



EFFECTO DE JUGO Y PULPA DE POMELO (*Citrus grandis*) DEL NORESTE ARGENTINO SOBRE PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS Y PROPIEDADES DE BARRERA DE PELÍCULAS BIODEGRADABLES DE ALMIDÓN DE MANDIOCA

N.L. Fernández^{1,2}, S. Montenegro¹, D.K. Yamul³, A.S. Navarro^{2,4}

- 1 Departamento de Ciencias Básicas y Aplicadas, Universidad Nacional del Chaco Austral (UNCAus), Presidencia Roque Sáenz Peña, Chaco, Argentina.*
- 2 Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA, UNLP-CIC-CONICET), La Plata, Buenos Aires, Argentina.*
- 3 Departamento de Tecnología y Calidad de los Alimentos, Facultad de Ciencias Veterinarias, (UNICEN, CONICET), Tandil, Buenos Aires, Argentina.*
- 4 Facultad de Ingeniería (UNLP), La Plata, Buenos Aires, Argentina.
albanavarro@conicet.gov.ar*

RESUMEN

El envase de un alimento debe mantener la calidad organoléptica y microbiológica del producto, además de evitar la posible pérdida de compuestos bioactivos. A través de la formulación de la película que constituye el envase se puede controlar las propiedades de barrera, las cuales son afectadas, entre otros factores, por el espesor del film, el tipo de plastificante y otros componentes adicionados. El objetivo fue incorporar jugo y pulpa de pomelo a matrices de almidón de mandioca, con glicerol y miel como plastificantes y determinar sus parámetros fisicoquímicos y propiedades de barrera. Se preparó la matriz base (control) con 4% de almidón, 25% - 75% de glicerol - miel y agua destilada, a 70°C con agitación. Se incorporó 5, 10, 15% y 3, 6, 9% p/p de jugo y pulpa de pomelo, respectivamente, en la matriz a 25°C para proteger los compuestos activos de la fruta. Se determinó el pH de las matrices y se secaron en estufa a 37°C. Las películas obtenidas se estabilizaron en ambiente de actividad acuosa de 0,529 y se caracterizaron a través de su espesor, humedad, grado de hinchamiento, solubilidad en agua y permeabilidad al vapor de agua. Como era esperable, la acidez del pomelo disminuyó el pH de la matriz base (5,96) acentuándose a mayor concentración de jugo (2,70; 2,54 y 2,48) y de pulpa (3,05; 2,75 y 2,67), sin diferencias significativas (al nivel 0,05) entre las muestras con mayores porcentajes de fruta añadida. El espesor de las películas aumentó con el agregado de jugo (111,7; 129,1; 155,3µm) y de pulpa (112,6; 114,4; 142,3 µm), sin diferencias significativas con el control (103,3µm) y las muestras con menor porcentaje de fruta. La humedad de las películas con jugo (12,4; 14,6; 15,2%) y con pulpa (11,5; 12,6; 12,3%) se incrementó respecto al control (10,9%), hallándose diferencias significativas sólo en las formulaciones con 10 y 15% de jugo. El mismo comportamiento se halló para la solubilidad al agregar jugo y pulpa (29,5; 38,8; 42,3% y 28,6; 31,7; 34,4%, respectivamente), con diferencias significativas entre todas las formulaciones comparado con el control (25,0%). Respecto al hinchamiento de las películas, se observó un comportamiento diferente ya que con jugo disminuyó (185,8;

123,9; 124,8%) y con pulpa aumentó (614,7%) significativamente respecto al control (229,6%). El contenido de fibra de la pulpa puede retener mayor cantidad de agua, sin embargo, esta capacidad se vio disminuida significativamente al aumentar la cantidad de pulpa (427,7; 352,3%). Las películas con pulpa de pomelo mostraron mayor resistencia al vapor de agua por sus valores bajos de permeabilidad (4,37; 4,44 y 5,52 g/s.m.Pa $\times 10^{11}$) comparados con la base (8,01 $\times 10^{-11}$ g/s.m.Pa). En cambio, aquellas con 15% jugo fueron más permeables (12,10 $\times 10^{-11}$ g/s.m.Pa) que las de menor concentración (6,50; 7,52 g/s.m.Pa $\times 10^{11}$). La incorporación de jugo o pulpa de pomelo a matrices con glicerol y miel permite obtener películas con propiedades distintivas para proteger sustancias bioactivas de alimentos. Además, contribuiría a disminuir las pérdidas postcosecha de las frutas por su aprovechamiento en la industria de envases.

