeficiente de difusión del fármaco puede aumentar [135].

Los mecanismos de liberación son la difusión y la erosión; la difusión se rige por la entrega del medio acuoso al interior del sistema donde se disuelve el compuesto y difunde a través del material polimérico, mientras que en la erosión se pone de manifiesto un mecanismo de liberación por relajación de las macromoléculas, lo cual está determinado por la biodegradabilidad intrínseca del polímero y las características del medio de disolución en que se encuentra [136].

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Recolección de las especies de algas pardas.

La recolección de las especies *Macrocystis pyrifera* y *Lessonia trabeculata* se realizó según la metodología descrita por De Lucio et al. [137].

El lugar de recolección de algas pardas se localizó frente a la playa “Caballerizas” (Fig. 7), aproximadamente a 3 km al oeste del muelle de San Juan de Marcona ($75^{\circ}11'11.62''$ L.W. y $15^{\circ}21'18.39''$ L.S.) a una profundidad aproximada de 7 a 8 metros.



Figura 7. a) Muelle de San Juan de Marcona, b) Lecho rocoso donde se adhieren las algas pardas.

El método de recolección fue realizado a través de buceo con compresora y asistido por una embarcación desde la superficie. Las algas pardas fueron removidas de manera manual empleando una barreta y se colocaron en coolers que contenían paquetes de gel congelador reutilizable (gel packs) con la finalidad de evitar la descomposición del material vegetal. Estas muestras fueron enviadas al Laboratorio de Investigación en Biopolímeros y Metalofármacos - LIBIPMET perteneciente a la Facultad de Ciencias, donde fueron almacenadas en una congeladora a una temperatura de 8 – 10 °C.

3.2. Tratamiento preliminar de las muestras.

Las algas pardas recolectadas fueron almacenadas en contenedores fríos, por lo que antes de realizar su limpieza fue necesario dejarlas descongelar durante 24 horas.

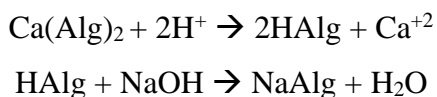
Las algas fueron limpiadas manualmente retirando las especies marinas adheridas a su superficie y se lavaron con agua destilada; las hojas se separaron y fueron secadas a 50 °C

en estufa durante 36 h. Finalmente, las muestras secas fueron molidas y almacenadas en frascos ámbar a temperatura ambiente.

3.3. Extracción de alginato de sodio (NaAlg).

La extracción de alginato de sodio (NaAlg) fue adaptada de los procedimientos de McHugh [138], Hernández et al. [139], Rioux et al. [140], Gómez et al. [141], Ayarza [142], Latifi et al. [143] y Fertah et al. [144]; y constó de 3 etapas:

- La primera etapa comprendió el desengrasado y la decoloración de las muestras con n-hexano y una solución de formaldehído respectivamente, de esta manera se eliminó los compuestos polifenólicos presentes en el alga parda.
- En la segunda etapa se realizó la extracción sólido-líquido de la muestra con una solución de Na₂CO₃ durante 2 horas a 80°C y a pH 10.
- En la tercera etapa se produjo un intercambio iónico en la matriz polimérica empleando CaCl₂, seguido de un tratamiento ácido/base (HCl – NaOH). Las reacciones que producidas durante esta etapa son las siguientes:



El intercambio iónico transformó el alginato de calcio (Ca(Alg)₂) en ácido algínico (HAlg) mediante el tratamiento ácido y luego fue convertido a alginato de sodio (NaAlg) a través de un tratamiento básico.

3.3.1. Desengrasado y despigmentado de la muestra.

En un frasco ámbar de 1 L se adicionó 50 g de alga seca molida y 600 mL de n-hexano, se dejó en agitación constante durante 2 horas a temperatura ambiente y luego en maceración durante 24 h. El sólido fue filtrado y expuesto en la campana extractora durante 30 min con la finalidad de eliminar las trazas de n-hexano, luego se adicionó 600 mL de una solución de formaldehído al 0.1 % (W V⁻¹) y se dejó agitando durante 24 h a temperatura ambiente. Finalmente, el sólido fue filtrado y secado en estufa a 50 °C durante 24 h para luego ser almacenado en un frasco ámbar a temperatura ambiente.

3.3.2. Extracción sólido-líquido.

En un vaso precipitado se mezcló el sólido obtenido en el numeral 3.3.1. con una solución de Na_2CO_3 al 3% (W V^{-1}) en baño maría a $80\text{ }^\circ\text{C}$, con agitación constante durante 2 h hasta alcanzar un pH final de la solución cercano a 10. El residuo sólido y la fase líquida fueron separados mediante centrifugación (10000 RPM durante 20 min), la fase líquida se añadió lentamente en un vaso precipitado que contenía 1 L de etanol 96° formándose un precipitado el cual se filtró y secó en estufa a $45\text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.3. Purificación.

El sólido obtenido fue tratado con 200 mL de una solución de CaCl_2 0.05 mol L^{-1} en agitación constante durante 24 h a temperatura ambiente. Luego fue centrifugado a 10000 RPM durante 20 min y se le realizó un tratamiento ácido con una solución de HCl 0.1 #Eq-g L^{-1} (pH ~ 2) en agitación constante durante 60 min a temperatura ambiente para formar el ácido algínico. Este último (HAlg) se separó mediante centrifugación (10000 RPM durante 20 min) y se le realizó un tratamiento básico con una solución de NaOH 0.1 #Eq-g L^{-1} (pH ~ 8) para neutralizar y obtener el alginato de sodio (NaAlg); el cual se precipitó con etanol 96° en relación 1:1, se filtró y liofilizó.

3.4. Preparación de películas de alginato de sodio (NaAlg).

La preparación de películas de alginato de sodio (*NaAlg*) se realizó a partir de las metodologías desarrolladas por Cha et al. [145] y Paula et al. [146]; y constó de 4 etapas:

- En la primera etapa se determinó la relación óptima entre glicerol y polietilenglicol-400, empleados como plastificantes para la preparación de películas de alginato de sodio comercial.
- En la segunda etapa se estudió de la adición de κ -carragenano y/o ι -carragenano en la elaboración de películas compuestas a base de alginato de sodio comercial plastificadas con glicerol y polietilenglicol-400 en la proporción determinada durante la etapa anterior.
- En la tercera etapa se preparó películas compuestas a base de alginato de sodio comercial y se compararon con las películas compuestas de alginato de sodio extraídos de las algas pardas *Macrocystis pyrifera* y *Lessonia trabeculata*.
- En la cuarta etapa se realizó el cargado de aminoetoxivinilglicina en las películas compuestas a base de alginato de sodio.

3.4.1. Estudio de la proporción de los plastificantes.

Se mezcló 30 mL de alginato de sodio comercial (NaAlgC) al 1.5 % W V⁻¹ con glicerol (G) y polietilenglicol - PEG 400 (P) en diferentes proporciones, ver tabla 2. Estas soluciones se mantuvieron en agitación constante por 30 minutos a 50 °C y posteriormente se moldearon en placas Petri acrílicas en estufa a 50 °C durante 24 h.

Tabla 2. Valores empleados en la preparación de películas de alginato de sodio comercial (NaAlgC).

<i>Película</i>	<i>[NaAlg]</i> (mL)	<i>Glicerol</i> (g)	<i>PEG-400</i> (g)
NaAlgCG9P1	30.0	0.9	0.1
NaAlgCG7P3	30.0	0.7	0.3
NaAlgCG5P5	30.0	0.5	0.5

3.4.2. Estudio de la adición de derivados de carragenano.

Se mezcló 30 mL de alginato de sodio comercial (NaAlgC) al 1.5 % W V⁻¹ con 5 mL de κ-carragenano (k) al 1.0 % W V⁻¹ y/o 5 mL de ι-carragenano (i) al 1.0 % W V⁻¹. Estas mezclas se mantuvieron en agitación constante durante 60 min a 70 °C; y se les adicionó glicerol y PEG-400 en relación 9:1, tal como se detalla en la tabla 3. Estas soluciones se agitaron por 30 minutos a 50 °C y se moldearon en placas Petri acrílicas en estufa a 50 °C durante 24 h.

Tabla 3. Valores empleados en la preparación de películas compuestas de NaAlgC/κ- y ι-carragenano.

<i>Película</i>	<i>[NaAlg]</i> (mL)	<i>[κ-carrag.]</i> (mL)	<i>[ι-carrag.]</i> (mL)	<i>Glicerol</i> (g)	<i>PEG-400</i> (g)
NaAlgCG9P1k	30.0	5.0	-	0.9	0.1
NaAlgCG9P1i	30.0	-	5.0	0.9	0.1
NaAlgCG9P1ki	30.0	5.0	5.0	0.9	0.1

3.4.3. Preparación de películas compuestas a base de NaAlgC, NaAlgM y NaAlgL.

La preparación de la solución formadora se realizó mezclando 30 mL de alginato de sodio (comercial - NaAlgC, extraído de *Macrocystis pyrifera* - NaAlgM o extraído de *Lessonia trabeculata* - NaAlgL) al 1.5 % W V⁻¹ con 5 mL de κ-carragenano (k) al 1.0 % W V⁻¹ y 5 mL de ι-carragenano (i) al 1.0 % W V⁻¹. Estas mezclas se mantuvieron en agitación constante durante 60 min a 70 °C; y se les adicionó glicerol y PEG-400 en relación 9:1, tal como se detalla en la tabla 4. Posteriormente, se agitaron por 30 minutos a 50 °C y se moldearon en placas Petri acrílicas en estufa a 50 °C durante 24 h.

Tabla 4. Valores empleados en la preparación de películas compuestas a base de alginato de sodio comercial (NaAlgC), extraído de *Macrocystis* (NaAlgM) y extraído de *Lessonia* (NaAlgL).

<i>Película</i>	[NaAlg] (mL)	[κ -carrag.] (mL)	[ι -carrag.] (mL)	<i>Glicerol</i> (g)	<i>PEG-400</i> (g)
NaAlgCG9P1ki	30.0	5.0	5.0	0.9	0.1
NaAlgMG9P1ki	30.0	5.0	5.0	0.9	0.1
NaAlgLG9P1ki	30.0	5.0	5.0	0.9	0.1

3.4.4. Estudio del cargado de aminoetoxivinilglicina – AVG.

El cargado de las películas de NaAlg se realizó añadiendo 10 mL de una solución etanólica (etanol 70°) de 20 mg L⁻¹ de aminoetoxivinilglicina (AVG) en cada una de las soluciones formadoras obtenidas en el numeral 3.4.3., tal como se detalla en la *tabla 5*. Estas soluciones se agitaron por 30 minutos a 50 °C y se moldearon en placas Petri acrílicas en estufa a 50 °C durante 24 h.

Tabla 5. Valores empleados en la preparación de películas compuestas a base de alginato de sodio (NaAlg) cargadas con aminoetoxivinilglicina (AVG).

<i>Película</i>	[NaAlg] (mL)	[κ -carrag.] (mL)	[ι -carrag.] (mL)	AVG (mL)	<i>Glicerol</i> (g)	<i>PEG-400</i> (g)
NaAlgCG9P1kiA	30.0	5.0	5.0	10	0.9	0.1
NaAlgMG9P1kiA	30.0	5.0	5.0	10	0.9	0.1
NaAlgLG9P1kiA	30.0	5.0	5.0	10	0.9	0.1

3.5. Caracterización fisicoquímica.

Las técnicas de caracterización empleadas en la investigación fueron viscosimetría capilar, cromatografía de exclusión por tamaño con detección de dispersión de luz multiángulo, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear de protón en estado líquido, resonancia magnética nuclear de carbono en estado sólido, microscopía electrónica de barrido, opacidad y el contenido de agua.

3.5.1. Peso molecular – M_w.

El peso molecular (M_w) de los alginatos NaAlgC, NaAlgM y NaAlgL se determinó mediante viscosimetría capilar y cromatografía de exclusión por tamaño con detección de dispersión de luz multiángulo (SEC-MALS); las especificaciones de cada ensayo se describen a continuación:

3.5.1.1. Viscosimetría capilar.

Los ensayos de viscosidad intrínseca se realizaron según lo descrito por Ayarza [142], utilizando un viscosímetro de Ostwald a 25 °C.

La solución de alginato de sodio al 0.15 % W V⁻¹ se preparó con NaCl al 0.1 mol L⁻¹ y se filtró en membrana de 0.45 µm. A partir de esta solución se prepararon las siguientes diluciones: 3, 5, 6, 8, 10, 13 y 19 x 10⁻⁴ g mL⁻¹.

Cada dilución fue vertida en el viscosímetro de Ostwald (Fig. 8) y a partir del tiempo (t) que demora la solución en llegar desde la marca superior (A) hasta la marca inferior (B) del viscosímetro se obtuvo el valor de viscosidad relativa (Ec. 1), específica (Ec. 2), reducida (Ec. 3) e intrínseca (Ec. 5), y el peso molecular empleando la ecuación de Mark-Houwink (Ec. 6).

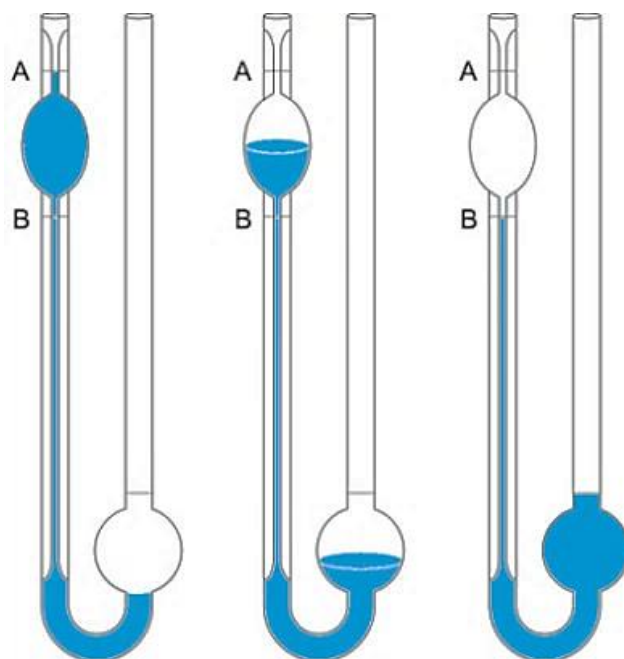


Figura 8. Viscosímetro de Ostwald en el cual se observa cómo el líquido succionado fluye desde la marca superior (A) hacia la marca inferior (B). (Realizado con el software ChemBioDraw 12.0).

3.5.1.2. Cromatografía de exclusión por tamaño con detección de dispersión de luz multiángulo (SEC-MALS).

Los ensayos de SEC-MALS fueron realizados en un cromatógrafo marca Waters modelo e2695 con detectores marca Wyatt modelos miniDawn y Optilab, columnas LB-803 y LB-806 marca Shodex y a una temperatura de 35 °C.

Estos análisis se realizaron según la norma ASTM F2605-16 [147], empleando una fase móvil de Na₂SO₄ (0.05 mol L⁻¹) / EDTA (0.01 mol L⁻¹) a pH 6.0, soluciones estándar de pululano* y 200 µL de muestra a una concentración de 5 mg mL⁻¹.

Los datos obtenidos fueron procesados con el software Astra v. 7.3.0.15 utilizando el valor del incremento de índice de refracción específico de la solución (dn/dc) de 0.150 mL g⁻¹.

3.5.2. Análisis termogravimétrico – TGA.

Las curvas termogravimétricas fueron obtenidas en un equipo marca TA Instruments modelo SDT Q600 administrado por el programa Thermal Advantage for Q Series (v. 5.5.24). Las mediciones fueron realizadas en atmósfera inerte (N₂) a un caudal de 50 mL min⁻¹ empleando 5.0 ± 0.2 mg de muestra, las cuales fueron pesadas con una precisión de ± 0.1 mg.

El rango de temperatura fue de 25 a 800 °C con una razón de calentamiento de 10 °C min⁻¹ y se emplearon soportes de muestra de α-alúmina.

3.5.3. Calorimetría diferencial de barrido – DSC.

Las curvas calorimétricas fueron obtenidas en un equipo marca TA Instruments modelo Q10 administrado por el programa Thermal Advantage for Q Series (v. 5.5.24). La masa de muestra fue de 5.0 ± 0.2 mg, las cuales fueron pesadas con una precisión de ± 0.1 mg en un soporte cerrado de aluminio que presenta una abertura central en la tapa de 0.7 mm; los análisis se realizaron en atmósfera inerte (N₂) a un caudal de 50 mL min⁻¹ y una razón de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

Las mediciones se realizaron en los rangos de temperatura de 25 a T_{final} °C (Ciclo 1), T_{final} °C a -50 °C (Ciclo 2) y -50 °C a T_{final} °C (Ciclo 3) en modos de calentamiento – enfriamiento - recalentamiento, respectivamente.

La T_{final} proviene de la primera fase obtenida en el termograma TGA.

* El pululano es un α-D-glucano lineal constituido de subunidades de maltotriosa unidas con enlaces α-1,6; estas unidades están conformadas por unidades de glucosa conectadas por enlaces α-1,4-glucosídicos [148]

3.5.4. Espectroscopía en la región de infrarrojo – FTIR.

Los espectros FTIR fueron obtenidos mediante Reflectancia Total Atenuada – ATR utilizando un infrarrojo marca Shimadzu modelo IRPrestige 21, en el rango de 600 a 4000 cm^{-1} .

3.5.5. Difracción de rayos X – DRX.

Los difractogramas DRX fueron obtenidos en un rango de 5° a 100° en un equipo marca Bruker modelo D8 Advance equipado con una fuente de Cu ($K_\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$) operando a un voltaje de 40 KV y 40 mA (1600 W) y un detector tipo PSD modelo LynxEye. Las mediciones se realizaron en modo acoplado Theta/2Theta con barrido continuo y un incremento de 0.02° y un tiempo de acumulación de 0.5 s por paso. Se utilizó un filtro de Ni para eliminar la señal asociada a la radiación K_β . El porcentaje de cristalinidad se determinó utilizando la siguiente ecuación [149]:

$$\% \text{Cristalinidad} = (\text{Área cristalina} / \text{Área total}) * 100 \quad (8)$$

3.5.6. Resonancia magnética nuclear de protón en estado líquido – ^1H -RMN.

Los espectros ^1H -RMN fueron obtenidos con un espectrómetro marca Bruker modelo Avance III HD, acoplado con un imán superconductor Ascend 11.75 T operando a una frecuencia de 500 MHz y equipado con una criosonda marca Bruker modelo CP TCI 500S1 H-C/N-D-05-Z. Las mediciones se realizaron según la norma ASTM F2259-10 [150] a 70°C y pulso 90° .

12 mg de alginato de sodio fue disuelto en 1 mL de D_2O , luego fue liofilizado. Posteriormente, la muestra se disolvió 1.2 mL de una solución de D_2O y 3 mM de ácido trimetilsililpropanoico (TSP).

En el espectro ^1H -RMN, la señal (δ) correspondiente al estándar de referencia interna (TSP) se encuentra a 0.00 ppm y la señal residual del solvente (D_2O) se observa a 4.32 ppm.

3.5.7. Resonancia magnética nuclear de carbono en estado sólido – ^{13}C -RMN.

Los espectros ^{13}C -RMN fueron obtenidos empleando 60 mg de muestra en forma de polvo envasadas en rotores de zirconia con un diámetro externo de 4 mm.

Se utilizó un espectrómetro marca Bruker modelo Avance III-400, operando a un campo magnético de 9.4 T (399.94 MHz para ^1H y 100.56 MHz para ^{13}C) con una secuencia de pulsos CPTOSS (Polarización cruzada con supresión total de banda lateral) y sonda MAS-BB-4mm. En los espectros ^{13}C -RMN obtenidos, la señal (δ) correspondiente al estándar de calibración de desplazamiento químico (adamantano) se observa a 38.5 ppm.

3.5.8. Microscopía electrónica de barrido – SEM.

Las imágenes SEM se obtuvieron con un microscopio marca LEO modelo 440 (Cambridge, Inglaterra) con un detector OXFORD modelo 7060, operando con un haz de electrones de Sonda I de 5 kV, 2.42 A de corriente y 200pA. Las muestras previamente fueron secadas en estufa a 60 °C durante 24 h. y puestas en un desecador a vacío durante 12 h. Posteriormente fueron recubiertas con oro en un sistema de alto vacío marca BAL-TEC modelo MED 020 y se mantuvieron en un desecador hasta su análisis.

3.5.9. Opacidad.

La opacidad se determinó colocando un pedazo rectangular de la película en una cubeta de cuarzo para medir su transmitancia en un espectrofotómetro UV-Vis marca Varian modelo Cary® 50 en un rango de 300 – 1000 nm. La opacidad se calculó mediante la siguiente ecuación [151]:

$$\textit{Opacidad} = (\log (1/T))/d \quad (9)$$

Donde T es la transmisión de luz de la película a 600 nm, y d es el espesor de la muestra.

El espesor de la película se obtuvo empleando un microscopio de barrido láser marca Zeiss modelo LSM780, con un lente objetivo de 40x.

3.5.10. Contenido de agua.

El contenido de agua en las películas se determinó mediante gravimetría. Por ello se pesó piezas rectangulares de las películas antes y después de ser secadas a 105 °C durante 24 h en estufa. El contenido de agua se calculó mediante la siguiente ecuación [152]:

$$\text{Contenido de agua} = \frac{M_i - M_f}{M_f} \quad (10)$$

Donde M_i es el peso inicial de la película (g) y M_f es el peso final de la película (g). El contenido de agua se expresó como g (H₂O) g⁻¹ (material seco – M.S.)

3.6. Cinética de liberación del AVG.

El estudio de cinética de liberación del inhibidor de etileno (aminoetoxivinilglicina – AVG) se realizó a 10 y 25 °C. Para controlar la temperatura de liberación se utilizó un baño criotermostático de recirculación (chiller) marca DAIHAN Scientific modelo MaXircu CR-8 acoplado a un agitador orbital digital marca WiseShake ® modelo SHO-2D el cual contiene vasos de vidrio borosilicato de doble capa de 50 mL.

El valor de absorbancia de las soluciones de AVG se obtuvo con un espectrofotómetro UV-Vis marca Shimadzu modelo UV-1800 a una longitud de onda (λ) de 197.5 nm. Luego se realizó una curva de calibración de las soluciones empleando las siguientes concentraciones 5, 10, 15, 20 y 25 mg L⁻¹ (Anexo 1). La cinética de liberación se realizó añadiendo 25 mL de etanol 70° a cada vaso de doble capa y se mantuvo en agitación durante 30 minutos hasta obtener la temperatura deseada; luego se cortó las películas cargadas con el AVG en dimensiones de 20 x 20 mm y se colocaron en la solución etanólica de cada vaso. Para obtener el valor de absorbancia de la solución, en un intervalo de tiempo, se tomó una alícuota de 2 mL y se colocó en celda de cuarzo, posterior a la lectura se devolvió al recipiente y se mantuvo en agitación hasta la siguiente lectura.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Recolección de las especies de algas pardas.

Las especies de algas pardas recolectadas fueron identificadas como *Macrocystis pyrifera* (Linnaeus) C.Agardh 1820 (Fig. 9a) y *Lessonia trabeculata* Villouta & Santelices 1986 (Fig. 9b).

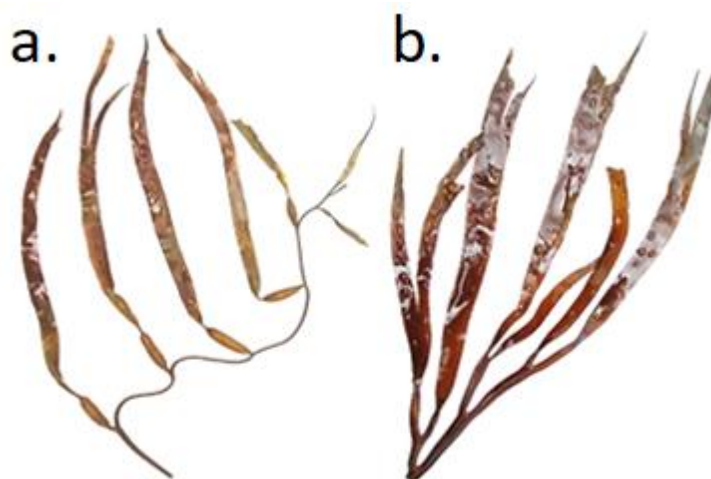


Figura 9. Algas pardas recolectadas en la Playa Caballerizas – Marcona a) *Macrocystis pyrifera* y b) *Lessonia trabeculata*.

4.2. Rendimiento de extracción de alginato de sodio.

El porcentaje de rendimiento de extracción de alginato de sodio (Tabla 6) de las hojas de *Macrocystis pyrifera* (NaAlgM) y *Lessonia trabeculata* (NaAlgL) se obtuvo empleando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{Masa de NaAlg (g)}}{\text{Masa de alga seca (g)}} \times 100 \quad (11)$$

Tabla 6. Rendimiento del alginato extraído de las algas pardas recolectadas de la costa peruana.

