



CYTAL-ALACCTA 2019
Buenos Aires, 20 – 22 noviembre 2019

PROPIEDADES FÍSICAS, REOLÓGICAS Y MECÁNICAS DE PELÍCULAS BIODEGRADABLES DE ALMIDÓN DE MANDIOCA CON JUGO DE POMELO (*Citrus grandis*) DEL NORESTE ARGENTINO

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 pomelo contiene compuestos bioactivos (minerales, fibra, carotenoides, fenoles, vitamina C) y además valores altos de acidez. Tanto el pomelo como el almidón de mandioca son recursos naturales del noreste argentino que pueden ser aprovechados para generar envases biodegradables para alimentos. El objetivo fue formular matrices aptas para la formación de películas a base de almidón de mandioca y glicerol y miel como plastificantes con diferentes proporciones de jugo de pomelo y determinar sus propiedades físicas y tecnológicas. Se formuló la matriz base (control) con agua destilada, 4% de almidón, y una mezcla 25-75 (%p/p) de glicerol - miel como plastificantes. Las formulaciones se prepararon a 70°C asegurando la gelatinización completa del almidón. Se dejó enfriar las matrices obtenidas y se incorporó 5, 10 y 15% p/p de jugo de pomelo a 25°C a fin de preservar los compuestos activos de la fruta. Las películas se secaron en estufa a 37°C y se estabilizaron en ambiente con actividad acuosa 0,529. Se determinaron las propiedades reológicas de las matrices en un reómetro oscilatorio y se caracterizaron las películas a través de su espesor, actividad acuosa, propiedades mecánicas, color superficial y micrografías en microscopio electrónico de barrido (SEM). En los ensayos reológicos rotacionales las suspensiones filmogénicas disminuyeron su viscosidad y esfuerzo de corte con la velocidad de deformación presentando un comportamiento pseudoplástico ($n < 1$); en ensayos reológicos dinámicos, los espectros mecánicos mostraron que las diferentes formulaciones con jugo de pomelo ($G' > G''$) se comportaron como un gel débil. Respecto a las películas, el espesor aumentó 8,2, 25,0 y 50,4% con el agregado de jugo (5, 10 y 15% p/p, respectivamente) comparado con la formulación control sin jugo (103,3 μm), hallándose diferencias significativas ($p < 0,05$) entre todas las formulaciones. Los valores de actividad acuosa (0,49; 0,50; 0,51) aumentaron con el agregado de jugo de pomelo, presentando diferencias significativas ($p < 0,05$) las

formulaciones con menor y mayor contenido de jugo. En cuanto a las propiedades mecánicas de las películas, el agregado de jugo de pomelo condujo a una disminución significativa en la fuerza máxima (4,83; 4,19; 3,22 N) y en el módulo elástico (100,3; 60,5; 22,8 kPa) y un aumento en la elongación a la ruptura (126,7; 165,1; 166,9%) con diferencias significativas entre la formulación con menor y mayor contenido de jugo. Respecto al color de las películas, aquellas con 15% de jugo registraron los valores más altos de L^* , a^* y b^* (87,56; 1,21; 10,88), manteniendo la luminosidad y aumentando la tonalidad amarilla respecto al control. En las micrografías SEM de las muestras con 10% de jugo se observó que estas películas se asemejaron estructuralmente a la formulación control, sin embargo, aquellas con 15% de jugo tuvieron una estructura más porosa. Al incorporar el jugo de pomelo en la matriz de almidón de mandioca, glicerol y miel aumentaron las interacciones de entrecruzamiento del almidón con el ácido cítrico contenido en la fruta, lo cual condujo a la obtención de películas con mejores propiedades físicas y tecnológicas.

Palabras claves: Películas biodegradables, almidón, pomelo, propiedades físicas, textura.

1. Introducción

En la actualidad los polímeros convencionales son cuestionados debido a la creciente distribución de residuos en el medio ambiente y su fuente basada en el petróleo. La investigación sobre materiales alternativos sostenibles para el envasado de alimentos permitirá en un futuro próximo disminuir el impacto ambiental generado por los desechos de los polímeros sintéticos. El almidón es uno de los polímeros naturales renovables, que puede ser ampliamente utilizado como una importante materia prima industrial (Gutiérrez, 2017). Es una fuente renovable de materia prima ya que proviene principalmente de cereales, raíces y tubérculos (Joaqui y Villada, 2013). El almidón está compuesto fundamentalmente por amilopectina y amilosa, siendo esta última la principal responsable de la capacidad formadora de películas que posee este polisacárido.