Palabras clave: Pomelo, almidón, películas biodegradables, parámetros fisicoquímicos, propiedades de barrera.

1. Introducción

El consumo global actual de plásticos representa el mayor campo de aplicación para el petróleo crudo. Los plásticos a base de petroquímicos como el polietileno, tereftalato, cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno, poliestireno y poliamida se han utilizado como materiales de embalaje debido a su gran disponibilidad, costo relativamente bajo, buen rendimiento mecánico y a sus buenas características de barrera. Hoy en día su uso tiende a ser restringido porque no son totalmente reciclables y/o biodegradables y generan serios problemas ecológicos (Siracusa, 2008).

En la actualidad la investigación sobre materiales alternativos biodegradables que funcionen como envases de alimentos es un tema cada vez más creciente. Existen numerosos biopolímeros utilizados, entre ellos el almidón, el cual proviene principalmente de cereales, raíces y tubérculos (Joaqui y Villada, 2013). Las películas de almidón presentan algunas desventajas como su fuerte carácter hidrófilo (sensibilidad al agua) en comparación con polímeros sintéticos convencionales (Averous y Boquillon, 2004).

Para superar la fragilidad de las películas de almidón, se requiere la incorporación de un plastificante para reducir las fuerzas intermoleculares y aumentar la movilidad de las cadenas de los polímeros, disminuir la temperatura de transición vítrea y mejorar su flexibilidad. Se usan comúnmente en películas de almidón, compuestos hidrofílicos, como los polioles (glicerol) compatibles con los polímeros formadores de película (Mali, 2005). La cantidad de plastificante influye en las propiedades de barrera de las películas y su uso aumenta la permeabilidad al vapor de agua y gases limitando así la idoneidad de las películas para el envasado de alimentos (Joaqui y Villada, 2013). Una

estrategia para disminuir su hidrofilia es agregando reticulantes químicos para modificar la red de polímeros (Gutiérrez y col., 2014), esto mejora la estabilidad al agua y la resistencia al pH del almidón. El ácido cítrico es interesante utilizarlo como aditivo gracias a la presencia de varios grupos carboxilos en su estructura, que pueden interactuar con los grupos hidroxilos del almidón y mejorar las propiedades de barrera al agua, debido a la reducción de grupos OH disponibles en el almidón (Thiebaut y col., 1997). Por otra parte, el pomelo (*Citrus grandis*), es una fruta cítrica típica del norte argentino que puede utilizarse para incrementar el valor nutricional. Sus compuestos bioactivos principales son carotenoides, fenoles y vitamina C (Jayaprakasha y col., 2008).

Las condiciones de procesamiento de los alimentos a base de frutas requieren controlar las variables que pueden incidir en la pérdida de los compuestos bioactivos. Por lo tanto, deben tenerse en cuenta factores como la temperatura, la acidez del medio, la concentración de ingredientes (Avallone y col., 2000). La utilización de frutas como el pomelo en una matriz formadora de películas, permite no solo el aprovechamiento del ácido cítrico como agente reticulante, sino también la protección de los compuestos activos provenientes de esta fruta.

El objetivo de este trabajo fue incorporar jugo y pulpa de pomelo a matrices de almidón de mandioca, con glicerol y miel como plastificantes y determinar sus parámetros fisicoquímicos y propiedades de barrera.

2. Materiales y Métodos

2.1. Formulación y materia prima

La matriz base se formuló con 4% de almidón de mandioca comercial (Ranchito, Argentina), 25%-75% de glicerol - miel como plastificante (en relación al peso total de matriz) y agua destilada. Se incorporó 5, 10, 15% y 3, 6, 9% p/p de jugo y pulpa de pomelos respectivamente. Se utilizó como plastificante glicerol (Cicarelli, Argentina, glicerina anhidra 99.5%) y miel de la zona (Mieles del Chaco, Argentina) La determinación de los pesos de los componentes se efectuó en una balanza electrónica (OHAUS, China) con precisión $\pm 0,0001$ g.