Alginato de sodio (NaAlg)	Especie de alga	Masa de alga seca (g)	Masa de NaAlg (g)	Rendimiento (%)
NaAlgM	<i>Macrocystis pyrifera</i>	50.06	7.65	15.28
NaAlgL	<i>Lessonia trabeculata</i>	50.32	11.19	22.24

El mayor rendimiento de extracción de alginato de sodio se obtuvo de la especie *Lessonia trabeculata* (22.24 %) y el menor contenido de extracción se obtuvo de la especie *Macrocystis pyrifera* (15.28 %). Estos resultados son conformes a la literatura debido que

Kaidi [153] reportó un rendimiento de extracción de alginato de sodio de *L. trabeculata* entre 13-29 % y Rioux [140] un rendimiento de extracción de alginato de sodio en *M. pyrifera* entre 1-21 %. Por otro lado, la diferencia en el porcentaje de rendimiento de extracción de alginato de sodio se puede deber a los siguientes factores: edad del alga, las condiciones ambientales de crecimiento (intensidad de la luz, temperatura del agua y estado nutricional) y las técnicas de extracción [154].

4.3. Caracterización del alginato de sodio extraído.

Se utilizó alginato de sodio comercial Sigma Aldrich (*NaAlgC*), como patrón de referencia, en la caracterización de las muestras de alginato de sodio extraído de hojas de *Macrocystis pyrifera* (*NaAlgM*) y *Lessonia trabeculata* (*NaAlgL*).

4.3.1. Peso molecular – M_w .

El peso molecular (M_w) se determinó mediante viscosimetría capilar y SEC-MALS.

4.3.1.1. Viscosimetría capilar.

Los resultados del ensayo de viscosidad intrínseca $[\eta]$ se detallan en el Anexo 2. Así mismo, la gráfica de los valores de viscosidad reducida con respecto a su concentración se muestra en la *figura 10*.

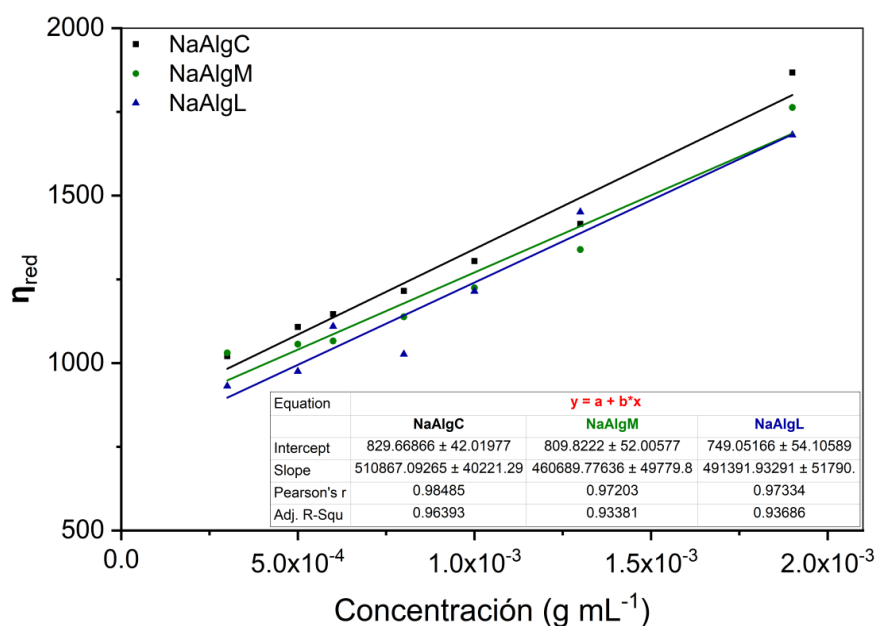


Figura 10. Gráficas de concentración vs viscosidad reducida de las muestras de alginato comercial (*NaAlgC*), de *Macrocystis* (*NaAlgM*) y de *Lessonia* (*NaAlgL*).

Los parámetros macromoleculares de alginato de sodio disuelto en NaCl 0.1 mol L⁻¹ a 25 °C para algas pardas se detallan en la tabla 7.

Tabla 7. Parámetros de la ecuación Mark-Houwink.

<i>Alga parda</i>	<i>Parámetro</i>		<i>Fuente</i>
	<i>K (cm³ g⁻¹)</i>	<i>a</i>	
<i>Macrocystis pyrifera</i>	0.0073	0.92	[155]
<i>Lessonia trabeculata</i>	0.059	0.78	[156]

A partir del valor de viscosidad intrínseca (Fig. 10) y los parámetros macromoleculares descritos en la tabla 7, se obtuvo el valor del peso molecular (M_w) de los alginatos de sodio empleando la ecuación de Mark-Houwink (Ec. 6) estos valores se detallan en la tabla 8.

Tabla 8. Valores obtenidos del análisis de viscosidad capilar del alginato de sodio, en NaCl 0.1 mol L⁻¹.

<i>Muestra</i>	<i>Viscosidad intrínseca [η]</i> <i>mL g⁻¹</i>	<i>Peso molecular (M_w)</i>	
		<i>g mol⁻¹</i>	<i>Daltons</i>
<i>NaAlgC</i>	829.67	3.13 x 10 ⁵	313 x 10 ³
<i>NaAlgM</i>	809.82	3.05 x 10 ⁵	305 x 10 ³
<i>NaAlgL</i>	749.05	1.82 x 10 ⁵	182 x 10 ³

Tal como se observa en la tabla 8, los valores de peso molecular de las muestras de alginato de sodio están en un rango de 1.82 – 3.13 x 10⁵ g mol⁻¹. Según Liu et al. [157], el valor del peso molecular del alginato de sodio oscila entre 3.2 – 40 x 10⁴ g mol⁻¹, por lo que se asume que los valores obtenidos están conformes a la literatura.

4.3.1.2. SEC-MALS.

Los cromatogramas SEC-MALS de las muestras de alginato de sodio se muestran en la figura 11 y los valores de peso molecular obtenidos se muestran en la tabla 09.

Tabla 9. Valores obtenidos de peso molecular (SEC-MALS) de las muestras de alginato de sodio (NaAlg).

<i>(Daltons)</i>	<i>NaAlgC</i>	<i>NaAlgM</i>	<i>NaAlgL</i>
<i>(M_n)</i>	123.2 x 10 ³	45.97 x 10 ³	44.44 x 10 ³
<i>(M_p)</i>	135.7 x 10 ³	43.91 x 10 ³	40.01 x 10 ³
<i>(M_w)</i>	127.2 x 10 ³	65.19 x 10 ³	67.91 x 10 ³
<i>(M_z)</i>	137.9 x 10 ³	13.82 x 10 ³	23.29 x 10 ³
<i>M_w/M_n</i>	1.033	1.418	1.528

La cromatografía SEC-MALS emplea EDTA, el cual, al ser un agente quelante, puede incrementar la viscosidad de la solución al entrecruzar las cadenas poliméricas del alginato de sodio [142]. Además, emplea pululano como estándar de calibración; sin embargo, este

polímero no es representativo de polisacáridos rígidos como los alginatos debido a su estructura altamente flexible [158]. Por tal motivo, se esperaba que los valores de peso molecular (M_w) mediante SEC-MALS sean mayores a los obtenidos mediante viscosimetría capilar; pero la cromatografía SEC-MALS requiere de procedimientos de purificación (filtración a $0.45\ \mu\text{m}$) previos al análisis, lo que permite eliminar las impurezas presentes en la solución del polisacárido [159,147].

El índice de polidispersidad (M_w/M_n) de los alginatos extraídos es mayor a 1 (Tabla 9), en comparación con el alginato comercial, por lo que se presume que estas muestras presentan menor uniformidad entre sus cadenas poliméricas.

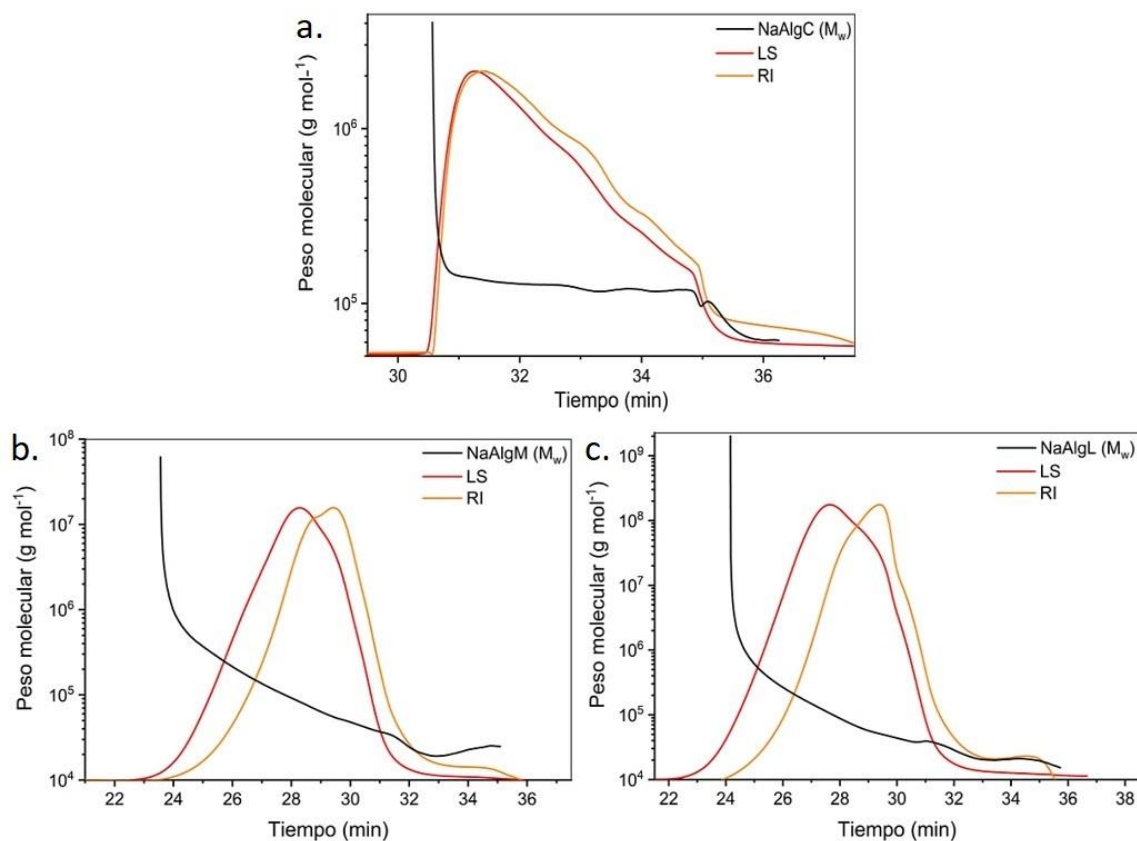


Figura 11. Cromatogramas SEC-MALS de los alginatos a) comercial (*NaAlgC*), b) de *Macrocystis* (*NaAlgM*) y c) de *Lessonia* (*NaAlgL*).

4.3.2. Termogravimetría – TGA.

Los eventos térmicos del alginato de sodio (Fig. 12) son *deshidratación*, *fragmentación*, *descomposición* y *carbonización*, según indican Soares et al. [160]. Después del proceso de carbonización se obtiene un residuo carbonizado el cual resulta de la transformación térmica de los compuestos inorgánicos presentes en el polisacárido [161].

En la tabla 10 se evidencia el porcentaje de pérdida de masa de las muestras de alginato de sodio en cada uno de sus eventos térmicos. Mayor pérdida de masa durante el evento de deshidratación se evidenció en la muestra NaAlgL. Por otro lado, la muestra NaAlgC presentó mayor pérdida de masa durante el evento de fragmentación de las cadenas poliméricas y la muestra NaAlgM durante la descomposición. Sin embargo, la muestra NaAlgL evidenció mayor porcentaje de residuo carbonizado.

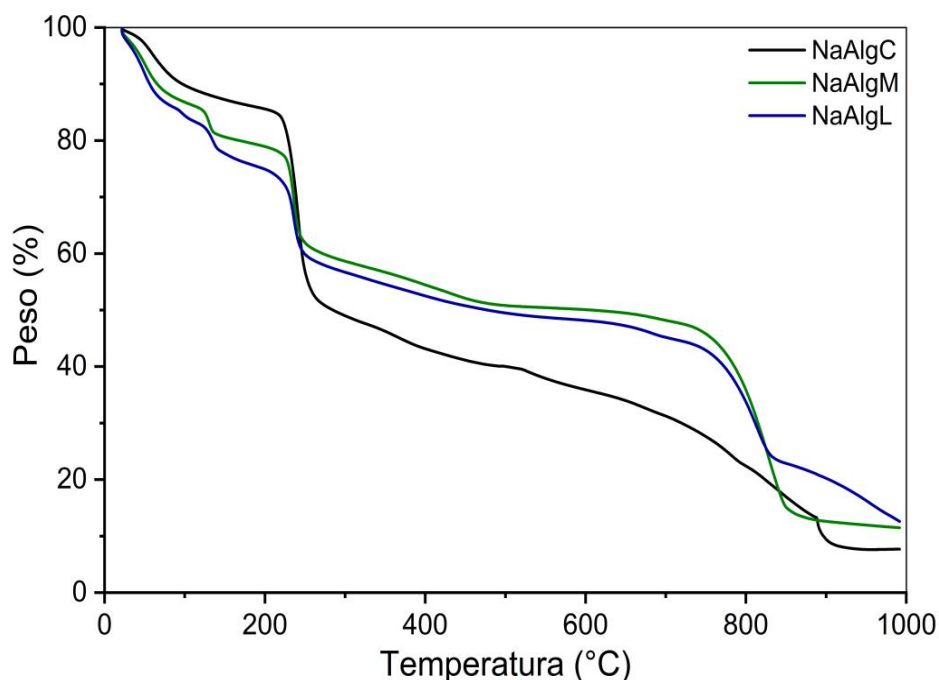


Figura 12. Termogramas TGA de las muestras de alginato comercial (*NaAlgC*), de *Macrocyctis* (*NaAlgM*) y de *Lessonia* (*NaAlgL*) en atmósfera inerte (N_2) con una tasa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Tabla 10. Valores obtenidos de los termogramas TGA de las muestras de alginato de sodio en atmósfera inerte.

<i>Muestra</i>	<i>Masa (mg)</i>	<i>Evento térmico</i>	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	<i>Pérdida de masa (%)</i>	<i>Residuo (%)</i>
<i>NaAlgC</i>	5.057	Deshidratación	21.6 – 187.1	14.0	
		Fragmentación	187.1 – 512.5	46.3	
		Descomposición	512.5 – 833.9	21.0	
		Carbonización	833.9 – 991.7	11.2	
		Residuo carbonizado	991.7		
<i>NaAlgM</i>	5.308	Deshidratación	21.7 – 182.3	20.4	
		Fragmentación	182.3 – 542.0	29.1	
		Descomposición	542.0 – 907.1	38.0	
		Carbonización	907.1 – 991.3	1.3	
		Residuo carbonizado	991.3		
<i>NaAlgL</i>	5.114	Deshidratación	21.5 – 180.9	23.5	
		Fragmentación	180.9 – 574.3	27.4	
		Descomposición	574.3 – 853.3	26.0	
		Carbonización	853.3 – 991.8	10.2	
		Residuo carbonizado	991.8		

4.3.3. Espectroscopía en la región de infrarrojo – FTIR.

Los espectros FTIR de los alginatos (NaAlgC, NaAlgM y NaAlgL) (Fig. 13) mostraron bandas comunes a 3270 cm^{-1} (estiramiento -OH), a 2929 cm^{-1} (vibración -CH), a 1595 cm^{-1} (estiramiento asimétrico -COO^-) y a 1024 cm^{-1} (estiramiento C-C, vibración de unión O-H fuerte o unión fuerte entre iones Ca^{+2} y los ácidos gulurónicos del alginato de sodio) [162].

Sin embargo, en los alginatos extraídos (NaAlgM y NaAlgL) se evidenciaron bandas adicionales a 1728 cm^{-1} (estiramiento C=O del grupo éster en ácido algínico) [163] y a 1352 cm^{-1} (estiramiento S=O) [164]. Pero, desaparición de la banda a 1409 cm^{-1} (estiramiento simétrico del -COO^-) [162].

Por otro lado, las bandas a 835 cm^{-1} (grupos sulfato de fucoidano) y a 665 cm^{-1} (deformación simétrica y asimétrica O=S=O) [165] hacen presumir la presencia de fucoidanos en los alginatos extraídos, debido que estos alginatos presentaron mayor coloración en comparación con el alginato comercial.

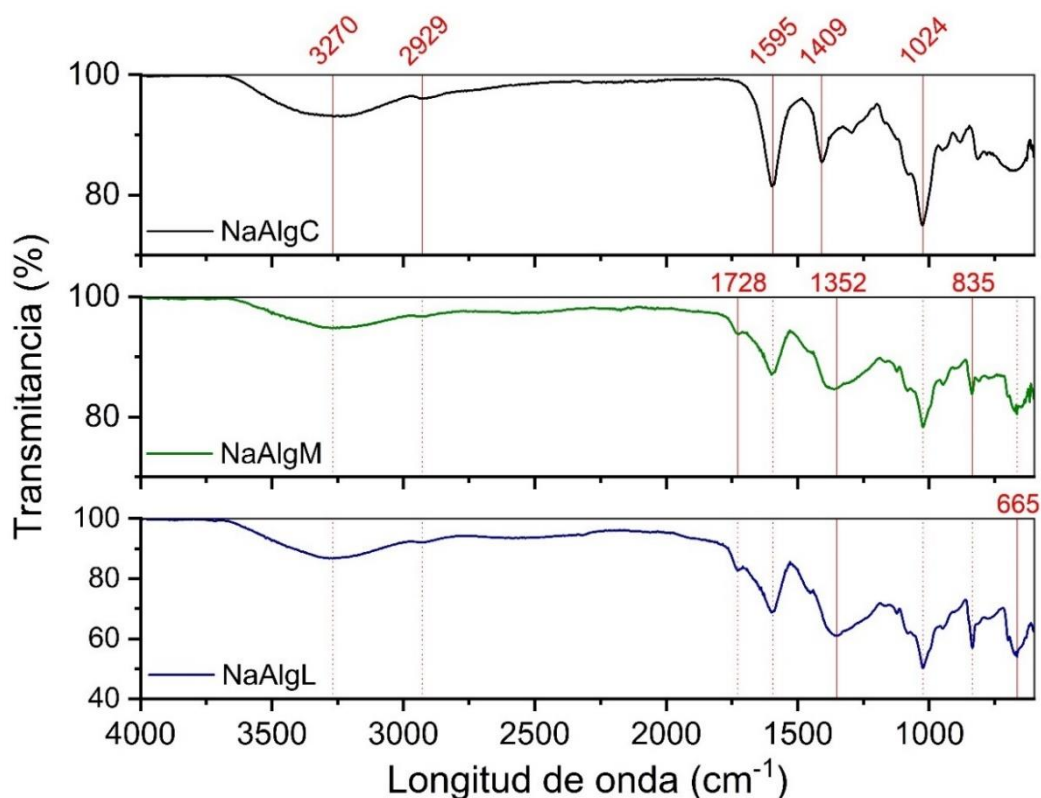


Figura 13. Espectros FTIR de las muestras de alginato de sodio comercial (NaAlgC), de *Macrocystis* (NaAlgM) y de *Lessonia* (NaAlgL).

4.3.4. Difracción de rayos X – DRX.

Los difractogramas DRX de las muestras de alginato de sodio (NaAlgC, NaAlgM y NaAlgL) se muestran en la figura 14.

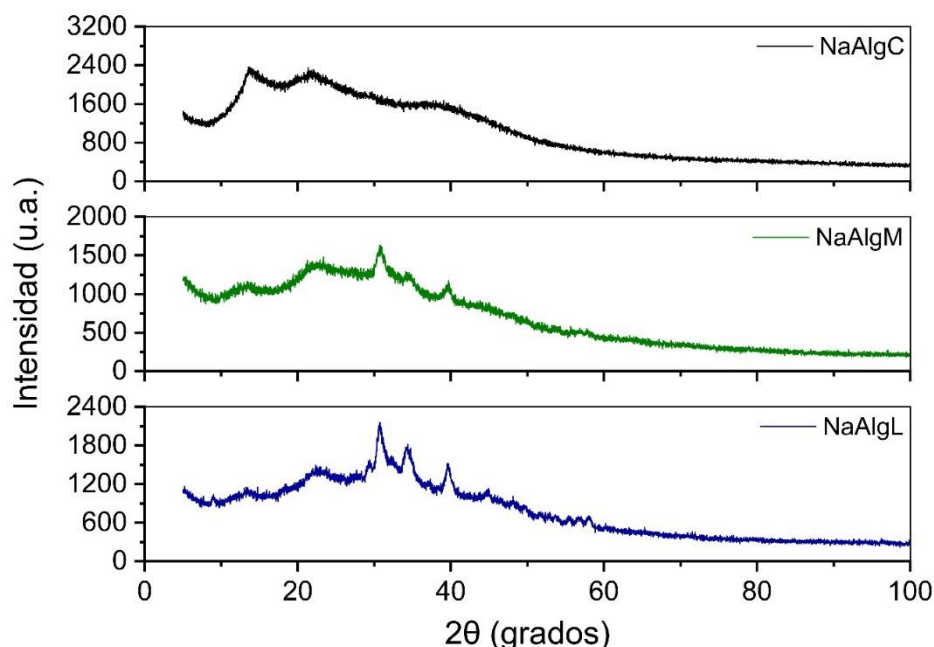


Figura 14. Difractogramas DRX de las muestras de alginato de sodio comercial (NaAlgC), de *Macrocystis* (NaAlgM) y de *Lessonia* (NaAlgL).

Tal como se evidencia en la *figura 14*, el patrón de difracción DRX de la muestra *NaAlgC* presenta dos picos correspondientes a las unidades guluronato (13.55°) y manuronato (21.31°). Sin embargo, las muestras de alginato extraído (NaAlgM y NaAlgL) presentaron picos adicionales a 29.5° , 34° , 39° , 44° y 48° correspondientes al CaCO_3 [166].

Según Jiang et al. [167], los cationes Ca^{+2} pueden solvarse con etanol y agua debido a su pequeño radio y su gran densidad de carga, mientras que los aniones CO_3^{-2} son difíciles de solvatar con etanol. Por lo que, debido a que el grado de sobresaturación de los aniones CO_3^{-2} es mucho mayor que el de los cationes Ca^{+2} , se facilitaría la formación de CaCO_3 en forma de vaterita.

Tabla 11. Picos de difracción e índice de cristalinidad de las muestras de alginato de sodio.

Muestra	Unidad Guluronato (G)	Unidad Manuronato (M)	Cristalinidad (%)
<i>NaAlgC</i>	13.55°	21.31°	32.95
<i>NaAlgM</i>	13.35°	23.35°	20.19
<i>NaAlgL</i>	13.29°	22.31°	17.31

En la tabla 11 se observa los picos de difracción de los alginatos, los cuales son cercanos a 14.08° y 22.08° [168] y corresponden a la reflexión (110) de la unidad guluronato (G) y (200) de la unidad manuronato (M), respectivamente [169].

Los porcentajes cristalinidad obtenidos a partir de la *ecuación 8*, muestran que el alginato comercial presenta mayor porcentaje de cristalinidad en comparación con los alginatos extraídos. Estos resultados son acordes a la literatura debido que en muestras de alginato comercial el porcentaje de cristalinidad es cercano a 35.62 %, mientras que en muestras de alginatos extraídos el porcentaje de cristalinidad es cercano a 29.29 % [170] debido que estos últimos poseen una estructura semi-cristalina [168].

4.3.5. Resonancia magnética nuclear - RMN

4.3.5.1. RMN de protón en estado líquido – ^1H -RMN.

Esta técnica permite determinar las frecuencias de las señales F_M (fracción de unidades manuronato), F_G (fracción de unidades guluronato), dúos, tríadas, relación M/G y la longitud promedio en número de los bloques-G ($N_{G>1}$) [142].

Mónadas	G	= $0.5*(A + C + 0.5*(B_1 + B_2 + B_3))$
	M	= $B_4 + 0.5*(B_1 + B_2 + B_3)$
	F_G	= $G/(M + G)$
	F_M	= $M/(M + G)$
Dúos	GG	= $0.5*(A + C - 0.5*(B_1 + B_2 + B_3))$
	MG	= $GM = 0.5*(B_1 + B_2 + B_3)$
	MM	= B_4
	F_{GG}	= $GG/(M + G)$
	F_{MM}	= $MM/(M + G)$
	F_{GM}	= $F_{MG} = MG/(M + G)$
Tríadas	GGM	= $MGG = (B_1)*0.5*(B_1 + B_2 + B_3)/(B_1 + B_2)$
	MGM	= $(B_2)*0.5*(B_1 + B_2 + B_3)/(B_1 + B_2)$
	GGG	= $GG - GGM$
	F_{GGG}	= $GGG/(M + G)$
	F_{MGM}	= $MGM/(M + G)$
	F_{GGM}	= $F_{MGG} = GGM/(M + G)$
Relación	N_G	= F_G/F_{GM}
	$N_{G>1}$	= $(F_G - F_{MGM})/F_{GGM}$
	N_M	= F_M/F_{MG}

Dónde: señal A = G (protón 1), señal B₁ = GGM (protón 5), señal B₂ = MGM (protón 5), señal B₃ = MG (protón 1), señal B₄ = MM (protón 1) y señal C = GG (protón 5) [150], ver figura 15. Los espectros ¹H-RMN de las muestras de NaAlg se muestran en la figura 16 y los resultados obtenidos de las señales entre 5.3 – 4.3 ppm se detallan en la tabla 12.

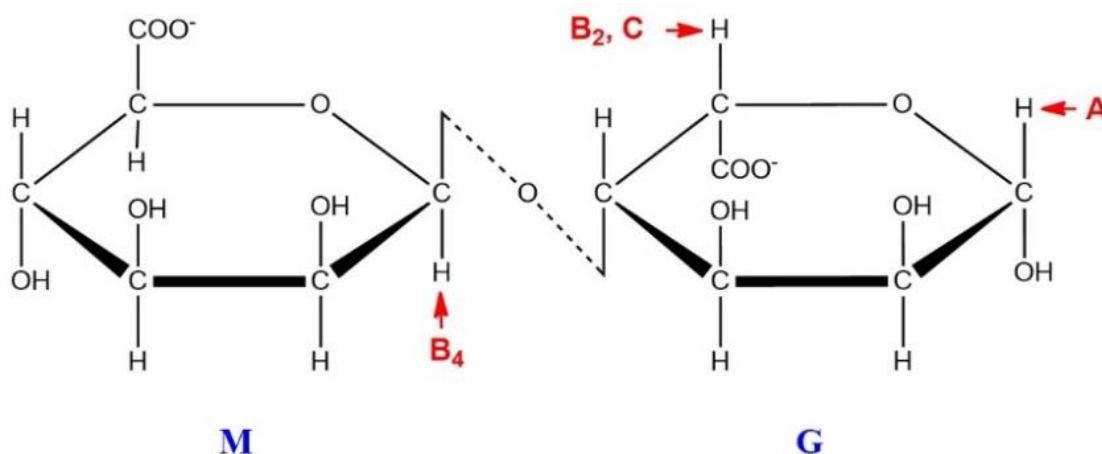


Figura 15. Señales ¹H-RMN correspondientes a los protones del alginato de sodio. (Realizado con el software ChemBioDraw 12.0).

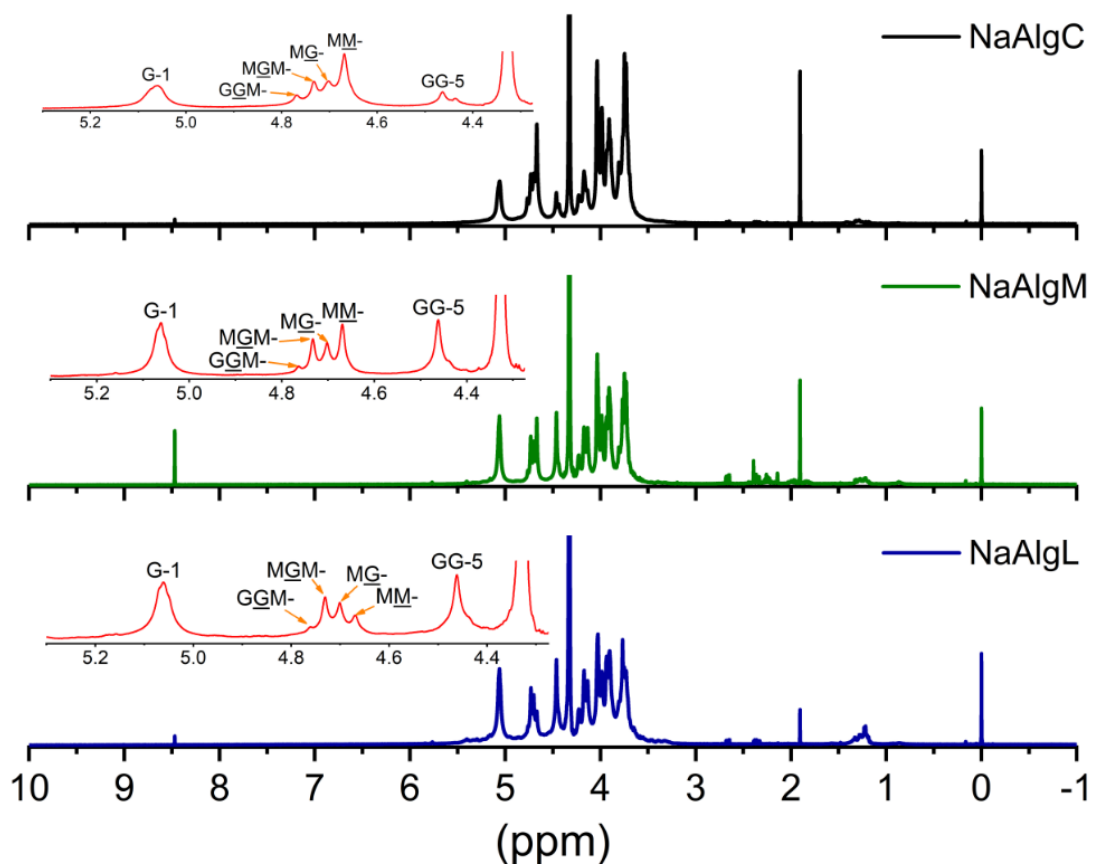


Figura 16. Espectros ¹H-RMN de las muestras de alginato de sodio comercial (NaAlgC), de *Macrocystis* (NaAlgM) y de *Lessonia* (NaAlgL).

Tabla 12. Señales correspondientes a los espectros ¹H-RMN de las muestras de NaAlg.

δ (ppm)		<i>Área (u.a)</i>		
		<i>NaAlgC</i>	<i>NaAlgM</i>	<i>NaAlgL</i>
5.06	Señal A	22988.220	28861.065	38511.880
4.77	Señal B ₁	13866.370	4595.003	3567.332
4.73	Señal B ₂	17966.212	11324.471	15432.602
4.70	Señal B ₃	17746.358	16230.781	20998.252
4.67	Señal B ₄	30333.001	14448.145	16315.213
4.46	Señal C	13364.270	16299.586	26248.531

Según Salomonsen et al. [171] para obtener la relación M/G (Tabla 13), los límites de las señales A, B y C se establecen en 5.18 – 4.96 ppm, 4.82 - 4.57 ppm y 4.55 – 4.38 ppm; respectivamente.

Tabla 13. Frecuencias de las señales F_M, F_G y la relación M/G de las muestras de NaAlg.

	<i>NaAlgC</i>	<i>NaAlgM</i>	<i>NaAlgL</i>
<i>F_G</i>	0.36	0.50	0.54
<i>F_M</i>	0.64	0.50	0.46
<i>Relación M/G</i>	1.80	1.00	0.86

De acuerdo con McKee et al. [172] la relación M/G de hojas jóvenes y viejas son de 1.83 y 1.45, respectivamente. Estos valores difieren significativamente según la edad de las hojas y las condiciones ambientales en las que habitan las algas. Sin embargo, al presentar valores M/G muy por debajo de la literatura, se presume que el tiempo y condiciones de almacenamiento empleado en las hojas secas molidas antes de la extracción del alginato de sodio pudieron haber influenciado en los resultados. Por otro lado, se observa que las muestras provenientes de *Macrocystis pyrifera* son ricas en porcentaje de residuos manuronato, lo cual es acorde a la literatura [173].

4.3.5.2. RMN de carbono en estado sólido – ¹³C-RMN.

Tal como menciona Ayarza [142], en el espectro ¹³C-RMN de alginato de sodio el carbono 6 (C₆) ($\delta \sim 178$ ppm) corresponde al carbono del carboxilato, el carbono 4 (C₄) ($\delta \sim 80$ ppm) al estar enlazado a un solo oxígeno (enlace glicosídico) no se encuentra desplazado hacia campo bajo, en comparación con el carbono 1 (C₁) ($\delta \sim 104$ ppm) el cual se enlaza con dos oxígenos, y la región entre 70 – 80 ppm corresponde a los carbonos de los anillos piranósicos (carbonos 2, 3 y 5 – C₂, C₃ y C₅, respectivamente) ver figura 17.

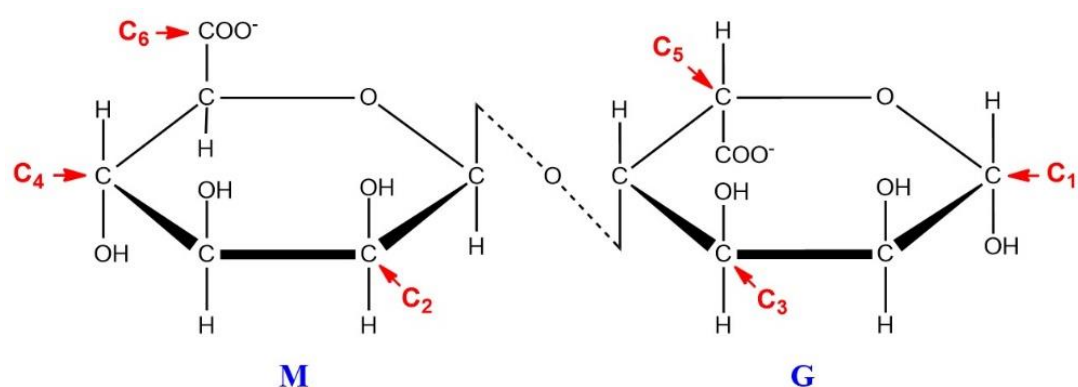


Figura 17. Señales ^{13}C -RMN correspondientes a los protones del alginato de sodio. (Realizado con el software ChemBioDraw 12.0).

En la **figura 18**, el espectro del alginato de sodio comercial presenta ensanchamiento en la señal correspondiente a los carbonos M-4 y M-5. Esto probablemente se deba a la formación de complejos estables entre los cationes polivalentes y los bloques conformaciones MG, MM y GG [174]. Por otro lado, las muestras de alginato extraído presentan dos picos adicionales cercanos a la señal del carbono C_6 lo que evidencia presencia de grupos carboxilo protonados [175]. Las señales obtenidas de los espectros ^{13}C -RMN se detallan en la tabla 14.

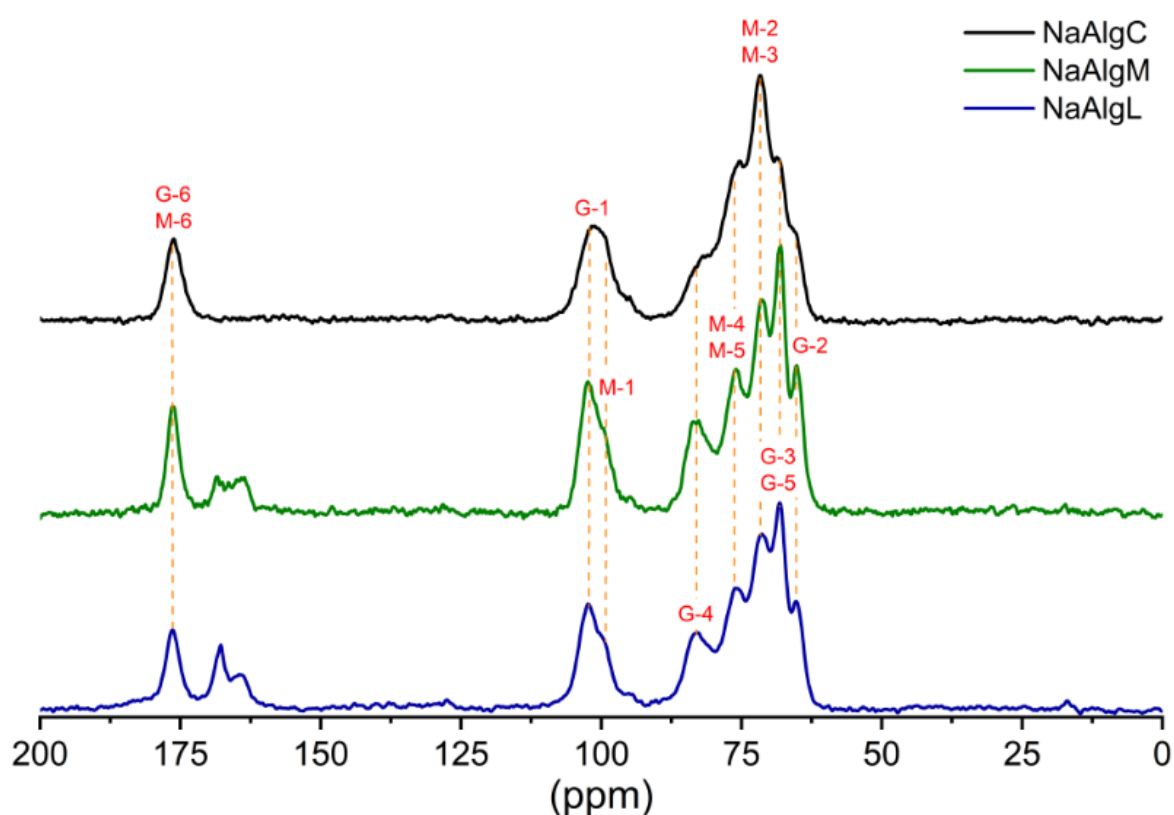


Figura 18. Espectros ^{13}C -RMN de las muestras de alginato de sodio comercial (*NaAlgC*), de *Macrocystis* (*NaAlgM*) y de *Lessonia* (*NaAlgL*).

Tabla 14. Señales correspondientes a los espectros ^{13}C -RMN de las muestras de NaAlg.

	<i>Tipo de carbono</i>		δ (ppm)		
			<i>NaAlgC</i>	<i>NaAlgM</i>	<i>NaAlgL</i>
<i>Anomérico</i>	C ₁	M-1	-	99.69	-
		G-1	101.20	102.40	102.34
	C ₂	M-2	71.68	71.37	71.45
		G-2	-	65.20	65.31
<i>Piranósico</i>	C ₃	M-3	71.68	71.37	71.45
		G-3	68.72	68.08	68.21
	C ₄	M-4	75.35	75.99	75.75
		G-4	81.05	82.68	82.79
	C ₅	M-5	75.35	75.99	75.75
		G-5	68.72	68.08	68.21
<i>Carboxilato</i>	C ₆	M-6	176.21	176.25	176.40
		G-6			

4.4. Caracterización las películas obtenidas.

4.4.1. Opacidad.

4.4.1.1. Películas de alginato de sodio.

De la variación en la proporción de glicerol y el PEG-400 en la mezcla de los plastificantes, se obtuvo 3 películas las cuales evidencian una tonalidad más translúcida a mayor cantidad de glicerol (Fig. 19a) en comparación con las películas que contienen mayor cantidad de PEG-400 las cuales presentaron un color más blanquesino (Fig. 19c).

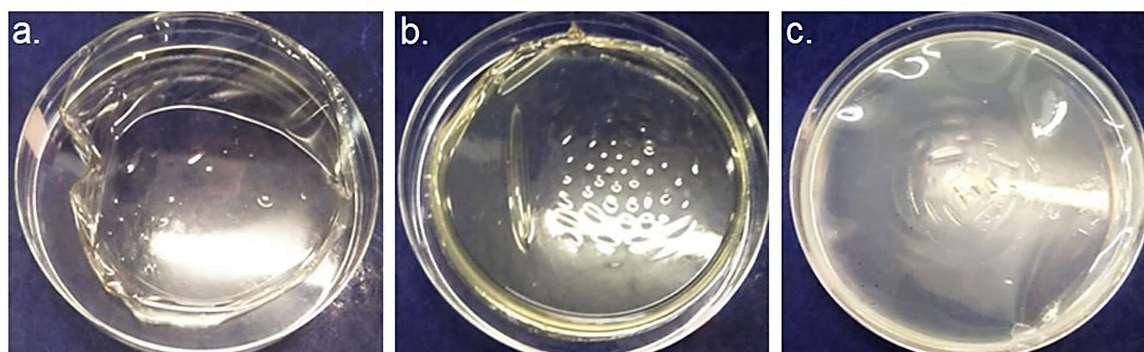


Figura 19. Películas obtenidas variando la proporción de los plastificantes a) *NaAlgCG9P1*, b) *NaAlgCG7P3* y c) *NaAlgCG5P5*.

Para determinar la opacidad de las películas se midió el espesor (Fig. 20) y el porcentaje de transmitancia (Fig. 21) de cada una de ellas.

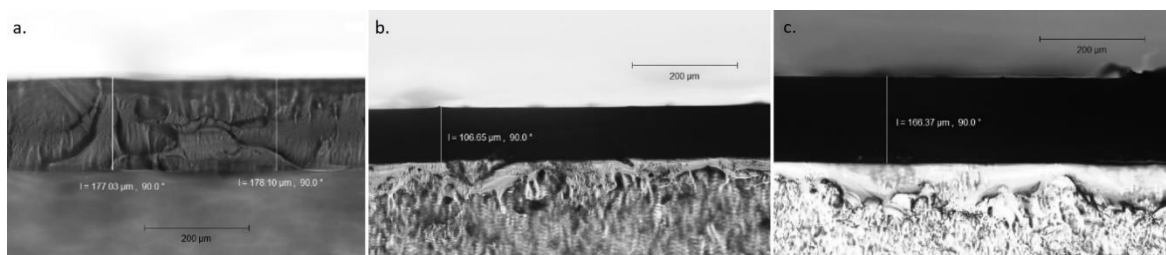


Figura 20. Espesor de las películas obtenidas variando la proporción de los plastificantes a) NaAlgCG9P1, b) NaAlgCG7P3 y c) NaAlgCG5P5.

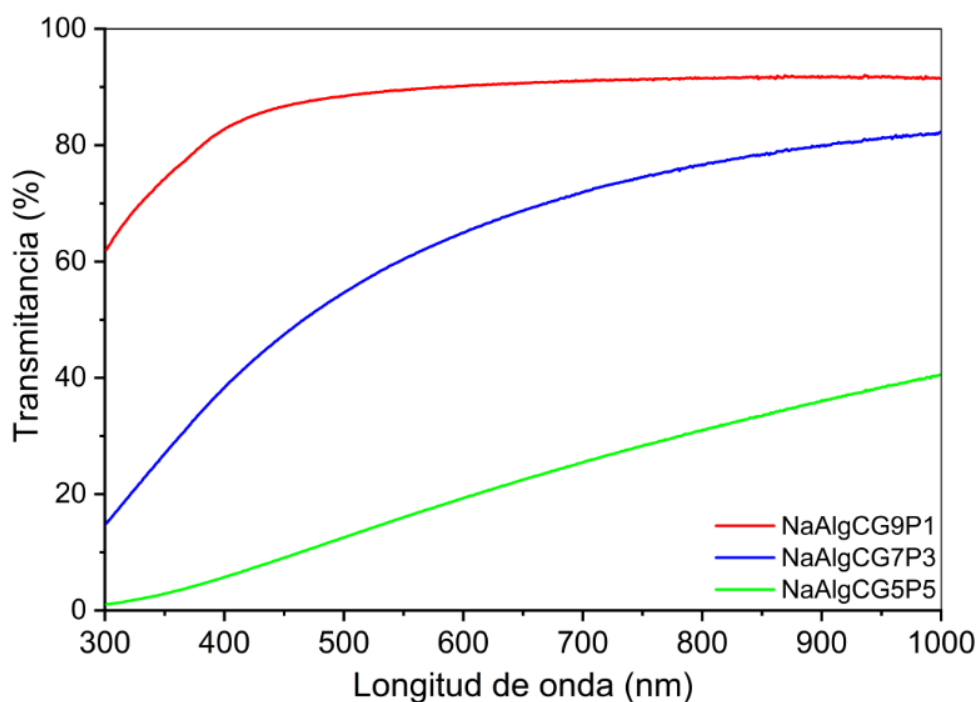


Figura 21. Espectros de transmitancia UV-Vis de las películas NaAlgCG9P1, NaAlgCG7P3 y NaAlgCG5P5.

El valor de opacidad de las películas se determinó empleando la ecuación 9 (numeral 3.5.9). Por otro lado, el contenido de humedad en las películas se determinó empleando la ecuación 10 (numeral 3.5.10.). Ambos resultados se detallan en la tabla 15.

Tabla 15. Valores de espesor (μm), transmitancia a 600 nm (T%), opacidad (nm mm^{-1}) y contenido de humedad (g g^{-1}) de las películas obtenidas según la proporción de plastificantes

<i>Muestra</i>	<i>Espesor</i> (\bar{X} - μm)	<i>Visible</i> (600 nm – T%)	<i>Opacidad</i> (A – nm mm^{-1})	<i>Cont. Humedad</i> (g (H_2O) g^{-1} (M.S.))
<i>NaAlgCG9P1</i>	173.43	90.1798	0.2588	0.8975
<i>NaAlgCG7P3</i>	102.92	64.9262	1.8225	0.7654
<i>NaAlgCG5P5</i>	164.57	19.3279	4.3374	0.3145

Tal como se evidencia en la **tabla 15**, el aumento de PEG 400 incrementa la opacidad de las películas. Esto se debe a que el PEG 400 se dispersa de manera heterogénea en la matriz

polimérica del alginato ocasionando que la luz se disperse más y aumente la opacidad [176]. Por otro lado, el glicerol al ser una molécula de menor tamaño y presentar mayor cantidad de grupos polares (-OH) es más compatible con la matriz polimérica, lo que le permite desarrollar enlaces puente hidrógeno con los grupos hidroxilos del polímero [177]. Sin embargo, el aumento de grupos polares genera un incremento en el contenido de humedad de las películas.

4.4.1.2. Películas compuestas a base de alginato de sodio.

Según especificaciones del proveedor, el alginato comercial proviene de la especie *Macrocystis pyrifera*. Por tal motivo, las películas NaAlgCG9P1ki (Fig. 22a) y NaAlgMG9P1ki (Fig. 22b) visualmente no presentaron mucha diferencia en la tonalidad.

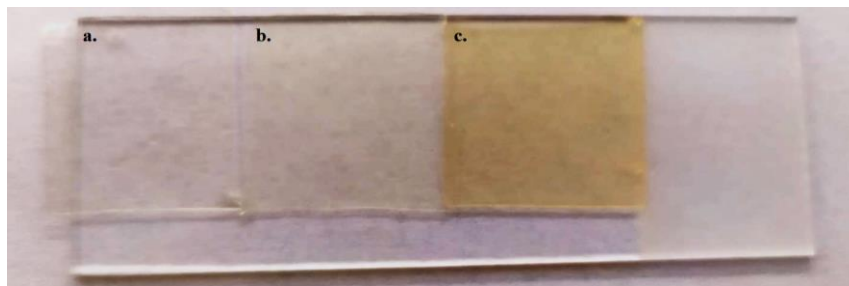


Figura 22. Películas compuestas a base de alginato de sodio a) NaAlgCG9P1ki, b) NaAlgMG9P1ki y c) NaAlgLG9P1ki.

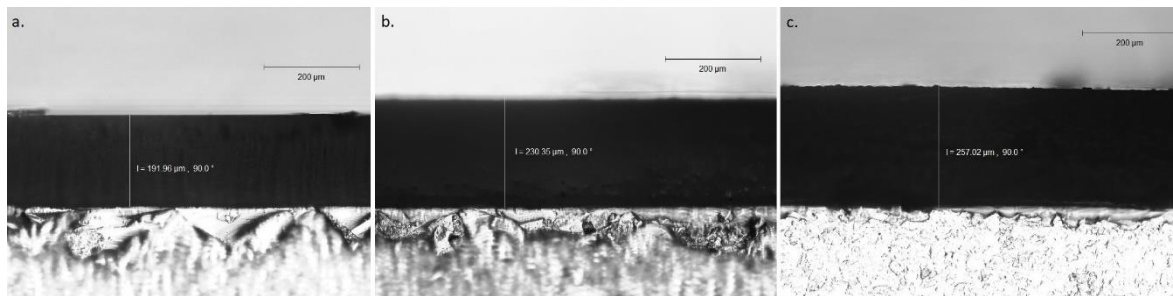


Figura 23. Espesor de las películas compuestas a base de alginato de sodio a) NaAlgCG9P1ki, b) NaAlgMG9P1ki y c) NaAlgLG9P1ki.

Sin embargo, la película compuesta a base de alginato de sodio extraído de *Lessonia* (NaAlgLG9P1ki) mostró mayor tonalidad en comparación con las otras películas (Fig. 22c).