Los pomelos provienen de la localidad de Presidencia Roque Sáenz Peña (Provincia del Chaco), zona con temperatura media de 21,5°C y 74% de humedad relativa promedio anual. La recolección se realizó en forma manual, en los meses de junio y julio (2018),

temporada de fructificación de las plantas. Los frutos recolectados fueron transportados en bolsas plásticas hasta las instalaciones del laboratorio de la Universidad Nacional del Chaco Austral (UNCAus) para su procesamiento y análisis. Se almacenó en cámara a -20°C durante 30 días. Para realizar los recubrimientos se llevaron a temperatura ambiente, se procesaron y se separaron en jugo y pulpa, utilizando una procesadora de frutas (Philips, Argentina).

2.2. Preparación de las películas de almidón

Cada fórmula se preparó mezclando el plastificante con agua destilada (pH 6,9) durante 5 min en una platina calefactora con agitador magnético (Constant Temperature Magnetic Stirrer, Argentina) a temperatura ambiente a 150 rpm. Luego se adicionó el almidón con agitación durante 5 min hasta disolución completa y se realizó el calentamiento superando los 70°C para garantizar la gelatinización del almidón de mandioca, la cual ocurre a 70,6 °C (Luchese y col., 2017).

Posteriormente se apagó la platina del agitador y se mantuvo 5 min en agitación para favorecer la eliminación de burbujas de aire. El enfriamiento se realizó durante aproximadamente 1 h (25°C). La fruta, en forma de pulpa o jugo, se incorporó en la matriz a temperatura ambiente para proteger los compuestos activos. Se colocaron 20g de matriz en placas de Petri de 92mm, y 18g en placas de 87mm de diámetro. Se secaron en estufa (DALVO CHR/F/I, Argentina) a 37°C durante 24 h. Antes de cada ensayo las películas se estabilizaron en ambiente de actividad de agua 0,529 con solución saturada de nitrato de magnesio.

2.3. Determinación del pH de las matrices

El pH de las matrices se midió con pHmetro (HANNA HI 2211 pH/ORP Meter, EE.UU.). Las medidas se realizaron por triplicado en tres muestras de las matrices formadoras de películas.

2.4. Determinación del espesor de las películas

Se evaluó el grosor de cinco películas con un medidor de espesor (microprocessor CM-8826FN Coating Thickness Meter, EE.UU.) en cinco puntos diferentes: centro, lados superior e inferior y derecha e izquierda y se tomó el promedio.

2.5. Determinación de la humedad de las películas

Se determinó la humedad (método AOAC 925.23, 1990) por triplicado directamente después del secado de las películas en estufa (DALVO CHR/F/I, Argentina) a 105°C hasta peso constante (durante 24 h).

2.6. Determinación del grado de hinchamiento de las películas

Para cuantificar el hinchamiento de las películas en medio acuoso se cortaron las muestras en discos de 20 mm de radio, se secaron en estufa a 70°C durante 2 h (masa seca inicial) y se sumergieron en un vaso de precipitado en 30 ml de agua destilada. Las muestras se mantuvieron en esa condición durante 1 h a 25°C. Antes de la pesada final (masa seca final) se eliminó el agua superficial con papel de filtro. El aumento de peso promedio de las muestras se tomó como porcentaje de hinchamiento de las películas.

2.7. Determinación de la solubilidad de las películas

La solubilidad de las películas se determinó procediendo de la misma forma que en la determinación del grado de hinchamiento (sección 2.6) con la diferencia del tiempo de inmersión de las muestras en agua que fue de 24 h. Luego, los discos de muestras se secaron nuevamente en estufa a 70°C para determinar la masa seca final. El porcentaje de pérdida de peso promedio se consideró como la solubilidad en agua de las películas.

2.8. Determinación de permeabilidad al vapor de agua de las películas

La permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas se estableció utilizando cajas de acrílico llenas de 12 g de gel de sílice para producir un 0% de humedad relativa por debajo de la película. Se midió el aumento de peso de las cajas en intervalos de 2 h durante 8 h en balanza electrónica (OHAUS, China) con precisión $\pm 0,0001$ g. Se realizó un gráfico de ganancia de peso (g) frente al tiempo (h) para cada caja. La pendiente de la porción lineal de esta gráfica mostró la cantidad de vapor de agua que difunde a través de la película por unidad de tiempo y se expresó como gramos de agua por unidad de tiempo (g/h). Las velocidades de transmisión de vapor de agua (WVTR) de la película se calcularon a partir de la pendiente de la porción lineal de este diagrama por metro cuadrado y se expresaron como (g /s.m.Pa). La permeabilidad al vapor de agua se calculó usando la siguiente fórmula:

$$\text{WVP (g.mm/m}^2\text{.kPa.s)} = [(\text{WVTR} \times \text{T})] / \Delta\text{P}$$

Donde T es el espesor de la película (mm) y ΔP es la diferencia parcial de presión de vapor de agua (kPa) entre los dos lados de la película (3.130 Pa a 25°C).

2.9. Análisis estadístico de los datos

Los resultados obtenidos por triplicado en cada ensayo fueron tabulados y evaluados a través de análisis de varianza (ANOVA), empleando diferencias mínimas significativas de Tukey como método de comparación múltiple, con un nivel de

confianza del 95,0%. Dicho análisis se realizó con el programa estadístico InfoStat (InfoStat, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina).

3. Resultados y Discusión

En la Fig. 1 se observa que las películas con agregado de pulpa de pomelo son más opacas y heterogéneas que el control y que las que contienen solo jugo. Estas últimas, si bien son tan homogéneas como el control, visualmente presentan más contraste.

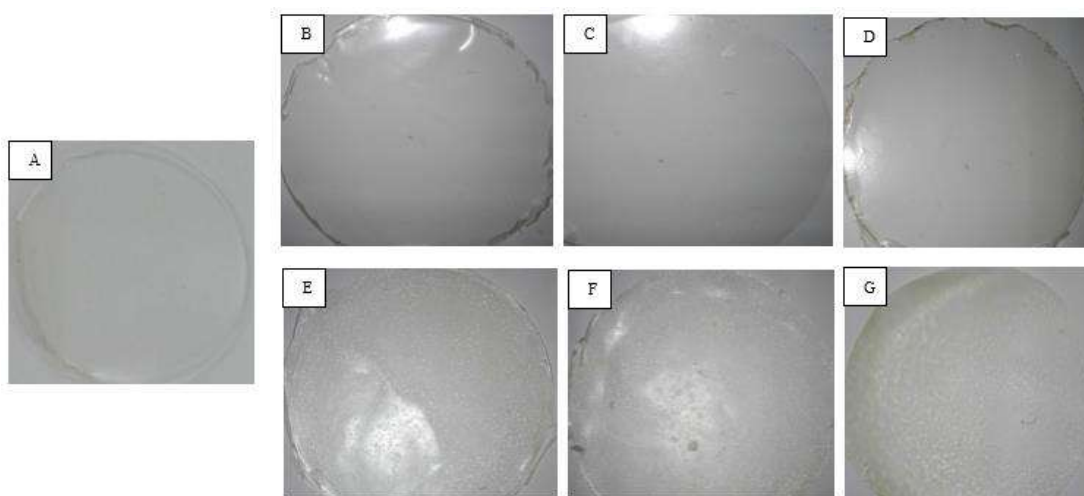


Figura 1: Fotografías de películas sin y con jugo y pulpa de pomelo. A: Control, B: 5%, C: 10% y D: 15% de jugo. E: 3%, F: 6% y G: 9% de pulpa.

En la Figura 2 se observa que el pH de las suspensiones filmogénicas, debido al contenido de ácido cítrico presente, disminuyó siendo menor a mayor concentración de jugo y de pulpa, sin diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las muestras con mayores porcentajes de fruta añadida.