Por tal motivo, se calculó la opacidad de las películas compuestas reemplazando los valores del promedio del espesor (Fig. 23) y el porcentaje de transmitancia (Fig. 24) en la ecuación 9 (numeral 3.5.9.). Los resultados obtenidos se detallan en la tabla 16.

Tabla 16. Valores de espesor (μm), transmitancia a 600 nm (T%) y opacidad de las películas NaAlgCG9P1ki, NaAlgMG9P1ki y NaAlgLG9P1ki.

# Muestra	Espesor (\bar{X} - μm)	Visible (600 nm - T%)	Opacidad (AU - nm mm^{-1})
<i>NaAlgCG9P1ki</i>	192.28	77.2858	0.5819
<i>NaAlgMG9P1ki</i>	227.61	34.4352	2.0341
<i>NaAlgLG9P1ki</i>	250.50	22.4689	2.5885

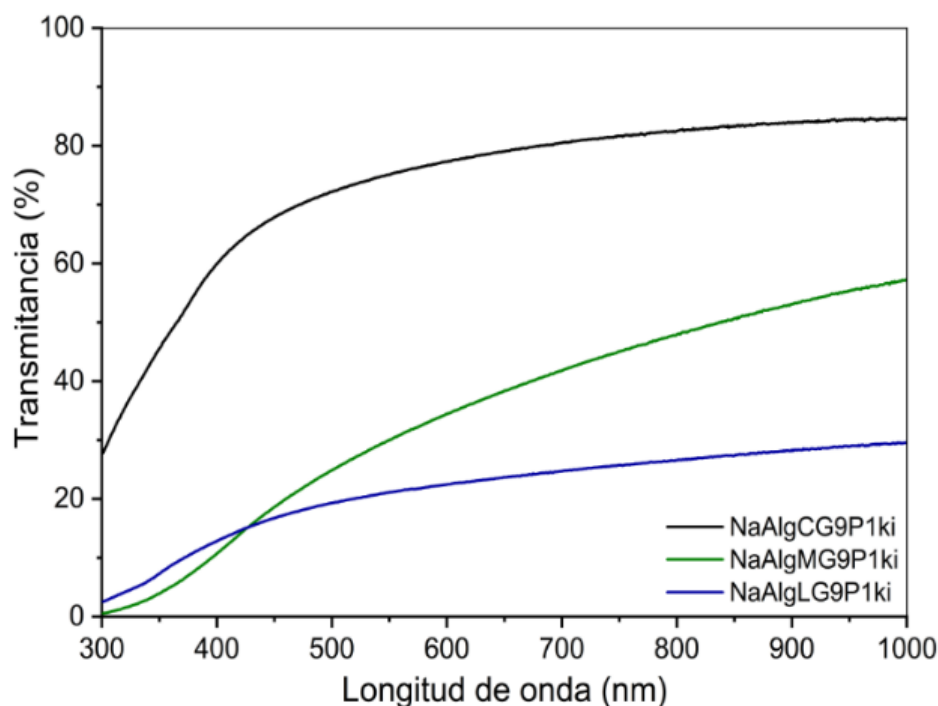


Figura 24. Espectros de transmitancia UV-Vis de las películas NaAlgCG9P1ki, NaAlgMG9P1ki y NaAlgLG9P1ki.

Tal como se observa en la tabla 16, la película compuesta NaAlgMG9P1ki presenta mayor opacidad que la película NaAlgCG9P1ki. Lo cual es acorde con el porcentaje de cristalinidad de las muestras de alginato de sodio, siendo el alginato comercial el que presenta mayor pureza en comparación con el alginato extraído de *Macrocystis*. Según Costa [178], la presencia de sales de calcio conduciría a la formación de enlaces más fuertes en la matriz polimérica generando menor espacio entre las cadenas del polímero y, por lo tanto, reduciría la luz que pasa a través de las películas aumentando el valor de opacidad.

4.4.2. Termogravimetría DSC.

Durante el proceso de calentamiento (Ciclo 3) del ensayo por DSC (Fig. 25d), las películas de alginato plastificadas con diferentes proporciones de glicerol y PEG-400 mostraron un pico exotérmico y un pico endotérmico. El pico endotérmico está relacionado a la temperatura de fusión del agua [179], y el pico exotérmico corresponde al proceso de

crystalización de un material polimérico que presenta núcleos crecidos durante el paso de enfriamiento anterior (Ciclo 2) y es calentado por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) (Ciclo 3) [180]. Este proceso se denomina “Cristalización en frío” (T_{cc}) [181] y ocurre entre la T_g y la temperatura de fusión (T_m) [182] y es atribuido a la retención de agua por el polímero [183].

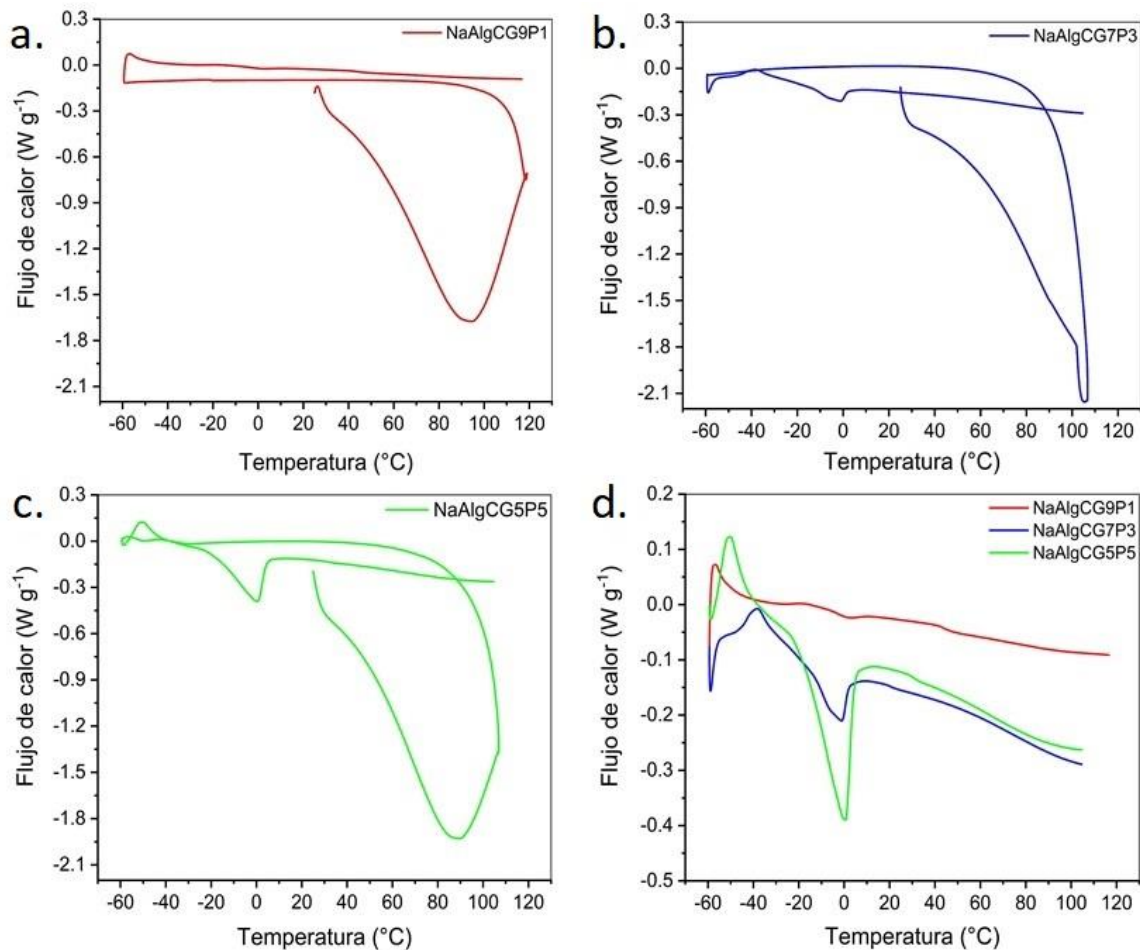


Figura 25. Termogramas DSC de las películas de alginato a) NaAlgCG9P1, b) NaAlgCG7P3 y c) NaAlgCG5P5. Proceso de recalentamiento d) ciclo 3.

En la figura 25, cuando la proporción entre glicerol y PEG-400 es 9:1 el pico exotérmico de la película se ubica a $-57\text{ }^{\circ}\text{C}$, cuando la relación es 7:3 se desplaza a $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ y cuando la proporción es 5:5 el pico es cercano $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Según la literatura, la temperatura de cristalización en frío se desplaza hacia el lado de baja temperatura con el aumento del contenido de agua en la película [183], lo cual concuerda con el resultado de contenido de agua en la tabla 15. Por otro lado, el incremento de PEG-400 facilita el proceso de cristalización en frío, disminuyendo el valor de T_{cc} significativamente [184].

Según Talik et al. [185], el pico endotérmico relacionado al punto de fusión de agua incrementa según el aumento del contenido de agua en la película. Sin embargo, no es acorde a los resultados reportados en la *tabla 15* debido a que la película *NaAlgCG5P5* tiene menor contenido de agua.

4.4.3. Termogravimetría TGA.

Los eventos térmicos que ocurren en el análisis termogravimétrico TGA de las películas de alginato son: deshidratación (pérdida de agua en las películas), degradación del material (pérdida de plastificantes y ruptura de enlaces), degradación de la matriz polimérica (degradación de la estructura orgánica del o los polímeros) y carbonización [186,187].

Los valores de pérdida de masa de los termogramas TGA de las películas *NaAlgCG9P1*, *NaAlgCG7P3* y *NaAlgCG5P5* (Fig. 26) se detallan en la tabla 17.

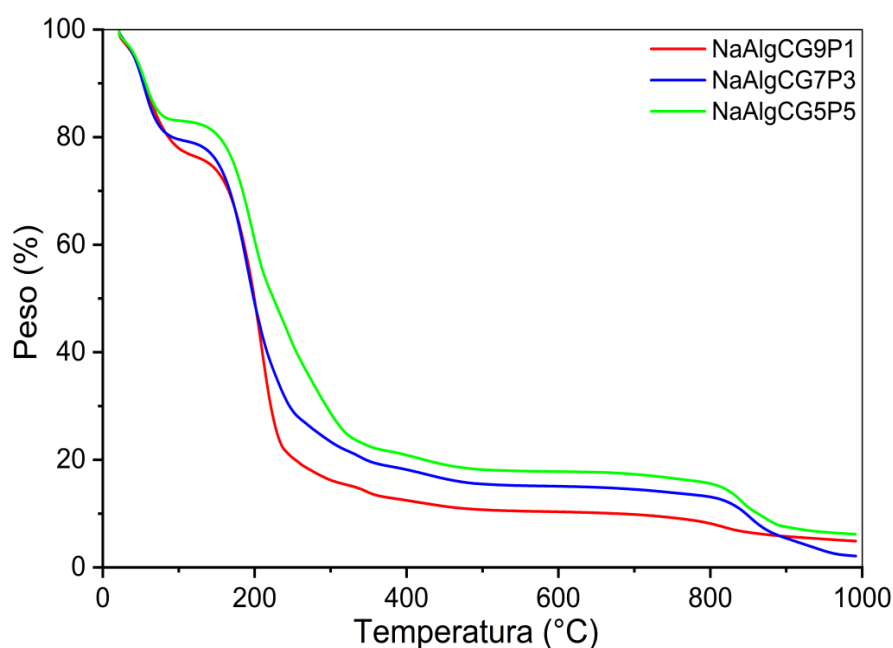


Figura 26. Termogramas TGA de las películas *NaAlgCG9P1*, *NaAlgCG7P3* y *NaAlgCG5P5* en atmósfera inerte (N_2) con una tasa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

En la tabla 17 se observa que, a mayor cantidad de glicerol en la mezcla de los plastificantes, mayor pérdida de masa durante el evento de “deshidratación”. Sin embargo, la variación en la relación de los plastificantes no influye en la pérdida de masa durante el evento térmico de “degradación del material” debido que los resultados obtenidos durante este evento son muy cercanos.

Tabla 17. Valores obtenidos de los termogramas TGA de las películas NaAlgCG9P1, NaAlgCG7P3 y NaAlgCG5P5.

<i>Muestra</i>	<i>Masa (mg)</i>	<i>Evento térmico</i>	$\Delta T / ^\circ C$	<i>Pérdida de masa (%)</i>	<i>Residuo (%)</i>
<i>NaAlgCG9P1</i>	5.176	Deshidratación	22.0 – 120.3	22.8	
		Degrad. material	120.3 – 321.3	61.1	
		Degrad. Matriz Pol.	321.3 – 615.0	5.1	
		Carbonización	615.0 – 989.5	5.41	
		Residuo carbonizado	989.5		5.59
<i>NaAlgCG7P3</i>	5.051	Deshidratación	21.0 – 108.2	20.3	
		Degrad. Película	108.2 – 377.8	61.0	
		Degrad. Matriz Pol.	377.8 – 615.8	3.76	
		Carbonización	615.8 – 991.5	12.92	
		Residuo carbonizado	991.5		2.02
<i>NaAlgCG5P5</i>	5.470	Deshidratación	22.1 – 105.0	17.0	
		Degrad. Película	105.0 – 379.4	62.0	
		Degrad. Matriz Pol.	379.4 – 630.3	3.79	
		Carbonización	630.3 – 990.1	11.58	
		Residuo carbonizado	990.1		5.63

Los valores de pérdida de masa de los termogramas TGA de las películas compuestas NaAlgCG9P1k, NaAlgCG9P1i y NaAlgCG9P1ki (Fig. 27) se detallan en la tabla 18.

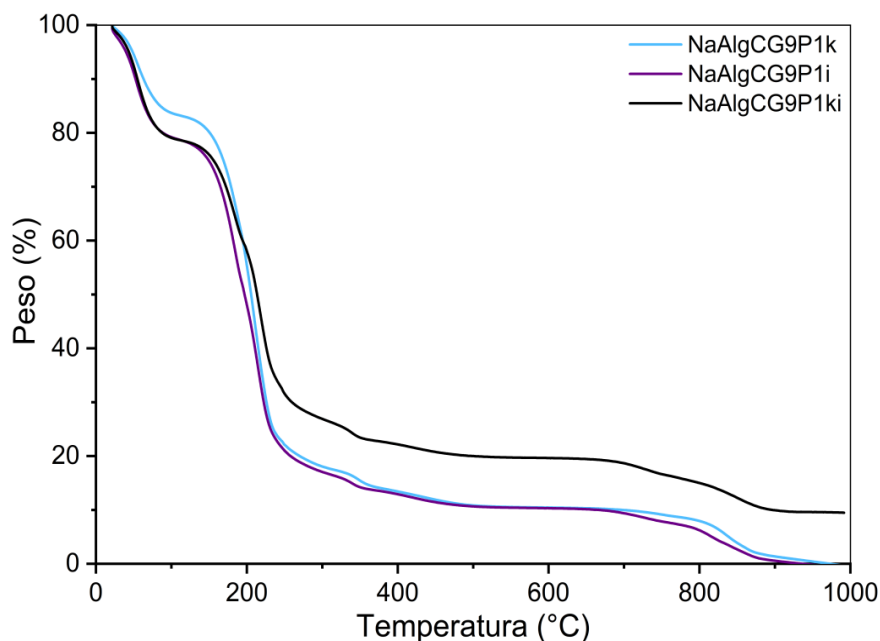


Figura 27. Termogramas TGA de las películas NaAlgCG9P1k, NaAlgCG9P1i y NaAlgCG9P1ki en atmósfera inerte (N_2) con una tasa de calentamiento de $10\ ^\circ C\ min^{-1}$.

En la tabla 18 se observa que la adición de ι-carragenano en la preparación de películas compuestas a base de alginato de sodio (NaAlgCG9P1i) incrementó la pérdida de masa durante el evento térmico de “deshidratación” en comparación con la película compuesta a

base de alginato que contiene κ -carragenano (NaAlgCG9P1k). Por otro lado, la película compuesta a base de alginato de sodio que contiene ambos carragenanos (NaAlgCG9P1ki) presentó mayor porcentaje de residuo carbonizado.

El ι -carragenano incrementa el carácter hidrofílico en las películas, el cual es representado por mayor pérdida de masa durante el proceso de deshidratación. Esto se debe a que posee mayor cantidad de grupos éster sulfato los cuales son altamente polares, en comparación con el κ -carragenano. Por otro lado, la presencia de carragenanos en las películas incrementa la cantidad de residuos carbonosos debido que los pesos residuales del κ - y ι -carragenano puros son del 16 % y el 21 %, respectivamente [188-190].

Tabla 18. Valores obtenidos de los termogramas TGA de las películas NaAlgCG9P1k, NaAlgCG9P1i y NaAlgCG9P1ki en atmósfera inerte.

<i>Muestra</i>	<i>Masa (mg)</i>	<i>Evento térmico</i>	<i>$\Delta T / ^\circ C$</i>	<i>Pérdida de masa (%)</i>	<i>Residuo (%)</i>
<i>NaAlgCG9P1k</i>	5.131	Deshidratación	21.1 – 113.9	16.4	
		Degrad. material	113.9 – 581.9	72.1	
		Degrad. Matriz Pol.	581.9 – 909.5	9.32	
		Carbonización	909.5 – 991.3	1.21	
		Residuo carbonizado	991.3		0.97
<i>NaAlgCG9P1i</i>	4.740	Deshidratación	22.2 – 109.0	20.2	
		Degrad. material	109.0 – 594.8	67.5	
		Degrad. Matriz Pol.	594.8 – 901.5	9.71	
		Carbonización	901.5 – 992.2	1.28	
		Residuo carbonizado	992.2		1.31
<i>NaAlgCG9P1ki</i>	5.187	Deshidratación	20.9 – 115.4	21.1	
		Degrad. material	111.4 – 599.6	58.0	
		Degrad. Matriz Pol.	599.6 – 936.9	10.01	
		Carbonización	936.9 – 992.3	0.13	
		Residuo carbonizado	992.3		9.76

Los valores de pérdida de masa de los termogramas TGA de las películas compuestas a base de alginato de sodio extraído de algas pardas/ κ -carragenano/ ι -carragenano, plastificadas con glicerol y PEG-400 en proporción 9:1 (Fig. 28) se detallan en la tabla 19.

En la tabla 19 se observa que las películas compuestas elaboradas con alginato de sodio extraído de algas pardas presentan valores muy cercanos en los eventos térmicos de “deshidratación” y “degradación del material”, en comparación con la película elaborada con alginato de sodio comercial (NaAlgCG9P1ki) (Tabla 18). Adicionalmente se observa

que estas películas presentan mayor porcentaje de residuo, lo cual es conforme a los resultados obtenidos de los termogramas TGA de los alginatos (Tabla 10).

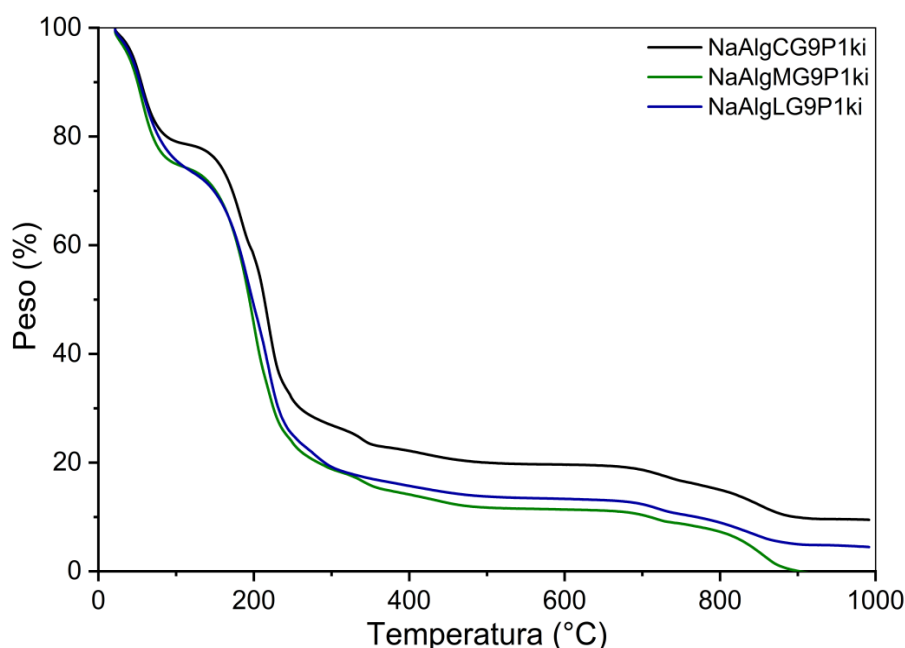


Figura 28. Termogramas TGA de las películas NaAlgCG9P1ki, NaAlgMG9P1ki y NaAlgLG9P1ki en atmósfera inerte (N₂) con una tasa de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

Tabla 19. Valores obtenidos de los termogramas TGA de las películas NaAlgMG9P1ki y NaAlgLG9P1ki en atmósfera inerte.

<i>Muestra</i>	<i>Masa (mg)</i>	<i>Evento térmico</i>	<i>ΔT / °C</i>	<i>Pérdida de masa (%)</i>	<i>Residuo (%)</i>
<i>NaAlgMG9P1ki</i>	5.142	Deshidratación	21.8 – 109.8	22.5	
		Degrad. material	109.8 – 598.0	61.2	
		Degrad. Matriz Pol.	598.0 – 947.4	3.7	
		Carbonización	947.4 – 991.0	0.1	
		Residuo carbonizado	991.0		
<i>NaAlgLG9P1ki</i>	4.863	Deshidratación	21.0 – 118.7	23.0	
		Degrad. material	118.7 – 602.0	59.1	
		Degrad. Matriz Pol.	602.0 – 918.4	4.2	
		Carbonización	918.4 – 989.9	0.2	
		Residuo carbonizado	989.9		

Los valores de pérdida de masa de los termogramas TGA de las películas compuestas a base de alginato de sodio cargadas con aminoetoxivinilglicina (AVG) (Fig. 29), se detallan en la tabla 20.

En la tabla 20 se observa que las películas cargadas con AVG no presentaron diferencias en los porcentajes de pérdida de masa durante los dos primeros eventos térmicos. Esto se debe a que los polisacáridos no son solubles en etanol, por lo tanto, disminuyó el grado de

hinchamiento de las películas y con ello el porcentaje de pérdida de masa durante los procesos de deshidratación y degradación del material [191].

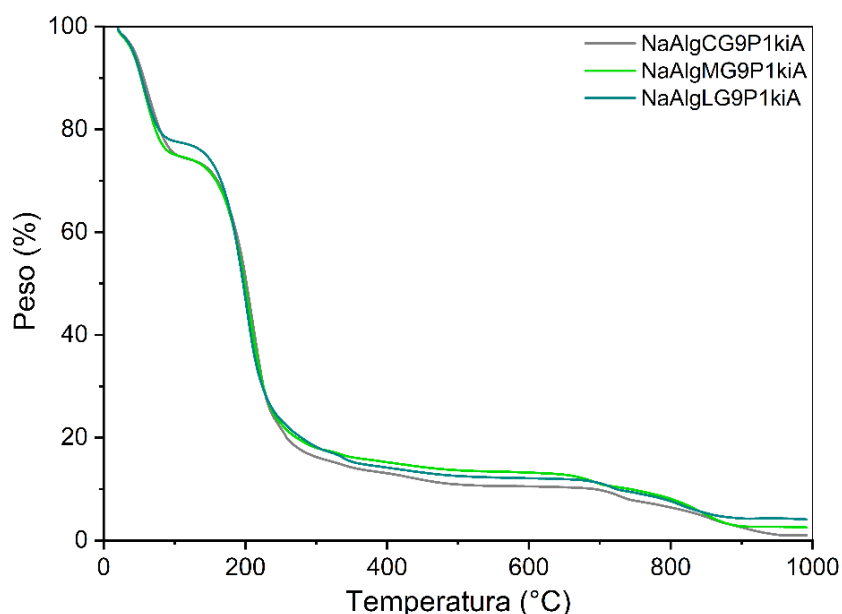


Figura 29. Termogramas TGA de las películas NaAlgCG9P1kiA, NaAlgMG9P1kiA y NaAlgLG9P1kiA en atmósfera inerte (N₂) con una tasa de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

Tabla 20. Valores obtenidos de los termogramas TGA de las películas NaAlgCG9P1kiA, NaAlgMG9P1kiA y NaAlgLG9P1kiA en atmósfera inerte.

<i>Muestra</i>	<i>Masa (mg)</i>	<i>Evento térmico</i>	<i>ΔT / °C</i>	<i>Pérdida de masa (%)</i>	<i>Residuo (%)</i>
<i>NaAlgCG9P1kiA</i>	6.474	Deshidratación	18.9 – 117.3	25.6	
		Degrad. material	117.3 – 318.2	58.8	
		Degrad. Matriz Pol.	318.2 – 566.0	4.87	
		Carbonización	566.0 – 992.3	9.59	
		Residuo carbonizado	990.4		1.14
<i>NaAlgMG9P1kiA</i>	6.053	Deshidratación	20.0 – 110.0	25.3	
		Degrad. material	110.0 – 313.8	57.2	
		Degrad. Matriz Pol.	313.8 – 551.3	4.1	
		Carbonización	551.3 – 991.8	11.0	
		Residuo carbonizado	991.8		2.40
<i>NaAlgLG9P1kiA</i>	6.229	Deshidratación	19.7 – 105.6	22.1	
		Degrad. material	105.6 – 316.7	60.3	
		Degrad. Matriz Pol.	316.7 – 617.3	5.2	
		Carbonización	617.3 – 990.1	8.0	
		Residuo carbonizado	990.1		4.40

4.4.4. FTIR

Los espectros FTIR de las películas de alginato plastificadas con la mezcla de glicerol y PEG 400 en diferentes proporciones se muestran en la *figura 30*.

Los espectros FTIR de las películas NaAlgCG9P1, NaAlgCG7P3 y NaAlgCG5P5, presentaron bandas a 3292 cm^{-1} (estiramiento $-\text{OH}$), 2931 cm^{-1} y 2879 cm^{-1} (estiramiento C-H) [192], 1605 cm^{-1} y 1409 cm^{-1} (estiramiento asimétrico y simétrico del grupo carboxilato, respectivamente) [169], 1296 cm^{-1} (presencia de polioles) [93], 1244 cm^{-1} (estiramiento C-OH), 1090 cm^{-1} (estiramiento C-O-C) [194], 1029 cm^{-1} (estiramiento del enlace C-OH) y 923 cm^{-1} enlace C-H [195].

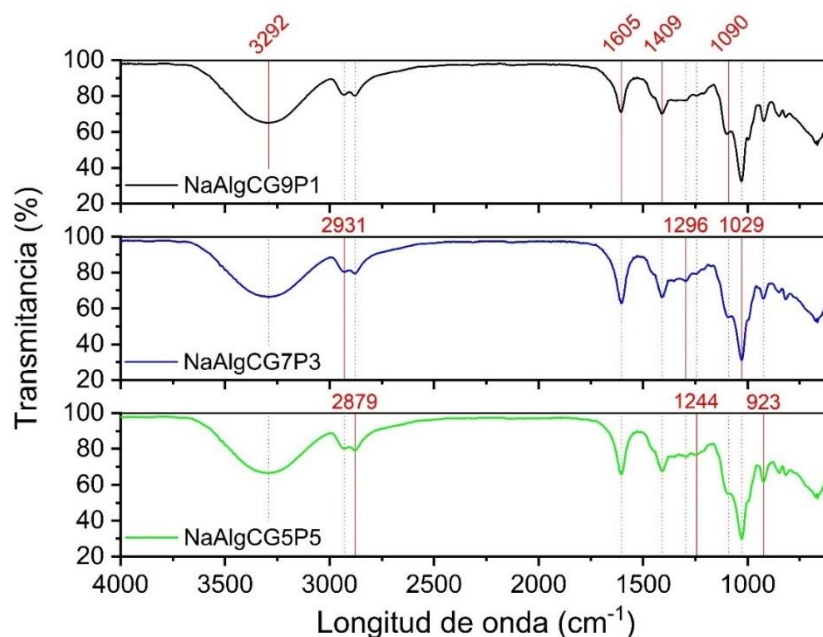


Figura 30. Espectros FTIR de las películas NaAlgCG9P1, NaAlgCG7P3 y NaAlgCG5P5.

Los espectros FTIR de las películas compuestas NaAlgCG9P1k, NaAlgCG9P1i y NaAlgCG9P1ki se muestran en la figura 31. Estos espectros FTIR no presentaron variación en las bandas correspondientes al espectro FTIR de la película NaAlgCG9P1 (Fig. 30), la cual se utilizó como patrón de referencia en la preparación de películas compuestas.

Por otro lado, las bandas a 1029 cm^{-1} (vibración S=O) [196] y 923 cm^{-1} (estiramiento C-O-C del 3,6-anhidro-D-galactosa) [197,198], se relacionan a los derivados de carragenano. Por lo que se presume una interacción entre las matrices poliméricas de los carragenanos y el alginato de sodio.

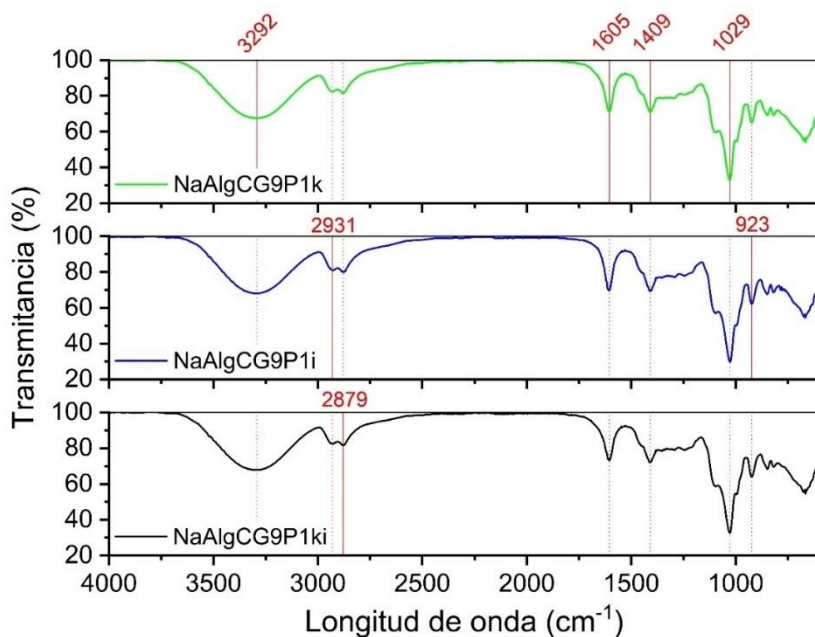


Figura 31. Espectros FTIR de las películas NaAlgCG9P1k, NaAlgCG9P1i y NaAlgCG9P1ki.

Los espectros FTIR de las películas compuestas NaAlgMG9P1ki y NaAlgLG9P1ki (Fig. 32) mostraron una banda a 1350 cm^{-1} correspondiente al estiramiento alifático C-H [199], por lo que se asume una interacción con los plastificantes, en comparación con la película NaAlgCG9P1ki.

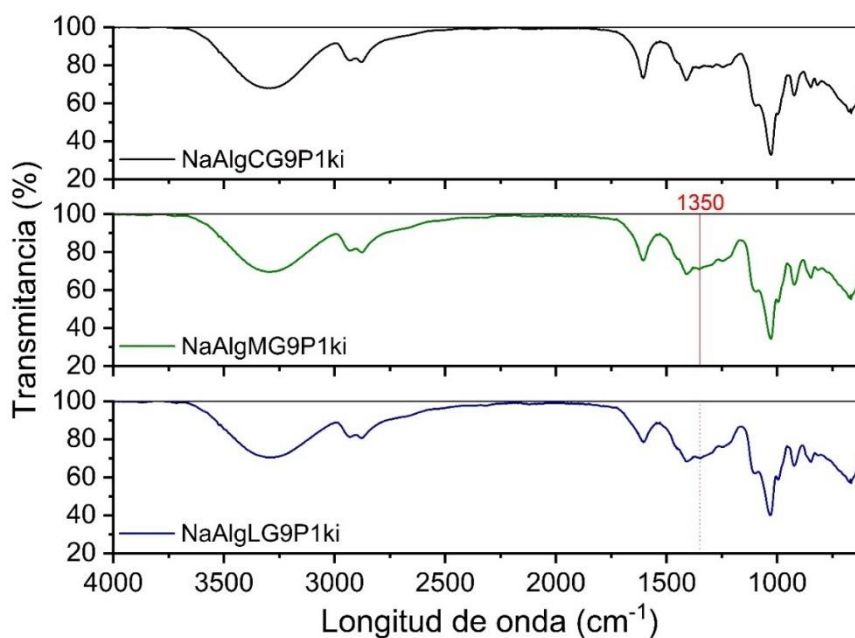


Figura 32. Espectros FTIR de las películas NaAlgCG9P1ki, NaAlgMG9P1ki y NaAlgLG9P1ki.

Los espectros FTIR de las películas compuestas cargadas con aminoetoxivinilglicina NaAlgCG9P1kiA, NaAlgMG9P1kiA y NaAlgLG9P1kiA se muestran en la figura 33.

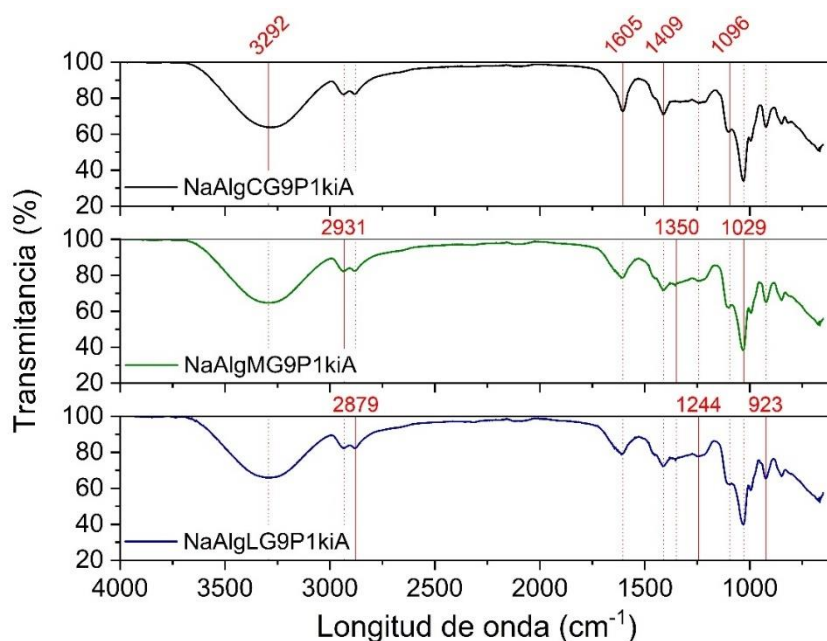


Figura 33. Espectros FTIR de las películas cargadas con AVG (NaAlgCG9P1kiA, NaAlgMG9P1kiA y NaAlgLG9P1kiA).

Los espectros FTIR de las películas compuestas cargadas con AVG (Fig. 33), no presentaron bandas adicionales con respecto a las películas compuestas sin AVG (Fig. 32), por lo que se presume que la adición de AVG no afectó las matrices poliméricas de las películas.

Los espectros FTIR de las películas compuestas cargadas con AVG después del proceso de liberación en una solución etanólica (etanol 70°) (NaAlgCG9P1kiA, NaAlgMG9P1kiA y NaAlgLG9P1kiA) se muestran en la figura 34. En estos espectros se evidencia la desaparición de las bandas a 2879 cm^{-1} (la cual apareció con la adición de los plastificantes en la preparación de películas de alginato), 1350 cm^{-1} , 1244 cm^{-1} , 1096 cm^{-1} , 923 cm^{-1} y 665 cm^{-1} . Sin embargo, se observa la aparición de las bandas a 1240 cm^{-1} , 931 cm^{-1} , 848 cm^{-1} y 700 cm^{-1} correspondientes al estiramiento O=S=O [200], estiramiento C-O del grupo anhidro en el α -D-galactopiranososa, estiramiento C-O-SO₃⁻ en el C4 de la unidad β -D-galactopiranososa) [201] y estiramiento C-S [180], respectivamente.

Por otro lado, solo las películas NaAlgMG9P1kiAL y NaAlgLG9P1kiAL mostraron bandas cercanas a 1160 cm^{-1} (estiramiento C-O-C) [200], 1124 cm^{-1} (estiramiento C-O y C-C del anillo piranososa del ácido β -D-manurónico) y 1067 cm^{-1} (estiramiento C-O del 3,6-anhidrogalactosa) [203]. Y la película NaAlgLG9P1kiAL mostró una banda adicional a 1319 cm^{-1} correspondiente a la flexión del C-H en el anillo piranósico [204].

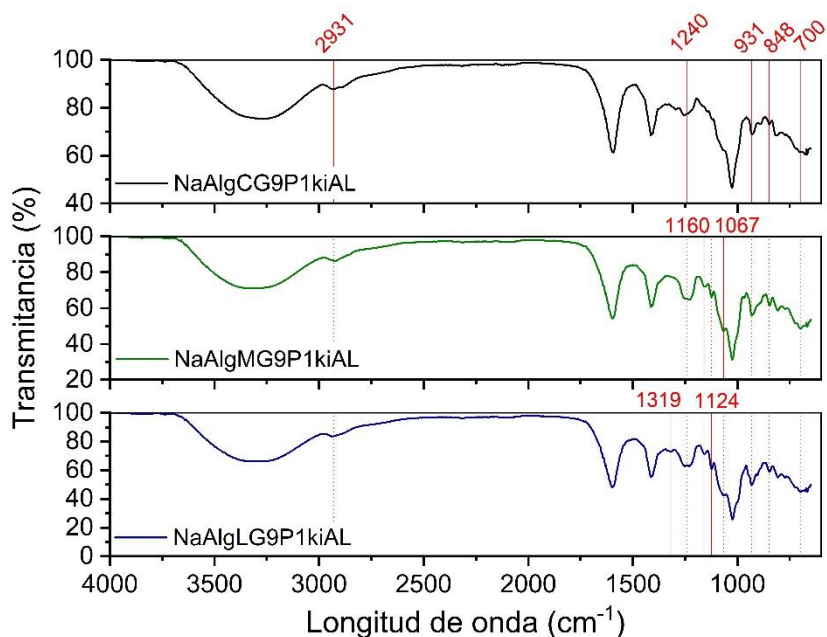


Figura 34. Espectros FTIR de las películas cargadas con AVG después del proceso de liberación en una solución etanólica (NaAlgCG9P1kiAL, NaAlgMG9P1kiAL y NaAlgLG9P1kiAL).

La aparición de bandas correspondientes a grupos polares, después del proceso de liberación de AVG, permite asumir la posible formación de nuevos enlaces puente hidrógeno. Esto se debe a que la interacción entre el agua y las matrices poliméricas podría ser reemplazada por la interacción alcohol – matriz polimérica, debido a la fuerte afinidad entre el agua y el alcohol [205].

4.4.5. DRX

El difractograma DRX de la película NaAlgCG9P1 (Fig. 35) presenta un pico cercano a 20.73° el cual corresponde a la unidad manuronato y un porcentaje de cristalinidad de 23.75 % (Tabla 21). Según Gao et al. [205], la presencia de glicerol disminuye el pico de 13° e intensifica el pico cercano a 21° , lo que indica que la microestructura de la película es homogénea y existe una interacción entre los plastificantes y la matriz polimérica.

Tabla 21. Picos de difracción e índice de cristalinidad de la película de alginato de sodio.

<i>Muestra</i>	<i>Unidad Manuronato (M)</i>	<i>Cristalinidad (%)</i>
<i>NaAlgCG9P1</i>	20.73°	23.75

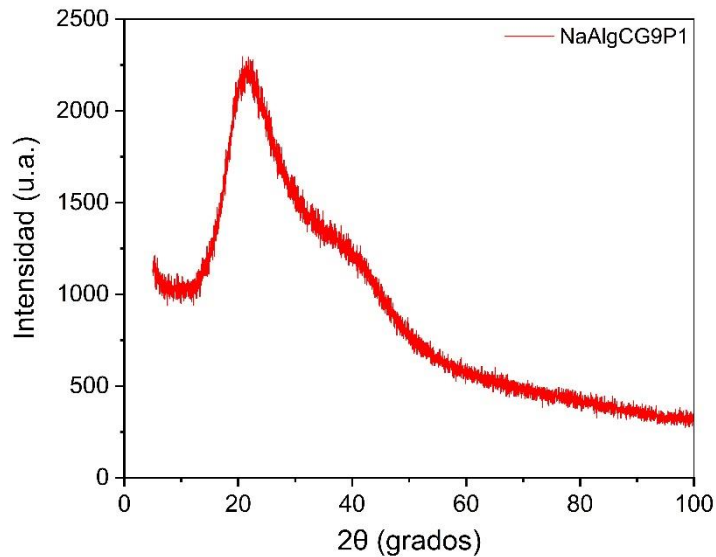


Figura 35. Diffractograma DRX de la película NaAlgCG9P1.

Los difractogramas DRX las películas NaAlgCG9P1ki, NaAlgMG9P1ki y NaAlgLG9P1ki (Fig. 36) muestran un pico correspondiente a la unidad manuronato cercano a 21° y un halo amorfo cercano a 39° [206]. Sin embargo, el porcentaje de cristalinidad disminuye en las películas preparadas con alginato de sodio extraído (NaAlgMG9P1ki y NaAlgLG9P1ki) (Tabla 22), lo cual concuerda con los valores de cristalinidad de las muestras de alginato de sodio (Tabla 11). Por lo tanto, se asume que la película NaAlgCG9P1ki presenta una microestructura más homogénea que las películas NaAlgMG9P1ki y NaAlgLG9P1ki.

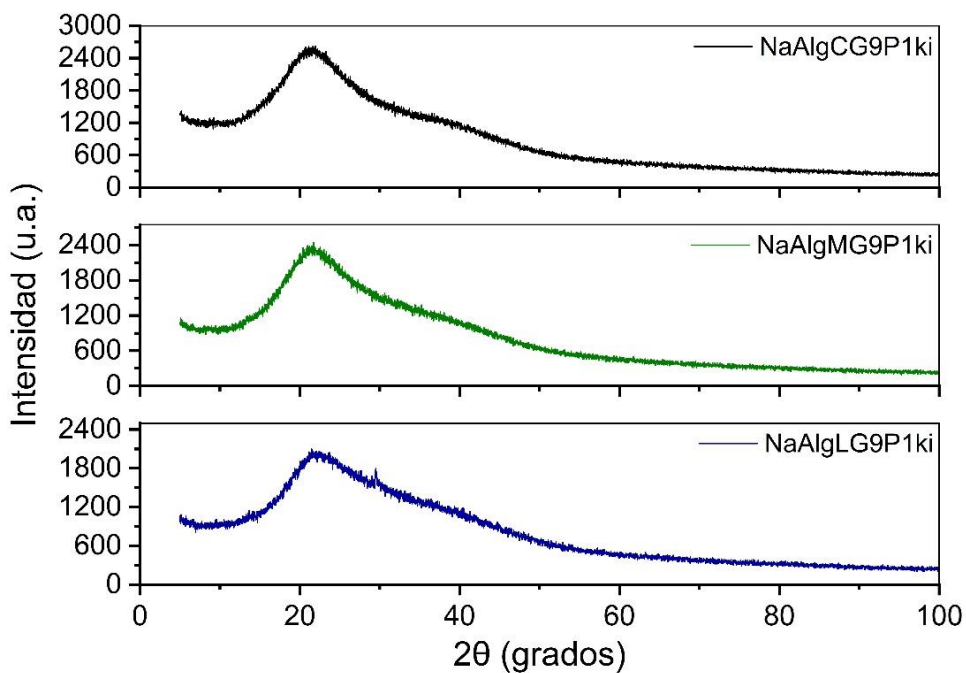


Figura 36. Difractogramas DRX de las películas NaAlgCG9P1ki, NaAlgMG9P1ki y NaAlgLG9P1ki.

Tabla 22. Picos de difracción e índice de cristalinidad de las películas compuestas a base de alginato de sodio.

<i>Muestra</i>	<i>Unidad Manuronato (M)</i>	<i>Cristalinidad (%)</i>
<i>NaAlgCG9P1ki</i>	21.10°	27.04
<i>NaAlgMG9P1ki</i>	21.71°	25.97
<i>NaAlgLG9P1ki</i>	21.47°	23.48

Los difractogramas DRX las películas compuestas cargadas con aminoetoxivinilglicina – AVG (Fig. 37) muestran un pico correspondiente a la unidad manuronato cercano a 21°.

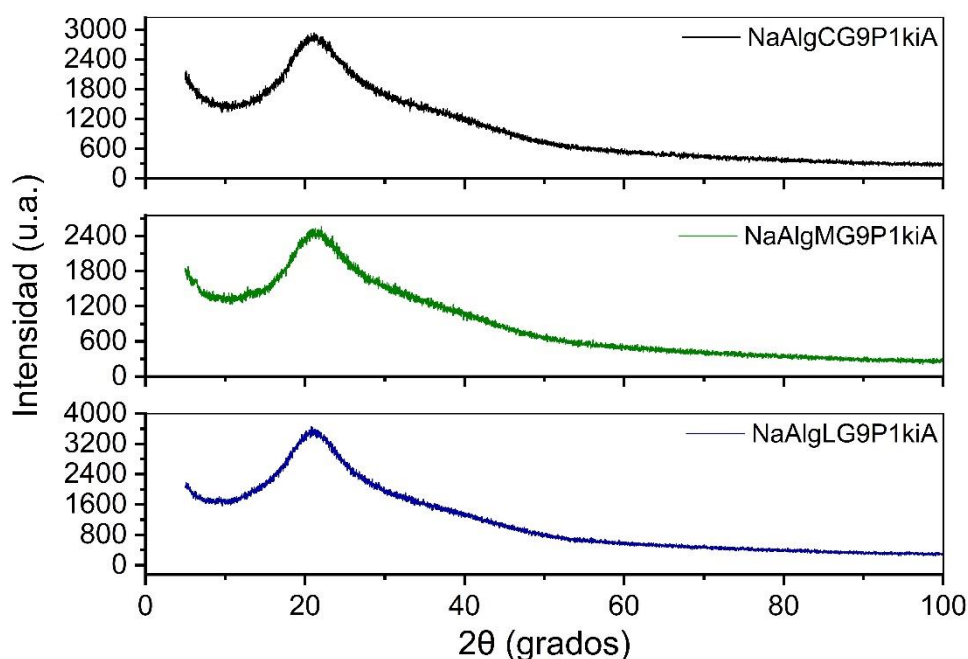


Figura 37. Difractogramas DRX de las películas cargadas con AVG (NaAlgCG9P1kiA, NaAlgMG9P1kiA y NaAlgLG9P1kiA).

Tal como se observa en la tabla 23, el cargado de AVG en solución etanólica incrementó la cristalinidad de las películas lo que sugiere la formación de microagregados cristalinos debido a la interacción entre los grupos amino del AVG y los grupos carboxilos del alginato [207].

Tabla 23. Picos de difracción e índice de cristalinidad de las películas compuestas a base de alginato de sodio cargadas con AVG.

<i>Muestra</i>	<i>Unidad Manuronato (M)</i>	<i>Cristalinidad (%)</i>
<i>NaAlgCG9P1kiA</i>	21.08°	45.73
<i>NaAlgMG9P1kiA</i>	21.16°	36.17
<i>NaAlgLG9P1kiA</i>	21.06°	28.40

4.4.6. SEM

Las películas de alginato presentan una superficie ligeramente homogénea cuando se emplea mayor proporción de glicerol (Fig. 38a) en la mezcla de los plastificantes, pero incrementa su rugosidad superficial con el aumento de PEG-400 (Fig. 38c). Esto se debe al contenido relativamente bajo de grupos hidroxilo presentes en el PEG-400, lo que provoca una separación de fases (exclusión física) e incompatibilidad con la matriz polimérica [208] haciendo que el plastificante migre a la superficie de la película [209].