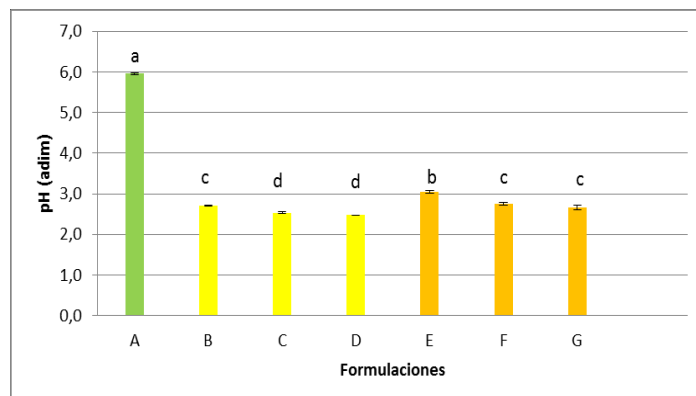


Figura 2: pH de suspensiones filmogénicas sin y con jugo y pulpa de pomelo. A: Control, B: 5%, C: 10% y D: 15% de jugo. E: 3%, F: 6% y G: 9% de pulpa. Letras minúsculas diferentes sobre cada barra indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra que los espesores aumentaron con el agregado de la fruta en ambos formatos, sin diferencias significativas entre el control y las muestras con menor porcentaje de fruta. Este aumento de grosor se debe al aumento de la cantidad de pomelo. Es importante señalar que el espesor presentado por las películas está directamente influenciado por la cantidad de sólidos en la solución formadora de película depositada en las placas soporte (Ferreira Nogueira y col., 2018). Conclusiones similares fueron obtenidas por Zhai y col. (2017) en películas de almidón/ alcohol polivinílico y rosella, las películas con mayores porcentajes de extractos de rosella presentaron espesores más altos.

Tabla 1: Valores de espesores de las películas sin y con jugo y pulpa de pomelo.

Formulación	Cantidad de fruta agregada	
	(%p/p)	
Control	0	103,3±16,7 ^c
	5	111,7±10,5 ^c
	10	129,2±14,7 ^b
	15	155,4±15,9 ^a
Jugo	3	112,7±7,0 ^c
	6	114,5±9,1 ^c
	9	142,3±22,1 ^{ab}

Letras diferentes indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las muestras

En la Figura 3.A se observa que la humedad de las películas con jugo y pulpa se incrementó significativamente ($p < 0,05$) sólo en las formulaciones con 10 y 15% de jugo. Respecto al porcentaje de hinchamiento de las películas (Figura 3.B) las muestras con jugo de pomelo no mostraron diferencias significativas comportándose de forma similar a la formulación control. Por el contrario, en las muestras que contienen pulpa el hinchamiento aumentó significativamente ($p < 0,05$) respecto al control. En el caso de las películas con pulpa de pomelo se observó una disminución del hinchamiento al incrementar el porcentaje de fruta. Estudios realizados en films de almidón-alcohol polivinílico y glicerol como plastificante demostraron que los valores de hinchamiento de las películas a una temperatura constante de reticulación disminuyeron significativamente ($p < 0,05$) con el agregado de concentraciones variables de ácido cítrico (Das y col., 2018).