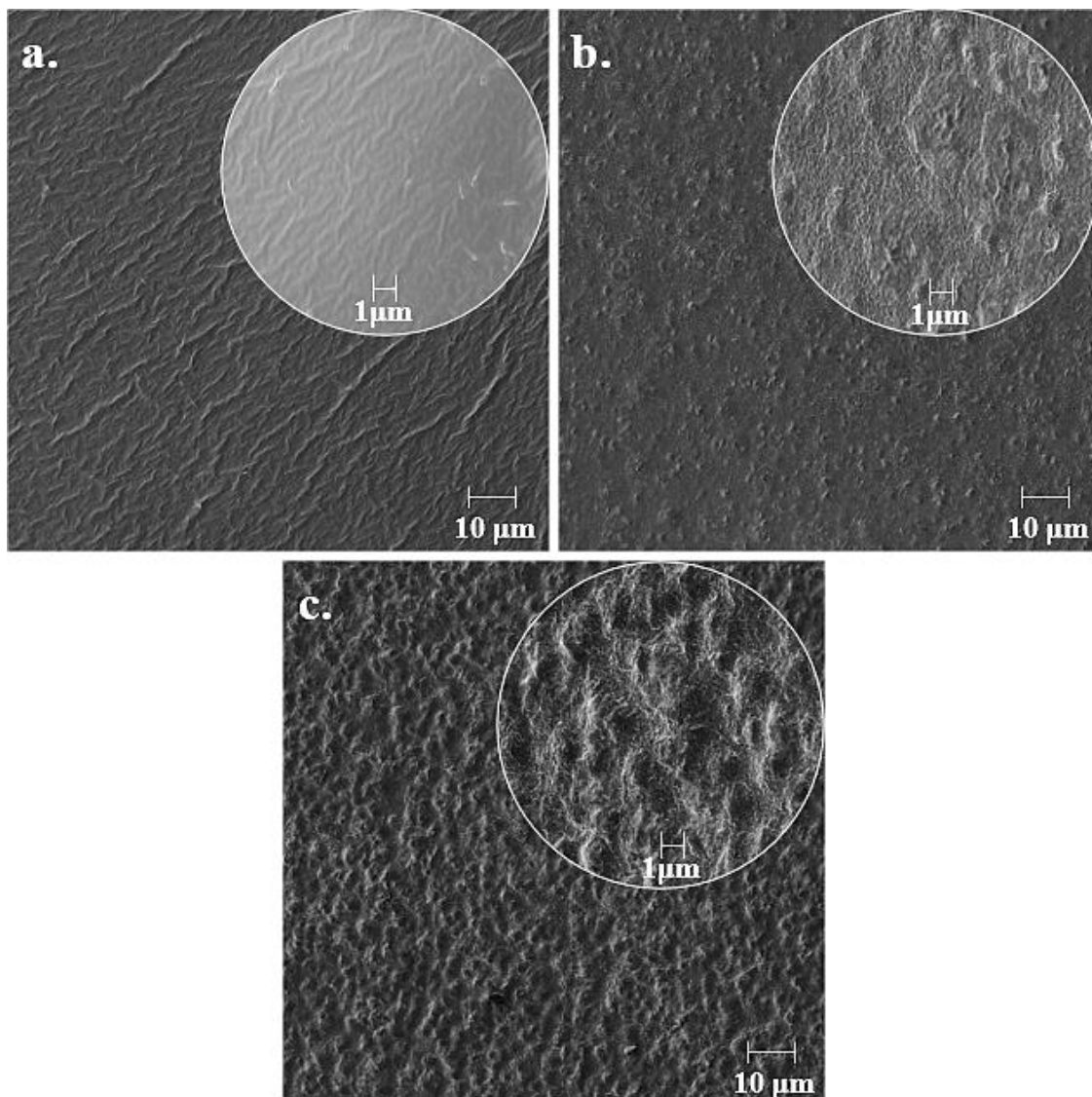


Figura 38. Imágenes SEM con un aumento de 1.00 KX (10 μm) y 5.00 KX (1 μm) en la superficie de las películas de alginato a) NaAlgCG9P1, b) NaAlgCG7P3 y c) NaAlgCG5P5.

Por otro lado, las películas compuestas NaAlgCG9P1k y NaAlgCG9P1i presentan diferencias en la superficie en relación al tipo de carragenano empleado. En la figura 39 se

observa que la película NaAlgCG9P1k (Fig. 39a) presenta una superficie menos rugosa (escala de 1 μm) en comparación con la película NaAlgCG9P1i (Fig. 39b). Esto se debe a la rápida gelificación del ι -carragenano debido a la presencia de sales y/o temperatura [146], y el uso de plastificantes los cuales reducen las interacciones polímero-polímero. Por tal motivo se incrementa la movilidad de las cadenas poliméricas generando mayor migración del ι -carragenano a la superficie de la película [210].

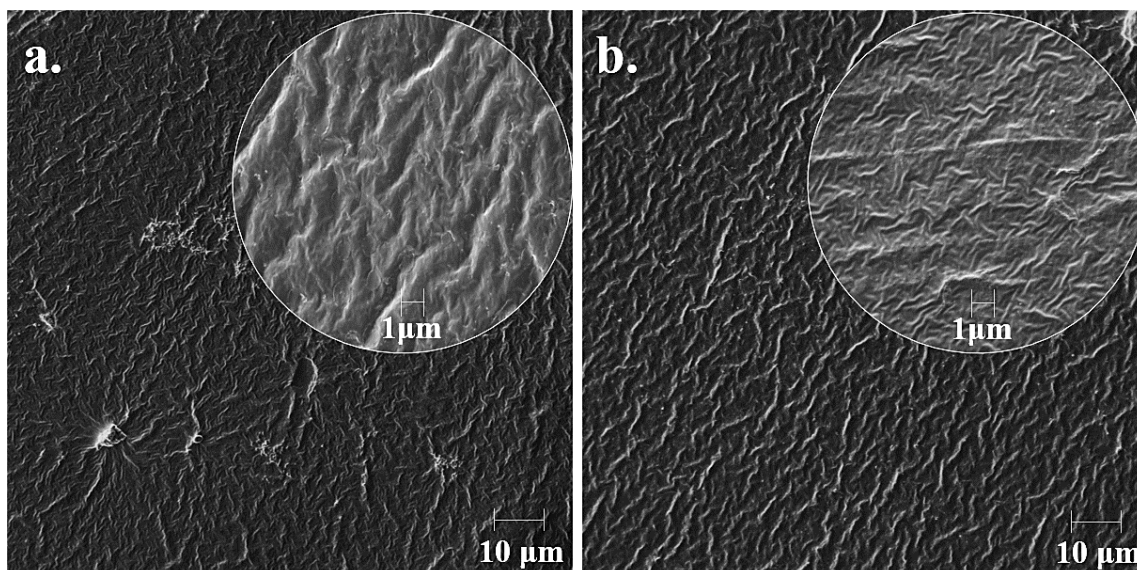


Figura 39. Imágenes SEM con un aumento de 1.00 KX (10 μm) y 5.00 KX (1 μm) en la superficie de las películas compuestas a) NaAlgCG9P1k y b) NaAlgCG9P1i.

La película NaAlgCG9P1ki (Fig. 40a) presentó una superficie más homogénea en comparación con las películas NaAlgMG9P1ki (Fig. 40b) y NaAlgLG9P1ki (Fig. 40c). Tal como indican Hay et al. [211], la presencia mayoritaria de grupos guluronatos en los alginatos afectan en la rigidez, hinchazón y porosidad de los geles. Esto es acorde a los resultados obtenidos en la tabla 13, la cual evidencia mayor presencia de grupos guluronato en los alginatos extraídos.

Después del cargado de AVG, empleando una solución etanólica (ETOH 70°) como solvente, las películas NaAlgCG9P1kiA, NaAlgMG9P1kiA y NaAlgLG9P1kiA presentaron una superficie más lisa (Fig. 40d-f). Según Li et al. [212], la adición de etanol genera un impacto positivo en la homogeneidad y la apariencia visual de las películas debido que forma un empaquetamiento en las matrices poliméricas y con ello menor contracción durante el proceso de moldeo.

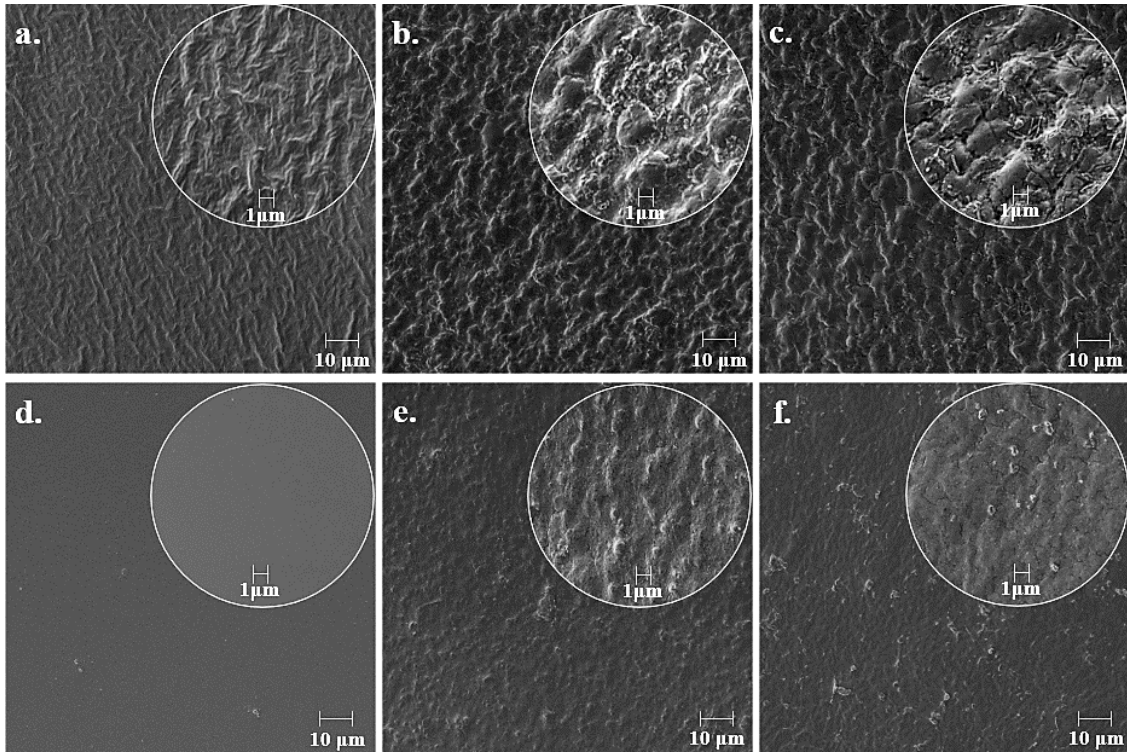


Figura 40. Imágenes SEM con un aumento de 1.00 KX (10 µm) y 5.00 KX (1 µm) en la superficie de las películas sin AVG a) NaAlgCG9P1ki, b) NaAlgMG9P1ki y c) NaAlgLG9P1ki, y cargadas con AVG d) NaAlgCG9P1kiA, e) NaAlgMG9P1kiA y f) NaAlgLG9P1kiA.

Finalmente, después del proceso de liberación de AVG en una solución etanólica a 10°C se evidenció mejoras en la superficie. La figura 41 muestra que las superficies de las películas son más homogéneas en comparación con las películas sin y con AVG (Fig. 40).

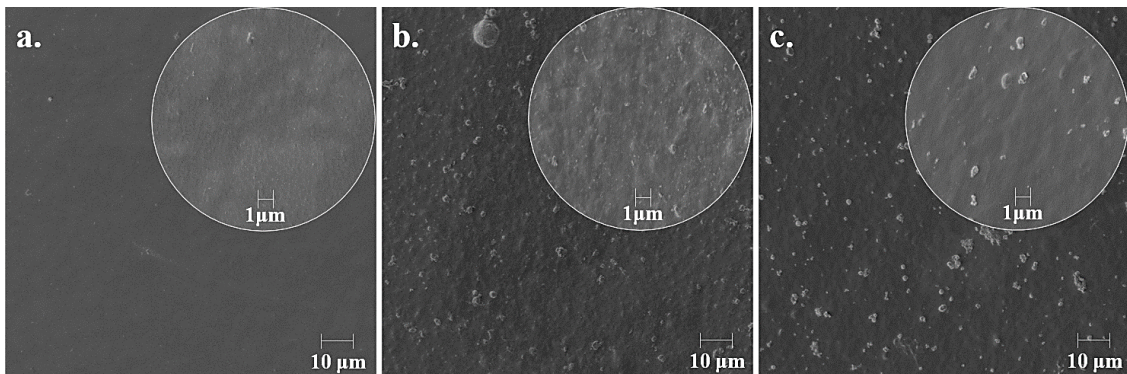


Figura 41. Imágenes SEM con un aumento de 1.00 KX (10 µm) y 5.00 KX (1 µm) en la superficie de las películas después del proceso de liberación de AVG a) NaAlgCG9P1kiAL, b) NaAlgMG9P1kiAL y c) NaAlgLG9P1kiAL.

4.5. Liberación de AVG.

Las gráficas de los valores de concentración de las soluciones de AVG liberadas en intervalos de tiempo (horas) a 10 °C y 25 °C se observan en las figuras 42 y 43, respectivamente. Y los valores de concentración obtenidos se muestran en el Anexo 03.

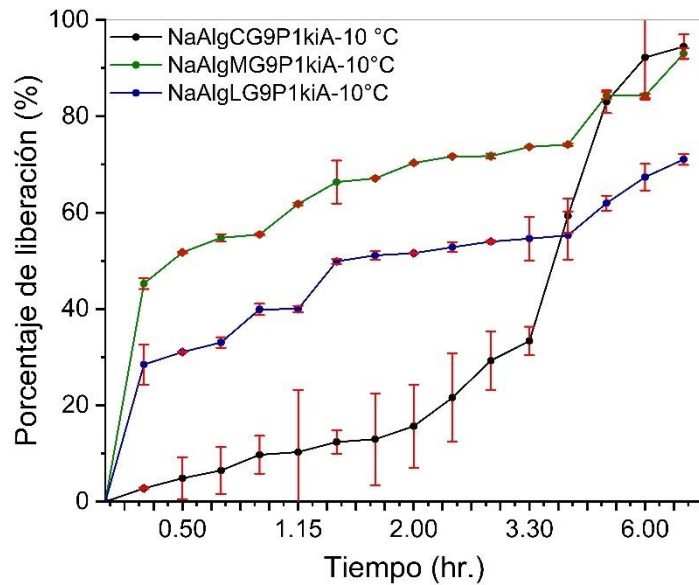


Figura 42. Perfil de liberación de aminoetoxivinilglicina (AVG) a 10 °C.

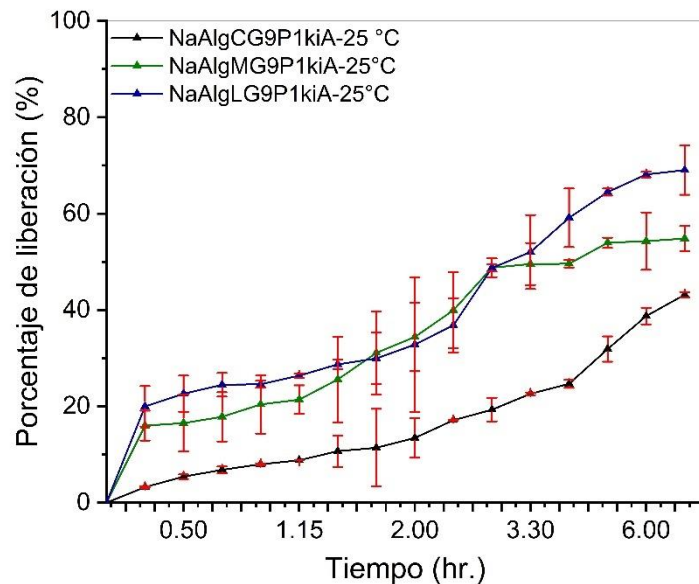


Figura 43. Perfil de liberación de aminoetoxivinilglicina (AVG) a 25 °C.

A 10°C se liberó mayor cantidad de AVG (tabla 24) debido que la temperatura afecta las propiedades de las películas; por ejemplo, bajas temperaturas conducen a una densidad de entrecruzamiento más baja y con ello el incremento del tamaño de los poros en la red de la película, y viceversa [213].

Tabla 24. Valores máximos de liberación de AVG en 7 horas.

Películas	Concentración máxima de liberación (mg L ⁻¹)	
	10 °C	25 °C
NaAlgCG9P1kiA	18.89 (94.49 %)	8.64 (43.18 %)
NaAlgMG9P1kiA	18.60 (93.02 %)	10.96 (54.85 %)
NaAlgLG9P1kiA	14.21 (71.06 %)	13.80 (69.04 %)

Generalmente la difusión de solutos cargados en películas que están en un proceso de hinchamiento puede regirse o no bajo la Ley de Fick. Por lo tanto, para describir el proceso de liberación se emplearon las ecuaciones de Higuchi y Korsmeyer & Peppas [214].

El modelo de Higuchi describe el proceso de liberación a partir de una de las caras de la película y el modelo de Korsmeyer & Peppas describe la liberación a partir de erosión o disolución de la matriz polimérica [215]. Las ecuaciones de los modelos se muestran en la *tabla 25*.

Tabla 25. Modelos cinéticos empleadas para describir el proceso de liberación del AVG.

Modelo de Higuchi	Ecuación de Korsmeyer & Peppas
$Q = K_H \cdot t^{0.5}$	$\frac{M_t}{M_\infty} = K \cdot t^n$

Dónde:
Q = es la fracción de AVG liberado
M_t = es la fracción de AVG que se ha liberado a un tiempo **t**.
M_∞ = es la fracción de AVG que se ha liberado en un tiempo infinito∞.
K_H = constante de difusión de Higuchi.
K = constante del sistema.
n = exponente de difusión.

Los valores del coeficiente de correlación - R² (Tabla 26) demuestran que el modelo de Korsmeyer & Peppas describe mejor el proceso de liberación de AVG a 10 °C que el modelo de Higuchi. Sin embargo, este modelo (Higuchi) describe mejor el proceso de liberación de AVG a 25 °C en las películas de alginato de sodio extraído.

Tabla 26. Valores obtenidos de las ecuaciones de Higuchi y Korsmeyer & Peppas.

Películas	Higuchi	Korsmeyer & Peppas	
	R ²	n	R ²
NaAlgCG9P1kiA – 10°C	0.8211	0.9513	0.9367
NaAlgMG9P1kiA – 10°C	0.8034	0.1721	0.9504
NaAlgLG9P1kiA – 10°C	0.8858	0.2415	0.9538
NaAlgCG9P1kiA – 25°C	0.9322	0.6585	0.9628
NaAlgMG9P1kiA – 25°C	0.9419	0.4016	0.9038
NaAlgLG9P1kiA – 25°C	0.9512	0.3627	0.8613

Aragón et al. [214] indican que cuando el valor de n es menor a 0.50 el sistema de liberación se debe a la combinación de los mecanismos de difusión e hinchamiento, y cuando el valor de n es mayor a 0.5 y menor a 1, se denomina una difusión anómala o no Fickiana. Por lo que se presume que la superficie heterogénea en las películas compuestas de alginato de sodio extraído haya influenciado en el proceso de liberación; en comparación con la película compuesta a base de alginato de sodio comercial cuya liberación de AVG está relacionado al proceso de relajación de las cadenas poliméricas.

Los perfiles de liberación de AVG ajustados a los modelos de Higuchi y Korsmeyer & Peppas, se observan en el Anexo 3.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos mediante TGA, FTIR, DRX, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, se concluyó que las muestras obtenidas de las hojas de *Macrocystis pyrifera* y *Lessonia trabeculata* son alginato de sodio, las cuales presentaron un rendimiento de extracción del 15.28 % y 22.24 %, y porcentajes de cristalinidad de 20.19 % y 17.31%; respectivamente. Estos alginatos están compuestos de mayor cantidad de unidades de grupos guluronato en comparación con el alginato de sodio comercial; sin embargo, este último presentó un índice de polidispersidad cercano a 1 lo que evidenció mayor uniformidad en sus cadenas poliméricas en comparación con los alginatos extraídos.

Debido que el incremento de PEG-400 en la mezcla de los plastificantes aumentó la opacidad de las películas, redujo el contenido de humedad, disminuyó la pérdida de masa durante el proceso de deshidratación y afectó la superficie de las películas. Se optó por elegir la proporción 9 : 1 entre el glicerol : PEG 400 en la mezcla de los plastificantes.

La adición de carragenanos incrementó el carácter hidrofílico de las películas y la cantidad de residuos carbonizados en los pesos residuales. Además, afectó la superficie de las películas incrementando su rugosidad, debido a la migración de estos polisacáridos hacia la superficie de la película.

El cargado de una solución etanólica de aminoetoxivinilglicina (AVG) generó un impacto positivo en la superficie de las películas disminuyendo su heterogeneidad. Esto se debe a que se produjo un empaquetamiento en las matrices poliméricas y con ello una menor contracción durante el proceso de moldeo de las películas.

La liberación de AVG en las películas de compuestas a base de alginato comercial presentó una difusión no fickiana debido al proceso de relajación de sus cadenas poliméricas; mientras que en las películas compuestas a base de alginato extraído la liberación se realizó mediante los mecanismos de difusión e hinchamiento. Así mismo, la temperatura influyó en la cantidad de AVG liberado, presentando mayor cantidad de AVG en las pruebas de liberación realizadas a 10 °C.

GLOSARIO

<i>HAlg</i>	Ácido algínico
<i>NaAlg</i>	Alginato de sodio
<i>NaAlgC</i>	Alginato de sodio comercial
<i>NaAlgM</i>	Alginato de sodio extraído de <i>Macrocystis pyrifera</i>
<i>NaAlgL</i>	Alginato de sodio extraído de <i>Lessonia trabeculata</i>
<i>PEG 400</i>	Polietilenglicol 400
<i>AVG</i>	Aminoetoxivinilglicina
<i>Mw</i>	Peso molecular promedio en peso
<i>PDI</i>	Índice de polidispersidad
<i>SEC-MALS</i>	Cromatografía de exclusión de tamaño con detección de dispersión de luz multiángulo
<i>TGA</i>	Análisis termogravimétrico
<i>DSC</i>	Calorimetría diferencial de barrido
<i>DRX</i>	Difracción de rayos X
<i>FTIR</i>	Espectroscopía en la región de infrarrojo
¹H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
¹³C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
<i>SEM</i>	Microscopía electrónica de barrido
<i>NaAlgCG9P1</i>	Película NaAlgC/Glicerol(9)/PEG 400(1)
<i>NaAlgCG7P3</i>	Película NaAlgC/Glicerol(7)/PEG 400(3)
<i>NaAlgCG5P5</i>	Película NaAlgC/Glicerol(5)/PEG 400(5)
<i>NaAlgCG9P1k</i>	Película NaAlgC/Glicerol(9)/PEG 400(1)/k-carragenano
<i>NaAlgCG9P1i</i>	Película NaAlgC/Glicerol(9)/PEG 400(1)/i-carragenano
<i>NaAlgCG9P1ki</i>	Película NaAlgC/Glicerol(9)/PEG 400(1)/k-carragenano/i-carragenano
<i>NaAlgMG9P1ki</i>	Película NaAlgM/Glicerol(9)/PEG 400(1)/k-carragenano/i-carragenano
<i>NaAlgLG9P1ki</i>	Película NaAlgL/Glicerol(9)/PEG 400(1)/k-carragenano/i-carragenano
<i>NaAlgCG9P1kiA</i>	Película NaAlgC/Glicerol(9)/PEG 400(1)/k-carragenano/i-carragenano/ AVG.
<i>NaAlgMG9P1kiA</i>	Película NaAlgM/Glicerol(9)/PEG 400(1)/k-carragenano/i-carragenano/ AVG.
<i>NaAlgLG9P1kiA</i>	Película NaAlgL/Glicerol(9)/PEG 400(1)/k-carragenano/i-carragenano/ AVG.
<i>NaAlgCG9P1kiAL</i>	Película NaAlgC/Glicerol(9)/PEG 400(1)/k-carragenano/i-carragenano/ AVG/Después de liberación de AVG.
<i>NaAlgMG9P1kiAL</i>	Película NaAlgM/Glicerol(9)/PEG 400(1)/k-carragenano/i-carragenano/ AVG/Después de liberación de AVG.
<i>NaAlgLG9P1kiAL</i>	Película NaAlgL/Glicerol(9)/PEG 400(1)/k-carragenano/i-carragenano/ AVG/Después de liberación de AVG.

RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar el ensayo de tracción a las películas, antes y después del proceso de liberación, con la finalidad de estudiar los efectos que genera la solución etanólica como medio de liberación en películas de alginato.

Se propone modificar la proporción entre el κ -carragenano y ι -carragenano para obtener nuevas películas compuestas a base de alginato de sodio.

Se recomienda reticular las películas cargadas con aminoetoxivinilglicina y posteriormente realizar el estudio de cinética de liberación de aminoetoxivinilglicina en estas películas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Mariah M., Vonnie J., Erna K., Nur'Aqilah N., Huda N., Abdul Wahab R. and Rovina K. *Membranes*. 12 (2022) 117.
2. Kim Y., Thi Ha S., Chun I. and In B, *Int. J. Hortic. Sci.* 39 (2021) 368-378.
3. Miteluț A., Popa E., Drăghici M., Popescu P., Popa V., Bujor O., Ion V. and Popa M, *Foods*. 10 (2021) 2821.
4. Rios R. and Duarte S, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 149 (2021) 111310.
5. Meza G., Cotrina A., Bandopadhyay S., Rojas N., Torres C., Coronel E. and Oliva M, *Biodivers. Conserv.* (2023)
6. Larrea H., Ugaz C. and Flórez M, *Rev. Mexicana de Agronegocios*. 43 (2018) 1-16.
7. Ramírez A., Galarza O., Álvarez M., Pachari E., Valdez M., Deering A. and Oliver H, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 19 (2020) 3323-3342.
8. Fernández D., Bautista S., Fernández D., Ocampo A., García A. and Falcón A, *Rev. Cie. Téc. Agr.* 24 (2015) 52-57.
9. Catalá R. and Gavara R, *Arbor*. 168 (2001) 109-127.
10. Rodríguez E, *Ra Ximhai*. 7 (2011) 153-170.
11. Quintero J., Falguera V. and Muñoz A, *Rev. Tumbaga*. 5 (2010) 93-118.
12. Estrada E., Padilla F. and Márquez C, *Rev. U.D.C.A. Act. & Div. Cient.* 18 (2015) 181-188.
13. Vieira J., Flores M., Jasso de Rodríguez D., Sousa M., Vicente A. and Martins J, *Postharvest Biol. Technol.* 116 (2016) 88-97.
14. Solano L., Alamilla L. and Jiménez C, *TIP Rev. Esp. Cienc. Quím.-Biol.* 21 (2018) 30-42.
15. Díaz-Montes E, *Polysaccharides*. 3 (2022) 480-501.
16. Galus S. and Lenart A, *J. Food Eng.* 115 (2013) 459-465.
17. Arnon H., Granit R., Porat R. and Poverenov E, *Food Chem.* 166 (2015) 465-472.
18. Kaczmarek B, *Materials*. 13 (2020) 2895.
19. Cui Z., Li Y., Feng X. and Hu Z, *J. Food Process. Preserv.* (2023).
20. Chen J., Wu A., Yang M., Ge Y., Pristijono P., Li J., Xu B. and Mi H, *Food Control*. 126 (2021) 108063.
21. Ahmed W. and Sadiq M, *Am. J. Food Technol.* 2 (2014) 158-161.
22. Ventosa M., García M., Díaz R. and Casariego A, *Cienc. Tecnol. Aliment.* 23 (2013)

34-40.

23. Oms G., Soliva R. and Martín O, *Postharvest Biol. Technol.* 50 (2008) 87-94.
24. Kapetanakou A., Néstor S., Evageliou V. and Skandamis P, *Int. Food Res. J.* 119 (2019) 876-885.
25. Guerreiro A., Gago C., Faleiro M., Miguel M. and Antunes M, *Postharvest Biol. Technol.* 100 (2015) 226-233.
26. Peretto G., Du W., Avena-Bustillos R., Berrios J., Sambo P. and McHugh T, *J. Agric. Food Chem.* 62 (2014) 984-990.
27. Ramos J., Villacrés N., Cavalheiro É., Alarcón H. and Valderrama A, *Foods Raw Mater.* 11 (2023) 64-71.
28. Perú: meta 2023 es que agroexportaciones superen los US\$ 11,000 millones [Internet]. El Peruano. 29 de marzo de 2023. Disponible en <https://elperuano.pe/noticia/208777-peru-meta-2023-es-que-agroexportaciones-superen-los-us-11000-millones#:~:text=Entre%20los%20productos%20de%20exportaci%C3%B3n,47%25%20de%20las%20exportaciones%20agrarias>.
29. Ventas de frutas peruanas en el 2022 sumaron 4806 millones de dólares y llegaron a 93 mercados del mundo [Internet]. El Peruano. 03 de mayo de 2023. Disponible en <http://www.elperuano.pe/noticia/211708-ventas-de-frutas-peruanas-en-el-2022-sumaron-4806-millones-de-dolares-y-llegaron-a-93-mercados-del-mundo>.
30. Gong Y., Song J., DeEll J., Vingvist-Tymchuk M., Campbell-Palmer L., Fan L., Fillmore S., Lum G. and Zhang Z. *Postharvest Biol. Technol.* 201 (2023) 112362.
31. Kumar L., Ramakanth D., Akhila K. and Gaikwad K, *Environ. Chem. Lett.* 20 (2022) 875-900.
32. Morais T., Inácio A., Coutinho T., Ministro M., Cotas J., Pereira L. and Bahcevandziev K, *J. Mar. Sci. Eng.* 8 (2020) 559.
33. Cotas J., Leandro A., Monteiro P., Pacheco D., Figueirinha A., Gonçalves A., da Silva G. and Pereira L, *Marine Drugs.* 18 (2020) 384.
34. Jayakody M., Vanniarachchy M. and Wijesekara I, *Food Measure.* 16 (2022) 1195-1227.
35. Flórez N., Domínguez H. and Torres M, *Molecules.* 26 (2021) 4726.
36. Ávila J. and Padilla J, *Botanica Marina.* 63 (2020) 381-394.
37. Aller O., Moreno B., Aponte H. and Zavala J, *Carbon Manag.* 11 (2020) 525-532.
38. Aragón B., Castillo R., Zavala J., Pastor R., Castañeda V. and Rujel J, *Inf. Inst. Mar.*

- Perú Vol. Extraordinario*. (2012) 61-87.
39. Pérez A., Baigts D., Ramírez M. and Ramírez M, *Foods*. 11 (2022) 2627.
 40. Tymon T., Miller E., Gonzales J., Raab A., Küpper F. and Carrano C, *J. Inorg. Biochem.* 177 (2017) 82-88.
 41. Plana J., Mansilla A., Palacios M. and Navarro N, *Gayana*. 71 (2007) 65-75.
 42. Le D., Desmond M., Buschmann A., Pritchard D., Camus C., Hurd C. and Hepburn C, *Applied Phycology*. 3 (2022) 368-382.
 43. Gözde H. and Ferit A, *Food Bioproc. Tech.* (2023).
 44. Chen H., Wang J., Cheng Y., Wang C., Liu H., Bian H., Pan Y., Sun J. and Han W, *Polymers*. 11 (2019) 2039.
 45. Nehra A., Biswas D., Siracusa V. and Roy S, *Int. J. Mol. Sci.* 24 (2023) 485.
 46. Muñoz N., Pérez J., Fernández J. and Viuda M, *Polymers*. 15 (2023) 396.
 47. Hadidi M., Jafarzadeh S., Forough M., Garavand F., Alizadeh S., Salehabadi A., Khaneghah A. and Jafari S, *Trends Food Sci. Technol.* 120 (2022) 154-173.
 48. Garrido O. and de Britto D, *Brazilian J. Food Technol.* 17 (2014) 87-97.
 49. Pak E., Ghaghelestani S. and Najafi M, *J. Food Sci. Technol.* 57 (2020) 3284-3294.
 50. Ibrahim M., Sapuan S., Zainudin E. and Zuhri M, *Int. J. Food Prop.* 22 (2019) 925.
 51. Duan Q., Chen Y., Yu L. and Xie F, *Polymers*. 14 (2022) 3797.
 52. Vieria M., Silva M., Santos L. and Beppu M, *Eur. Polym, J.* 47 (2011) 254-263.
 53. Jamarani R., Erythropel H., Nicell J., Leask R. and Maric M, *Polymers*. 10 (2018) 834.
 54. Jarray A., Gerbaud V. and Hemati M, *Prog. Org. Coat.* 101 (2016) 195-206.
 55. Lecomte F., Siepmann J., Walther M., MacRae R. and Bodmeier R, *J. Control Release.* 99 (2004) 1-13.
 56. Laohakunjit N. and Noomhorm A, *Starch/Stärke*. 56 (2004) 348-356.
 57. Maulana D., Mubarak A. and Pujiastuti D, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 679 (2021).
 58. Carrasco A. and Chambi J, Aplicación del aceite de soya epoxidado para la obtención de PVC flexible para uso industrial [Tesis]. Arequipa - Perú: Universidad Nacional de San Agustín (2016).
 59. Hammel V, Compostos elastoméricos com óleo de soja modificado para banda de rodagem de pneus [Tesis doctoral]. Porto Alegre - Brasil: Universidad Federal do Rio Grande do Sul (2021).
 60. Beltrán M, Los procesos de gelificación y descomposición de los plastisoles de PVC

- por FTIR y TG. Análisis de la influencia del tipo de resina, plastificante, composición y otras variables [Tesis doctoral]. Alicante - España, Universidad de Alicante (1995).
61. Beltrán M. and Marcilla A, *Tecnología de Polímeros: Procesado y propiedades*. 1st Edition, Universidad de Alicante (2012).
 62. Basa M. and Jaime S, *Propuesta para la mejora de propiedades antideslizantes de la suela del calzado de seguridad para la empresa Croydon Colombia S.A.* [Tesis]. Bogotá - Colombia: Universidad de América (2020).
 63. Pérez S, *Comprehensive Glycoscience: From Chemistry to Systems*. 1st Edition, Elsevier Science (2007).
 64. Venugopal V, *Marine Polysaccharides Food Applications*. 1st Edition, CRC Press (2011).
 65. Xie J., Jin M., Morris G., Zha X., Chen H., Yi Y., Li J., Wang Z., Gao J., Nie S., Shang P. and Xie M, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 56 (2016) 60-84.
 66. Avendaño-Romero G., López-Malo A. and Palou E, *Temas selectos de Ingeniería de Alimentos*. 7 (2013) 87-96.
 67. Ayarza J, *Revista de Química PUCP*. 28 (2014) 19-23.
 68. Hernández G., Rodríguez Y., Arvizu D., Reyes R., Murillo J. and Muñoz M, *Ingeniería Investigación y Tecnología*. 13 (2012) 155-168.
 69. Peso P., Frontela C., González C., Ros G. and Martínez C, *Rev. Biol. Mar. Oceanogr.* 47 (2012) 373-381.
 70. Hernández M., Avelar A., Quitério T. and da Silva S, *Rev. Iber. Polim.* 12 (2011) 1-12.
 71. Bonilla P, *Conferencia II Foro de Estudiantes Becarios en Europa*. (2013).
 72. Abdullah N., Mohamad Z., Khan Z., Jusoh M., Zakaria Z. and Ngadi N, *Chem. Eng. Trans.* 83 (2021) 271-276.
 73. Salas N., Córdova C. and Estrada E, *Industrial Data*. 11 (2008) 52-58.
 74. López L., Pacheco I., Hernández E. and Zertuche J, *Ciencias Marinas*. 28 (2002) 311-318.
 75. Kulkarni V. and Shaw C, *Essential chemistry for formulators of semisolid and liquid dosages*. 1st Edition, Academic Press (2016).
 76. Gruttner E., Novoa A., Levy I. and Zanlungo A, *Contribuciones Científicas y Tecnológicas*. 52 (1982) 25-30.
 77. Araneda V. and Carvajal C, *Contribuciones Científicas y Tecnológicas*. 59 (1983) 67-

- 86.
78. Castañeda C. and Teque M. Optimización de pre-extracción de κ y λ carragenanos a partir del alga cochayuyo (*Chondracanthus chamissoi*) [Tesis]. Lambayeque – Perú: Universidad Señor de Sipán (2018).
 79. Brenner T., Tuvikene R., Parker A., Matsukawa Sh. and Nishinari K, *Food Hydrocoll.* 39 (2014) 272-279.
 80. Leon L, Formación y estabilidad de un sistema de nanocápsulas a base del biopolímero kappa-carragenina [Tesis]. Sonora – México: Universidad de Sonora (2015).
 81. Millane R., Chandrasekaran R., Arnott S. and Dea I, *Carbohydr. Res.* 182 (1988) 1-17.
 82. Rozo G, Extracción y caracterización de kappa carragenina a partir de *Hypnea musciformis* [Tesis de maestría]. Bogotá - Colombia: Pontificia Universidad Javeriana (2006).
 83. Thrimawithana T., Young S., Dunstan D. and Alany R, *Carbohydr. Polym.* 82 (2010) 69-77.
 84. Nardella S., Conte A. and Del Nobile M, *Foods.* 11 (2022) 665.
 85. Palumbo M., Attolico G., Capozzi V., Cozzolino R., Corvino A., Valeria de Chiara M., Pace B., Pelosi S., Ricci I., Romaniello R. and Cefola M, *Foods.* 11 (2022) 3925.
 86. Carrillo M. and Reyes A, *CIBA Rev. Iber. de las Ciencias Biológicas y Agropecuarias.* 2 (2013) 32-56.
 87. Balaguera H., Salamanca F., Camilo J. and Herrera A, *Rev. Colomb. Cienc. Hortic.* 8 (2014) 302-313.
 88. Verdugo G., Araneda L. and Riffo M, *Ciencia e investigación agraria: Revista Latinoamericana de Ciencias de la Agricultura.* 30 (2003) 89-95.
 89. Aldáz A., Mastrocola N., Pazmiño J., León J. and Tafur V, *Siembra.* 4 (2017) 76-80.
 90. Vicencio-Salas C., Zavaleta A., Arévalo M., Carrillo L. and Luna M, *Agrociencia.* 52 (2018) 951-965.
 91. Kent Peters N. and Crist-Estes D, *Plant Physiology.* 91 (1989) 690-693.
 92. Khan A, Preharvest modulation of postharvest fruit and vegetable quality. 1st Edition, Academic Press (2018).
 93. Depaepe T., Van Der Straeten D, Enciclopedia of applied plant sciences. 2nd Edition, Academic Press (2017).
 94. Saltveit M, *Postharvest Biol. Technol.* 35 (2005) 183-190.

95. Hernández C, Caracterización molecular de copolímeros de estireno por la técnica de cromatografía de permeación en gel [Tesis]. Coahuila – México: Centro de Investigación en Química Aplicada (2008).
96. Carro S, Estudio de la cinética de polimerización en emulsión de estireno mediante la técnica de fraccionamiento por flujo bajo un campo de flujo asimétrico [Tesis]. Coahuila – México: Centro de Investigación en Química Aplicada (2006).
97. Moreno A, Caracterización de ramificaciones de cadena corta y larga en polietileno [Tesis]. Coahuila – México: Centro de Investigación en Química Aplicada (2006).
98. Barrera A, Estudios viscosimétricos para evaluar el fenómeno de asociación entre el EUDRAGIT E-100® modificado y la carbamazepina en medio acuoso [Tesis]. Cali – Colombia: Universidad ICESI (2014).
99. Gartner C. and López B, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. 53 (2012) 20-29.
100. Gacén J., Maillo J. and Galizia M, *Boletín Intexter (U.P.C.)*. 118 (2000) 45-49.
101. Parys W., Dolowy M. and Pyka-Pajak A, *Processes*. 10 (2022) 172.
102. Coskun O, *North Clin. Instanb*. 3 (2016) 156-160.
103. Rusli H., Putri R. and Alni A, *Molecules*. 27 (2022) 907.
104. Sidhom K., Obi P. and Saleem A, *Int. J. Mol. Sci*. 21 (2020) 6466.
105. Held D. and Kilz P, *Chemistry Teacher International*. 3 (2021) 77-103.
106. Some D., Amartely H., Tsadok A. and Lebendiker M, *J. Vis. Exp*. 148 (2019) 1-9.
107. Striegel A, *Liquid Chromatography*. 2nd Edition, Elsevier (2017).
108. Manals E., Penedo M. and Giralt G, *Tecnol. Quím*. 31 (2011) 180-190.
109. Li B., Chen G., Zhang H. and Sheng C, *Fuel*. 118 (2014) 385-391.
110. Saadatkah N., Carillo A., Ackermann S., Leclerc P., Latifi M., Samih S., Patience G. and Chaouki J, *Can. J. Chem. Eng*. 98 (2019) 34-43.
111. Canevarolo S, *Técnicas de caracterização de polímeros*. 1st Edition, Artliber Editora Ltda (2003).
112. De Blasio C, *Green energy and Technology*. 1st Edition, Springer (2019).
113. Granados Y, *Importancia de los ensayos TGA y DSC en el estudio de las propiedades térmica de mezclas asfálticas*. [Tesis]. Bogotá – Colombia: Universidad Distrital Francisco José De Caldas (2015).
114. Majewsky M., Bitter H., Eiche E. and Horn H, *Sci. Total Environ*. 568 (2016) 507-511.
115. Sandoval A., Rodriguez E. and Fernandez A, *Dyna*. 72 (2005) 45-53.

116. Ng H., Saidi N., Saiha Omar F., Ramesh K., Ramesh S. and Bashir S, Encyclopedia of polymer science and technology. 4th Edition, John Willey & Sons (2002).
117. Bunaciu A., Udriștioiu E. and Aboul H, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 45 (2015) 289-299.
118. Benavides V, Estudio del comportamiento termomecánico de compuestos de polietileno de alta densidad (HDPE) reciclado y ceniza de cáscara de arroz (CCA). [Tesis doctoral]. Arequipa – Perú: Universidad Nacional de San Agustín (2018).
119. Roldan L., Rahl F. and Paterson A, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* 8 (1965) 145-158.
120. Widjonarko N, *Coatings.* 6 (2016) 54-71.
121. Oropeza R., Montes A. and Padrón C, *Rev. Venez. Cienc. Tecnol Aliment.* 7 (2016) 65-93.
122. Marengo D., Daza J., Trujillo M., Cuello J. and Plata E, *Ciencia y Salud virtual.* 4 (2012) 123-131.
123. Velandia J, *Revista Ontare.* 5 (2017) 115-140.
124. Arribas C., Prolongo M., del Cid M. and Coll C, Enseñanza y Divulgación de la Química y la Física. 1st Edition, IBERGACERCETA Publicaciones (2012).
125. Téllez C, Aplicaciones de la espectroscopía infrarroja en el análisis de alimentos. [Trabajo Fin de Grado Inédito]. Sevilla – España: Universidad de Sevilla (2019).
126. Garrido R., Vélez H. and Vérez V, *VacciMonitor.* 22 (2013) 35-42.
127. Wade L, Química orgánica. 5th Edition, Pearson Educación. S.A. (2004).
128. Valcárcel M., González S. and Valcárcel M, *Entornos.* 1 (2008) 89-94.
129. García A, Aplicación de técnicas de resonancia magnética nuclear al estudio de miosistemas. [Tesis doctoral]. Madrid - España: Universidad Complutense de Madrid (2019).
130. López C. and Santa M, *Revista 100cias@ uned.* 8 (2005) 88-98.
131. Laurella S, Resonancia magnética nuclear – Una herramienta para la elucidación de estructuras moleculares. 1st Edition, Editorial de la Universidad de La Plata (2017).
132. Penagos J, *Elementos.* 3 (2013) 133-146.
133. Skoog D., Holler F. and Crouch S, Principles of instrumental analysis. 6th Edition, Brooks Cole (2006).
134. Fu Y. and Kao W, *Expert Opin. Drug Deliv.* 7 (2010) 429-444.
135. Escobar J., García D., Zaldivar D. and Katime I, *Rev. Iber. Polim.* 3 (2002) 1-25.
136. de la Cruz V, Efecto de las matrices biopoliméricas en la cinética de liberación in vitro

- de antioxidantes microencapsulados con membranas líquidas y sólidas. [Tesis doctoral]. Nuevo León - México: Universidad Autónoma de Nuevo León (2018).
137. De Lucio L., Solano A., Rebaza V., Alfaro S., Tresierra A. and Campos S, *Inf. Inst. Mar. Perú Vol. Extraordinario*. 40 (2013).
 138. McHugh D, *FAO Fish. Tech. Pap.* 288 (1987) 1-189.
 139. Hernández G., McHugh D., Arvizu D. and Rodríguez Y, *J. Appl. Phycol.* 14 (2002) 445-451.
 140. Rioux L., Turgeon S. and Beaulieu M, *Carbohydr. Polym.* 69 (2007) 530-537.
 141. Gómez C., Pérez M., Lozano J., Rinaudo M. and Villar M, *Int. J. Biol. Macromol.* 44 (2009) 365-371.
 142. Ayarza J, Extracción y caracterización de alginato de sodio procedente del alga parda *Macrocystis sp.* [Tesis]. Lima - Perú: Pontificia Universidad Católica del Perú (2015).
 143. Latifi A., Sagedh E. and Babavalian H, *J. Appl. Biotechnol. Rep.* 2 (2015) 251-255.
 144. Fertah M., Belfkira A., Dahmane E., Taourirte M. and Brouillette F, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) 3707-3714.
 145. Cha D., Choi J., Chinnan M. and Park H, *LWT – Food Sci. Technol.* 35 (2002) 715-719.
 146. Paula G., Benevides N., Cunha A., Vitória de Oliveira A., Pinto A., Morais J. and Azeredo H, *Food Hydrocoll.* 47 (2015) 140-145.
 147. ASTM F2605-16. Standard test method for determining the molar mass of sodium alginate by size exclusion chromatography with multi-angle light scattering detection (SEC-MALS) (2016).
 148. Wei X., Liu G., Jia S., Chi Z., Hu Z. and Chi Z, *Carbohydr. Polym.* 251 (2021) 1170-1176.
 149. Afzal S., Khan S., Ranjha N., Jalil A., Riaz A., Haider M., Sarwar S., Saher F. and Naeem F, *Turk J. Pharm. Sci.* 15 (2018) 63-76.
 150. ASTM F2259-10. Standard test method for determining the chemical composition and sequence in alginate by proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) spectroscopy (2012).
 151. Cui R., Zhu B., Yan J., Qin Y., Yuan M., Cheng G. and Yuan M, *Foods*. 10 (2021) 1150.
 152. Zhong Y. and Li Y, *Starch – Stärke*. 66 (2014) 524–532.
 153. Kaidi S., Bentiss F., Jama C., Khaya K., Belattmania Z., Reani A. and Sabour B,

- Colloids Interfaces*. 6 (2022) 51.
154. Dobrinčić A., Balbino S., Zorić Z., Pedisić S., Bursać D., Elez Garofulić I. and Dragović-Uzelac V, *Mar. Drugs*. 18 (2020) 168.
 155. Martinsen A., Skjåk-Bræk G., Smidsrød O., Zanetti F. and Paoletti S, *Carbohydr. Polym.* 15 (1991) 171–193.
 156. Storz H., Müller K., Ehrhart F., Gómez I., Shirley S., Gessner P., Zimmermann G., Weyand E., Sukhorukov V., Forst T., Weber M., Zimmermann H., Werner-Michael K. and Zimmermann U, *Carbohydrate Research*. 344 (2009) 985–995.
 157. Liu Z., Couto R., Seifried B., Yépez B., Moquin P. and Temelli F, *J CO2 Util.* 61 (2022) 102006.
 158. Zheng-Yu W., Qing-Zhi Z., Mikio K. and Shozaburo S, *Biopolymers*. 34 (1994) 737-746.
 159. Vold I., Kristiansen K. and Christensen B, *Biomacromolecules*. 7 (2006) 2136-2146.
 160. Soares J., Santos J., Chierice G. and Cavalheiro E, *Eclética Química*. 29 (2004) 53-56.
 161. Haykiri H., Yaman S. and Kucukbayrak S, *Fuel Process. Technol.* 106 (2013) 33-40.
 162. Badita C., Aranghel D., Burducea C. and Mereuta P, *Rom. J. Phys.* 65 (2020).
 163. Belattmania Z., Kaidi S., El Atouani S., Katif C., Bentiss F., Jama C., Reani A., Sabour B. and Vasconcelos V, *Molecules*. 25 (2020) 4335.
 164. Badrinathan S., Shiju T., Sharon A., Arya R. and Pragasam V, *Indian J. Pharm. Sci.* 74 (2012) 549-555.
 165. Dalal S., Hussein M., El-Naggar N., Mostafa S. and Shaaban-Dessuuki S, *Sci. Rep.* (2021).
 166. Jiang Y., Pang X., Deng Y., Sun X., Zhao X., Xu P., Shao P., Zhang L., Li Q. and Li Z, *Polymers*. 11 (2019).
 167. Jiang J., Wu Y., Chen C., Wang X., Zhao H., Xu S., Yang C. and Xiao B, *Adv. Powder Technol.* 29 (2018) 2416-2422.
 168. Zheng H., Yang J. and Han S, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) 43616.
 169. Sundarrajan P., Eswaran P., Marimuthu A., Subhadra L. and Kannaiyan P, *Bull. Korean Chem. Soc.* 33 (2012) 3218-3224.
 170. Helmiyati. and Aprilliza M, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 188 (2017).
 171. Salomonsen T., Jensen H., Stenbæk D. and Engelsen S. Gums and Stabilisers for the Food Industry 14, 1st Edition, Royal Society of Chemistry (2008).
 172. McKee J., Kavalieris L., Brasch D., Brown M. and Melton L, *J. Appl. Phycol.* 4 (1992)