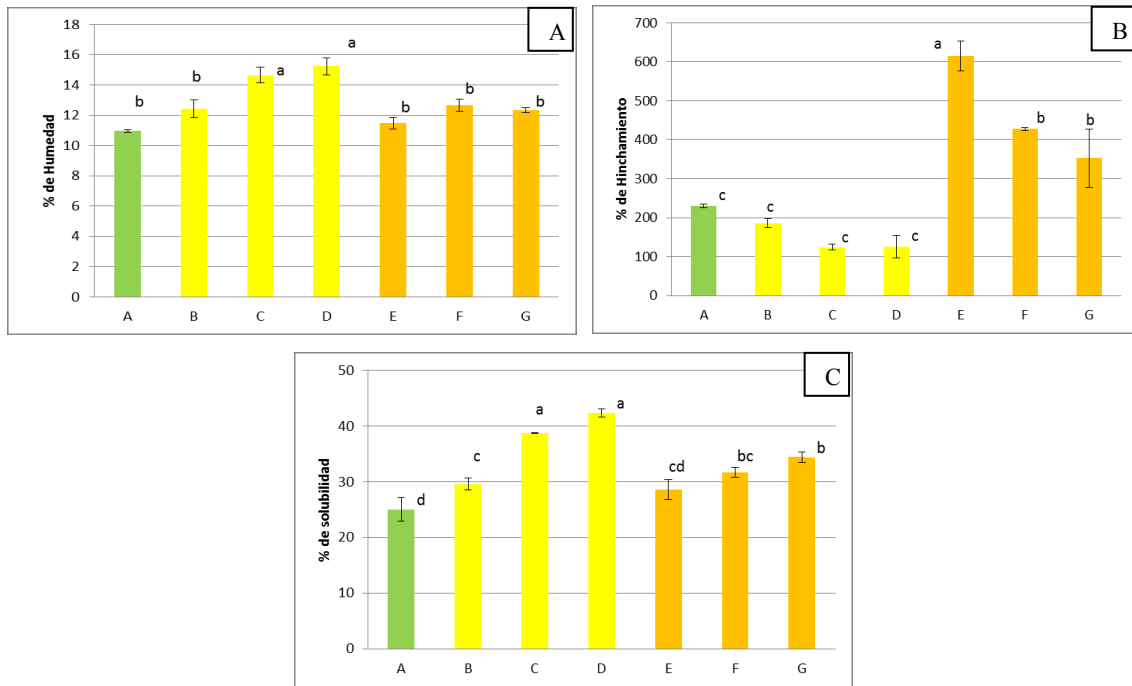


Figura 3: A: Humedad, B: Hinchamiento y C: Solubilidad de las películas sin y con distintas proporciones de jugo y pulpa de pomelo.: A: Control, B: 5%, C: 10% y D: 15% de jugo; E: 3%, F: 6% y G: 9% de pulpa. Barras con una letra diferente en un mismo gráfico indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las muestras

Por otro lado, la Figura 3.C demuestra que la solubilidad de las películas se incrementó con el agregado de jugo y pulpa de pomelo, respecto al control, excepto la muestra con 3% de pulpa. También se observó un aumento en la solubilidad de las muestras al agregar mayor cantidad de jugo en la formulación (10% y 15%). Das y col. (2018) reportaron un comportamiento similar en la solubilidad de películas con el agregado de ácido cítrico. Las formulaciones con los distintos contenidos de pulpa no presentaron diferencias significativas ($p > 0,05$) entre sí en sus valores de solubilidad, excepto entre la de mayor y menor concentración.

La Tabla 2 muestra los valores de permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas. El agregado de 5 y 10% de jugo disminuyó la WVP pero a mayores concentraciones (15%) este parámetro aumentó. Por otro lado, el agregado de pulpa disminuyó la WVP en todas las concentraciones ensayadas. Cabe aclarar que los valores obtenidos no son estadísticamente significativos ($p > 0,05$) respecto del control. Estos resultados podrían explicarse teniendo en cuenta que con el agregado de ácido cítrico proveniente del jugo de pomelo aumenta la reticulación del almidón de acuerdo a lo mencionado anteriormente y aumenta la resistencia al paso del agua por los poros. Este comportamiento se revierte con concentraciones altas de jugo. Por otro lado, el

agregado de pulpa bloquea los poros probablemente por el contenido de sólidos presentes y el paso del agua se ve aún más disminuido.

Tabla 2: Valores de permeabilidad al vapor de agua de las películas sin y con distintas proporciones de jugo y pulpa de pomelo.

Formulación	Cantidad de fruta agregada (%p/p)	WVP [g/s.m.Pa]/E ¹⁰
Control	0	0,801 ^{ab}
	5	0,650 ^{ab}
Jugo	10	0,752 ^{ab}
	15	1,210 ^a
	3	0,437 ^b
Pulpa	6	0,444 ^b
	9	0,552 ^{ab}

Letras diferentes indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las muestras

El mismo comportamiento fue reportado por Collazo Bigliardi y col. (2018) en films de almidón de maíz con ácido cítrico donde la permeabilidad disminuyó con el agregado de ácido, pero sin diferencias significativas ($p < 0,05$) con la formulación control.

4. Conclusiones

La incorporación de jugo o pulpa de pomelo a matrices de almidón de mandioca con glicerol y miel como plastificantes permite obtener películas con propiedades distintivas, mayores espesores, mejores valores de humedad y solubilidad para muestras con distintos contenidos de pulpa y bajos contenidos de jugo, menores valores de pH y menores permeabilidades al vapor de agua. Estas mejores propiedades respecto del control pueden deberse al contenido de ácido cítrico característico de la fruta que promueve la reticulación del almidón y mejora las características de las películas que podrían proteger las sustancias bioactivas de frutas regionales como el pomelo. Además, el agregado de pomelo en cualquiera de estos dos formatos (jugo o pulpa) contribuiría a disminuir las pérdidas postcosecha de las frutas por su aprovechamiento en la industria de envases.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la Universidad Nacional del Chaco Austral, CONICET, CIDCA y Universidad Nacional de La Plata.

Referencias

- Avallone CM, Cravzov AL, Montenegro SB, Pellizzari E. (2000). Estudio de la actividad de polifeniloxidasas y peroxidasa en Carica papaya L. minimamente procesada. *Comunicaciones Científicas y Tecnológicas, UNNE, Argentina*.
- Averous L, Boquillon N. (2004). Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behavior. *Carbohydrate Polymers*, 63 (1), 61-71.
- Collazo Bigliardi S, Ortega Toro R, Talens Oliag P, Chiralt Boix A. (2018). Films biodegradables a base de almidón de maíz y policaprolactona: efecto del ácido cítrico como agente de entrecruzamiento. *Departamento Tecnología de Alimentos-Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo*.
- Das A, Uppaluri R, Das CH. (2018). Feasibility of poly-vinyl alcohol/ starch/ glycerol/ citric acid composite films for wound dressing applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, (1), 1–42.
- Ferreira Nogueira G, Trevisan Soares C, Cavasini R, Fakhouri Fm, Augustus De Oliveira R. (2018). Bioactive films of arrowroot starch and blackberry pulp: Physical, mechanical and barrier properties and stability to pH and sterilization, *Food Chemistry*, (275), 417-425.
- Gutiérrez TJ, Tapia MS, Pérez E, Famá L. (2014). Edible films based on native and phosphated 80:20 waxy:normal corn starch. *Starch/Stärke*, (66), 1-8.
- Jayaprakasha GK, Girenavar B, & Patil BS. (2008). Antioxidant capacity of pummelo and navel oranges: Extraction efficiency of solvents in sequence. *LWT-Food Sc. and Tech*, 41 (3), 376-384.
- Joaqui DF, Villada HS. (2013). Propiedades ópticas y permeabilidad de vapor de agua en películas producidas a partir de almidón. *Bioteología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, (2), 59-68.
- Luchese CL, Spada JC, Tessaro IC. (2017). Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. *Industrial Crops & Products*, (109), 619-626.
- Mali S, Grossmann MVE, García MA, Martino MN, Zaritzky NE. (2005). Mechanical and thermal properties of yam starch films. *Food Hydrocolloids*, 19 (1), 157–164.
- Siracusa V, Rocculi P, Romani S, Dalla Rosa, M. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, (19), 634-643.
- Thiebaud S, Aburto J, Alric I, Borredon E, Bikiaris D, Prinos J, Panayiotou C. (1997). Properties of fatty-acid esters of starch and their blends with LDPE. *Department of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, 54006 Thessaloniki, Greece*.
- Zhai X, Shi J, Zou X, Wang S, Jiang C, Zhang J, Huang X, Zhang W, Holmes M. (2017). Novel colorimetric films based on starch/polyvinyl alcohol incorporated with roselle anthocyanins for fish freshness monitoring. *Food Hydrocolloids*, (69) 308-317.