- 357-369.
173. López F., Hernández G., Castro P., Vernon E. and Reyes R, *Cienc. Mar.* 30 (2004) 189-199.
 174. El Nokab M. and Van der Wel P, *Carbohydr. Polym.* 240 (2020a) 116276.
 175. El Nokab M., Lasorsa A., Sebakhly K., Picchioni F. and Van der Wel P, *Food Hydrocoll.* 127 (2022b) 107500.
 176. Chang C. and Nickerson M, *Eur. Food Res. Technol.* 238 (2014) 35-46.
 177. Cao N., Fu Y. and He J, *Food Hydrocoll.* 21 (2007) 1153-1162.
 178. Costa M., Marques A., Pastrana L., Teixeira J., Sillankorva S. and Cerqueira M, *Food Hydrocoll.* 81 (2018) 442-448.
 179. Wardhono E., Pinem M., Wahyudi H. and Agustina S, *Appl. Sci.* 9 (2019) 5271.
 180. Righetti M, *Materials.* 10 (2017) 442.
 181. Wunderlich B, *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 1395-1404.
 182. Xin J., Meng X., Xu X., Zhu Q., Naveed B. and Ma W, *Matter.* 1 (2019) 1-15.
 183. Hatakeyma T., Kasuga H., Tanaka M. and Hatakeyama H, *Termochim. Acta.* 465 (2007) 59-66.
 184. Athanasoulia I. and Tarantili P, *Pure Appl. Chem.* 89 (2017) 141-152.
 185. Talik P., Piwowarczyk J., Muszyńska B. and Hubicka U, *J. Therm. Anal. Calorim.* 143 (2021) 3525–3532.
 186. Zia T., Usman M., Sabir A., Shafiq M. and Khan R, *Int. J. Biol. Macromol.* 157 (2020) 83-95.
 187. Azucena M., Contreras A., Saucedo V., Rivera J., Hernández G., Salinas J. and Herrera A, *e-Polymers.* 21 (2021) 82-95.
 188. Campo V., Kawano D., da Silva D. and Carvalho I, *Carbohydr. Polym.* 77 (2009) 167-180.
 189. Bantang J., Bigol U. and Camacho D, *BioNanoSci.* 11 (2021) 53-66.
 190. Mohamadnia Z., Zohuriaan-Mehr M., Kabiri K., Jamshidi A. and Mobedi H, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 19 (2008) 47-59.
 191. Chu Z., Ding Z., Ning X., A Y., Wang M., Shao K., Tang W., Chen C. and Bai J, *Front. Chem.* 10 (2022) 1009669
 192. Kongjao S., Damronglerd S. and Hunsom M, *Korean J. Chem. Eng.* 27 (2010) 944-949.
 193. Candido J., Conceição N., Moreira A., Calçada L., Araújo L., Santos R., Middea A.,

- Luchese R., Prudencio E., Castro R., McGuinness G. and Oliveira R, *Polym. Adv. Technol.* 30 (2019) 2623–2635.
- 194.** Khairuddin., Pramono E., Utomo S., Wulandari V., Zahrotul A. and Clegg F, *J. Phys.: Conf. Ser.* 776 (2016) 012053.
- 195.** Abbasiliasi S., Shun T., Tengku T., Ismail N., Ariff A., Mokhtar N. and Mustafa S, *RSC Adv.* 9 (2019) 16147-16157.
- 196.** Karthikeyan S., Selvasekarapandian S., Premalatha M., Monisha S., Boopathi G., Aristatil G., Arun A. and Madeswaran S, *Ionics.* 23 (2016) 2775-2780.
- 197.** Ghani N., Othaman R., Ahmad A., Anuar F. and Hassan N, *Arab. J. Chem.* 12 (2019) 370-376.
- 198.** Perumal P. and Selvin P, *J. Solid State Electrochem.* 24 (2020) 1-12.
- 199.** Shameli K., Ahmad M., Jazayeri S., Sedaghat S., Shabanzadeh P., Jahangirian H., Mahdavi M. and Abdollahi Y, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 6639-6650.
- 200.** Prado J., Rodríguez J., Tojo E. and Andrade J, *Anal. Chim. Acta.* 480 (2003) 23-37.
- 201.** Kong L. and Ziegler G, *Materials (Basel).* 4 (2011) 1805-1817.
- 202.** Bayer G., Shayganpour A., Zia J. and Bayer I, *J. Food Eng.* 323 (2022) 111000.
- 203.** Martín A., Fermín J., Fernández V., Escalante Y., Macías M. and Estrada Y, *Food Sci. Biotechnol.* 30 (2021) 901-910.
- 204.** Kloster G., Moscoso O., Pirota K., Mosiewicki M. and Marcovich N, *Carbohydr. Polym. Tech. Appl.* 2 (2021) 100083.
- 205.** Gao C., Pollet E. and Avérous L, *Food Hydrocoll.* 63 (2017) 414–420.
- 206.** Guerretta F., Magnacca G., Franzoso F., Ivanchenko P. and Nisticò R, *Mater. Lett.* 234 (2019) 339-342.
- 207.** Rezvanian M., Amin M. and Ng S, *Carbohydr. Polym.* 137 (2016) 295-304.
- 208.** Saberi B., Chockchaisawasdee S., Golding J., Scarlett C. and Stathopoulos C, *Int. J. Biol. Macromol.* 104 (2017) 345-359.
- 209.** Hambleton A., Fabra M., Debeaufort F., Dury-Brun C. and Voilley A, *J. Food Eng.* 93 (2009) 80-88.
- 210.** Karbowski T., Debeaufort F., Champion D. and Voilley A, *J. Colloid Interface Sci.* 294 (2006) 400-410.
- 211.** Hay I., Ur Rehman Z., Moradali M., Wang Y. and Rehm B, *Microb. Biotechnol.* 6 (2013) 637-650.
- 212.** Li J., He J., Huang Y., Li D. and Chen X, *Carbohydr. Polym.* 123 (2015) 208–216.

- 213.** Kopač T., Krajnc M. and Ručigaj A, *Int. J. Biol. Macromol.* 168 (2021) 695-707.
- 214.** Aragón J., González R. and Fuentes G, *An. R. Acad. Nac. Farm.* 75 (2009a) 345-363.
- 215.** Aragón J., González R. and Fuentes G, *Revista CENIC.* 41 (2010b) 1-8.

ANEXOS

Anexo 1. Curva de calibración de AVG

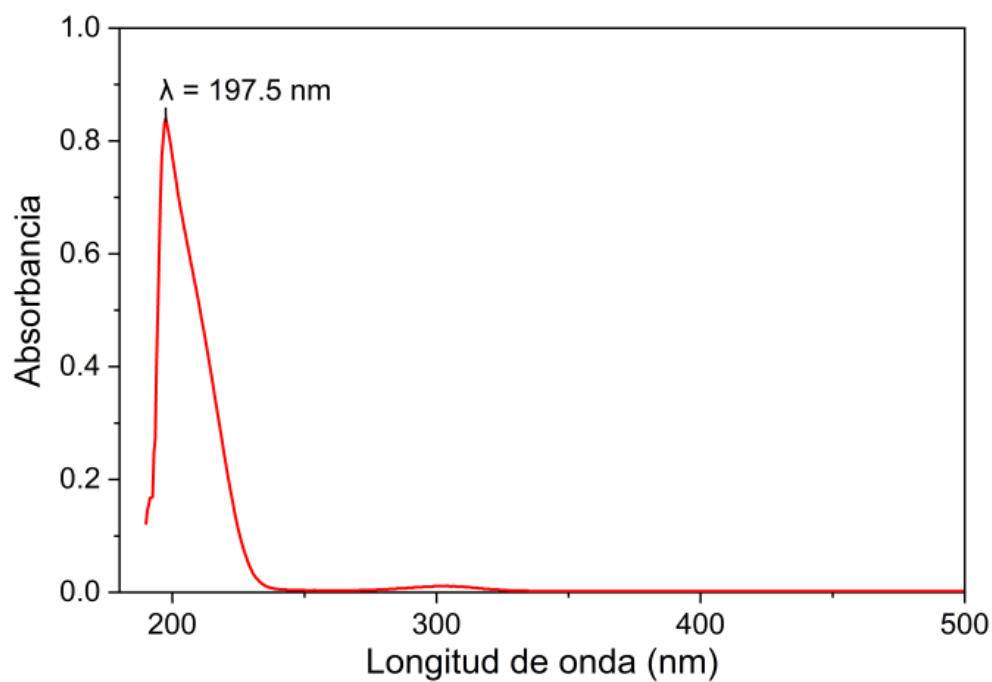


Figura 44. Espectro UV-Vis de la solución hidroalcohólica de aminoetoxivinilglicina – AVG.

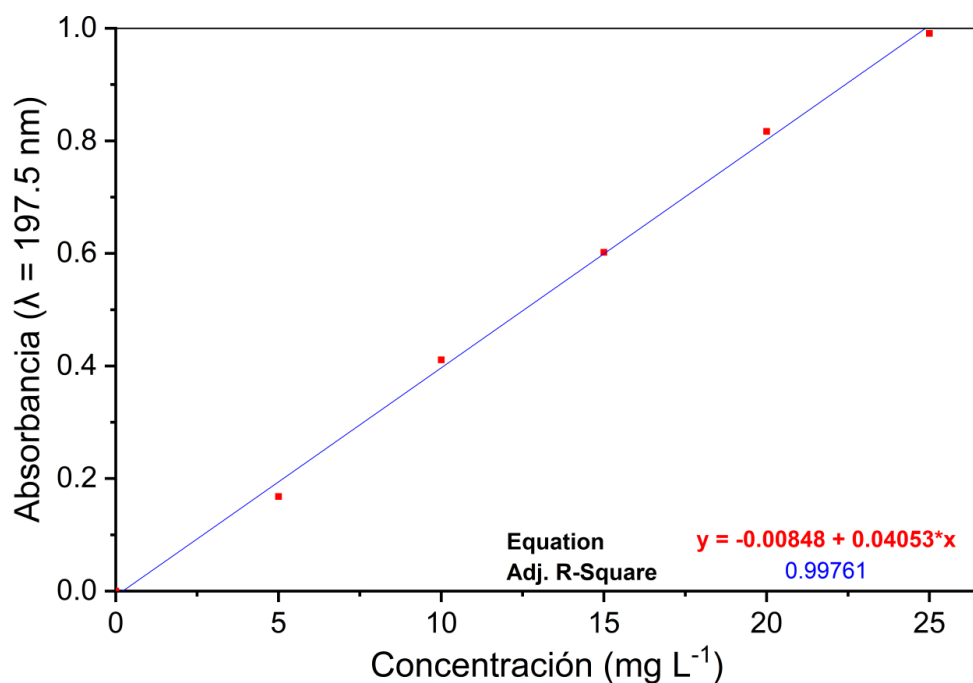


Figura 45. Curva de calibración de las soluciones de aminoetoxivinilglicina - AVG a una longitud de onda (λ) de 197.5 nm.

Anexo 2. Viscosimetría capilar.

Tabla 27. Resultados de viscosidad de la muestra de alginato de sodio (NaAlgC).

Concentración (g mL ⁻¹)	Promedio (s)	Solvente (s)	Viscosidad Relativa (η_r)	Viscosidad Específica (η_{sp})	Viscosidad Reducida (η_{red})
0.0003	187.18	141.26	1.33	0.33	1020.62
0.0005	216.02	141.26	1.53	0.53	1107.64
0.0006	244.38	141.26	1.73	0.73	1145.93
0.0008	277.97	141.26	1.97	0.97	1215.35
0.0010	317.37	141.26	2.25	1.25	1304.69
0.0013	396.02	141.26	2.80	1.80	1415.55
0.0019	645.39	141.26	4.57	3.57	1867.45

Tabla 28. Resultados de viscosidad de la muestra de alginato de sodio (NaAlgM).

Concentración (g mL ⁻¹)	Promedio (s)	Solvente (s)	Viscosidad Relativa (η_r)	Viscosidad Específica (η_{sp})	Viscosidad Reducida (η_{red})
0.0003	194.27	146.27	1.33	0.33	1030.31
0.0005	220.09	146.27	1.50	0.50	1056.30
0.0006	245.58	146.27	1.68	0.68	1065.80
0.0008	278.82	146.27	1.91	0.91	1138.03
0.0010	317.40	146.27	2.17	1.17	1224.42
0.0013	395.81	146.27	2.71	1.71	1339.04
0.0019	639.16	146.27	4.37	3.37	1763.27

Tabla 29. Resultados de viscosidad de la muestra de alginato de sodio (NaAlgL).

Concentración (g mL ⁻¹)	Promedio (s)	Solvente (s)	Viscosidad Relativa (η_r)	Viscosidad Específica (η_{sp})	Viscosidad Reducida (η_{red})
0.0003	184.40	142.21	1.30	0.30	931.30
0.0005	208.47	142.21	1.47	0.47	975.19
0.0006	242.70	142.21	1.71	0.71	1109.25
0.0008	258.42	142.21	1.82	0.82	1026.22
0.0010	307.20	142.21	2.16	1.16	1214.17
0.0013	405.10	142.21	2.85	1.85	1450.97
0.0019	599.10	142.21	4.21	3.21	1681.17

Anexo 3. Liberación de AVG

Tabla 30. Valores de concentración obtenidos del proceso de liberación de AVG.

Tiempo (hr.)	NaAlgCG9P1kiA		NaAlgMG9P1kiA		NaAlgLG9P1kiA	
	10 °C	25 °C	10 °C	25 °C	10 °C	25 °C
0.00 hr	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.25 hr	0.5547	0.6463	9.0545	3.1984	5.6928	3.9978
0.50 hr	0.9741	1.0787	10.3499	3.3078	6.2122	4.5208
0.75 hr	1.2948	1.3623	10.9544	3.5635	6.6082	4.8946
1.00 hr	1.9487	1.5945	11.0901	4.0780	7.9837	4.9181
1.15 hr	2.0597	1.7582	12.3607	4.2791	8.0010	5.2721
1.30 hr	2.4792	2.1383	13.2736	5.1155	9.9761	5.7434
1.45 hr	2.5902	2.2791	13.4217	6.2171	10.2277	5.9889
2.00 hr	3.1330	2.6864	14.0632	6.8845	10.3166	6.5650
2.30 hr	4.3173	3.4229	14.3346	7.9924	10.5670	7.3694
3.00 hr	5.8594	3.8621	14.3469	9.7552	10.7989	9.7466
3.30 hr	6.6736	4.5233	14.7293	9.9070	10.9223	10.4066
4.00 hr	11.8673	4.9341	14.8280	9.9218	11.0555	11.8278
5.00 hr	16.6045	6.3775	16.8636	10.7915	12.3940	12.8986
6.00 hr	18.4426	7.7469	16.8512	10.8581	13.4759	13.6264
7.00 hr	18.8991	8.6363	18.6030	10.9692	14.2112	13.8078

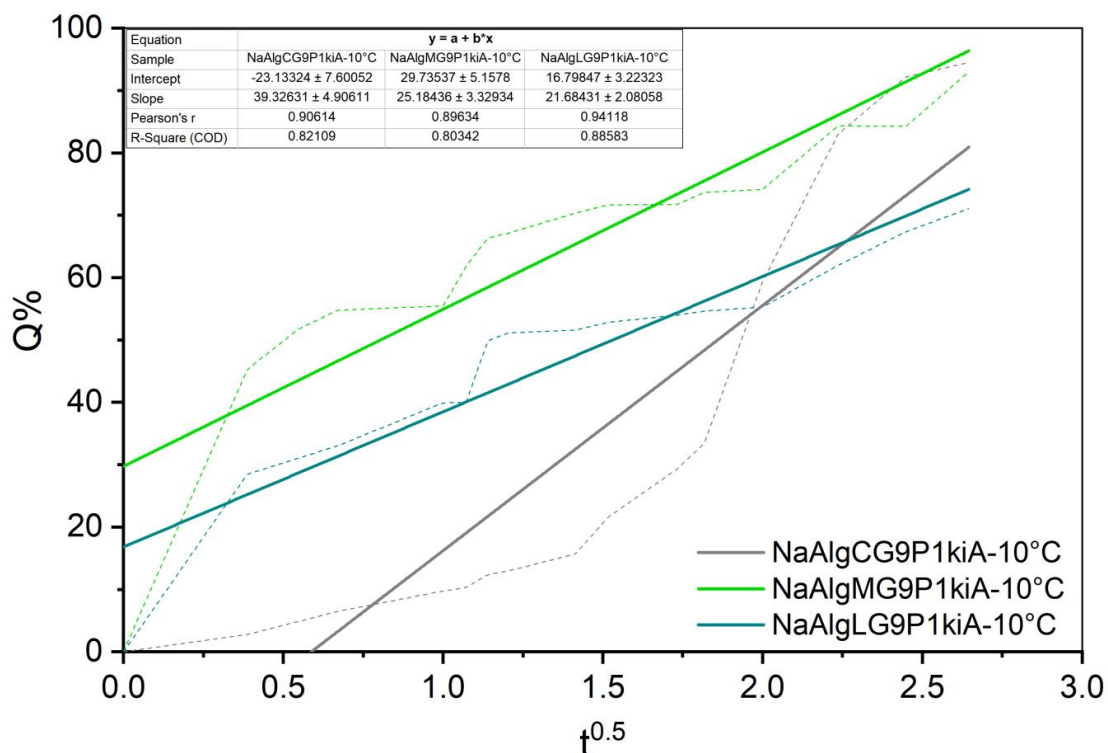


Figura 46. Perfil de liberación de AVG a 10°C ajustado al modelo de Higuchi.

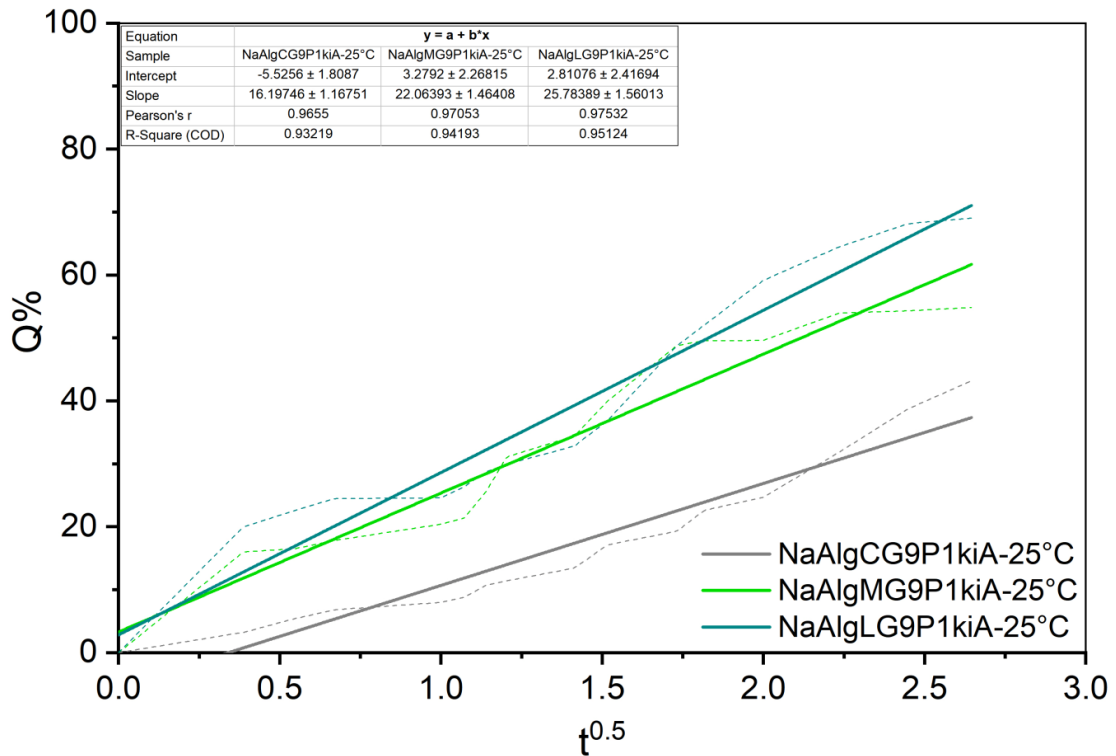


Figura 47. Perfil de liberación de AVG a 25°C ajustado al modelo de Higuchi.

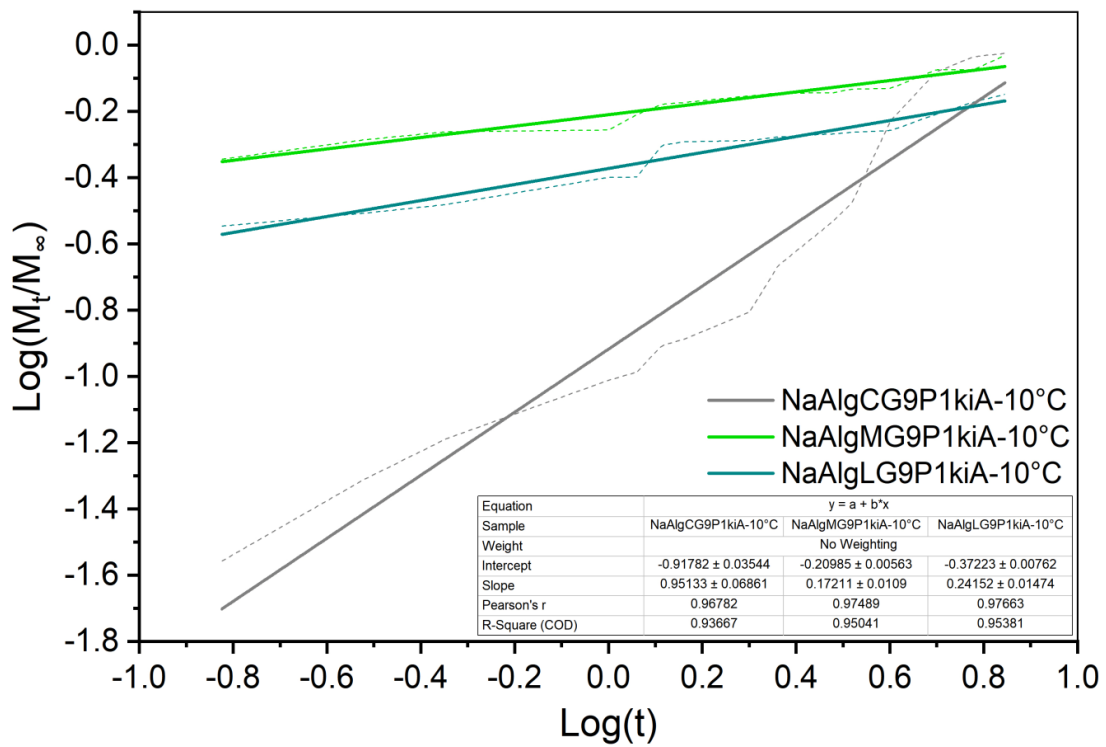


Figura 48. Perfil de liberación de AVG a 10°C ajustado al modelo de Korsmeyer & Peppas.

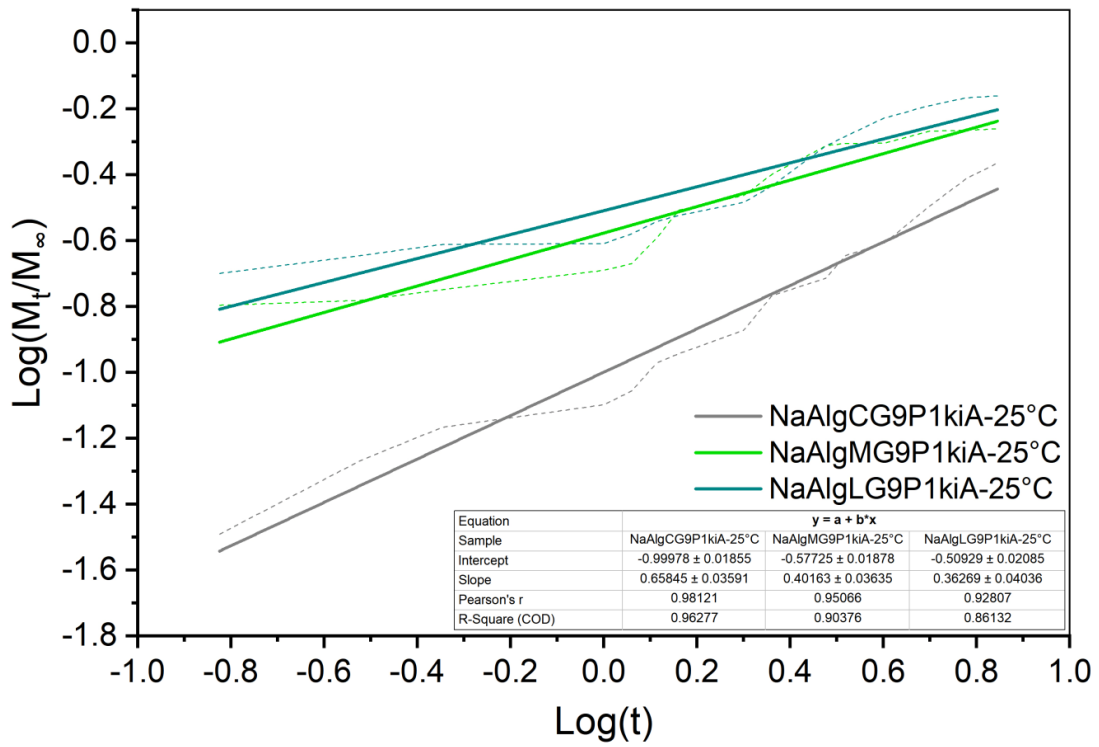


Figura 49. Perfil de liberación de AVG a 25°C ajustado al modelo de Korsmeyer & Peppas.