Para obtener el almidón termoplástico (TPS), el almidón nativo se mezcla con plastificantes como el glicerol que mejoran las propiedades termoplásticas (Davoodi, 2017). Una estrategia para mejorar las propiedades mecánicas de los biopolímeros y disminuir su hidrofilia, es agregando reticulantes químicos para modificar la red de polímeros (Gutiérrez, 2014). Este proceso consiste en una modificación química para la introducción de nuevos grupos funcionales. La reticulación permite el refuerzo basado en enlaces de hidrógeno para mejorar propiedades mecánicas y térmicas. El ácido cítrico es un ácido orgánico ampliamente utilizado en la industria agroalimentaria como agente de entrecruzamiento (Ghanbarzedh, 2010). Los grupos carboxilo del ácido cítrico

pueden formar fuertes enlaces de hidrógeno con los grupos hidroxilo de moléculas de almidón, con el fin de prevenir la recristalización y la retrogradación (Shi, 2007). La introducción de jugo de pomelo (*Citrus grandis*) en las formulaciones permite el aprovechamiento del ácido cítrico de la fruta para mejorar las propiedades físicas, reológicas y mecánicas de las películas de almidón.

El objetivo del trabajo fue formular matrices aptas para la formación de películas a base de almidón de mandioca con glicerol y miel como plastificantes, en diferentes proporciones de jugo de pomelo, y determinar sus propiedades físicas y tecnológicas.

2. Materiales y Métodos

2.1. Formulación y materia prima

Se formuló la matriz control con agua destilada, 4% de almidón de mandioca comercial (Ranchito, Argentina), y una mezcla 25-75 (%p/p) de glicerol - miel como plastificantes (Glicerol Cicarelli, Argentina, glicerina anhidra 99.5% y miel de Empresa Grúas San Blas: Mieles del Chaco, Argentina). Se incorporó 5, 10 y 15% p/p de jugo de pomelo provenientes de la localidad de Presidencia Roque Sáenz Peña, Chaco, Argentina.

2.2. Preparación de las películas de almidón

Se mezclaron los plastificantes con agua destilada (pH 6,9) y se adicionó el almidón con agitación hasta disolución completa. Se realizó el calentamiento en una platina calefactora con agitador magnético (Constant Temperature Magnetic Stirrer, Argentina), superando los 70°C para garantizar la gelatinización del almidón de mandioca. El enfriamiento se realizó durante aproximadamente 1 h (25°C) y se incorporó el jugo de pomelo en la matriz a temperatura ambiente para proteger los compuestos activos. Las películas obtenidas se secaron en estufa (DALVO CHR/F/I, Argentina) a 37°C y se estabilizaron en ambiente con actividad acuosa de 0,529.

2.3. Comportamiento reológico de las suspensiones filmogénicas

Los ensayos reológicos se realizaron en un reómetro Rheo Stress 600 Thermo Haake (Haake, Alemania) usando un sistema plato-plato PP35 a temperatura controlada (20 °C). Se ejecutaron ensayos rotacionales para evaluar el comportamiento de flujo de las suspensiones. Se cargaron las muestras entre los dos platos y se ejerció una tensión de cizallamiento rotativo en las suspensiones filmogénicas. Se determinaron los valores de esfuerzo de corte para diferentes velocidades de deformación y se establecieron las curvas de comportamiento de flujo.

Para caracterizar el comportamiento viscoelástico se realizaron ensayos en modo dinámico. En primer lugar, se realizaron barridos de deformación (0,01 a 1 Pa) a frecuencia constante (1 Hz) para determinar el rango de viscoelasticidad lineal y se seleccionó ese valor de esfuerzo de corte para los barridos de frecuencia. Luego se realizaron barridos de frecuencia (0,01 a 100 Hz) a un valor de esfuerzo constante. Se obtuvieron los espectros mecánicos graficando el módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' en función de la frecuencia.

2.4. Determinación del espesor

Se evaluó el grosor de cinco películas con un medidor de espesor (microprocessor CM-8826FN Coating Thickness Meter, Estados Unidos) en cinco puntos diferentes y se tomó el promedio.

2.5 Determinación de actividad acuosa de las películas

Se utilizó un medidor de actividad acuosa (Aqualab Series 4TE, EE.UU.) basado en el punto de rocío y se realizaron medidas por duplicado a 25°C.

2.6. Análisis de las propiedades de textura de las películas

Se realizaron ensayos de fuerza en tensión (método D 882-02 ASTM) por quintuplicado en un texturómetro (Texture Analyzer TA.X2Ti, Stable Micro Systems, Reino Unido). Las películas se cortaron en áreas de 50 mm x 10 mm dando forma de hueso con cinta de papel en los extremos, donde la longitud de ensayo fue 26 mm. A partir de las curvas fuerza vs distancia se obtuvieron los parámetros de textura característicos.

2.7. Determinación del color superficial de las películas

La medición en diferentes puntos de las películas se realizó con un colorímetro de superficie (Minolta, Japón), obteniendo valores de las coordenadas L^* , a^* y b^* en la escala CIELAB. La coordenada L^* representa la luminosidad de la muestra, tomando valores entre 0 para el negro y 100 para el blanco. La coordenada a^* representa rojo para valores positivos y verde para los negativos, mientras que b^* define amarillo para los valores positivos y azul para los valores negativos.

2.8. Análisis de la microestructura por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se evaluó la apariencia con un microscopio electrónico JEOL JSM 6360 (Japón), utilizando un voltaje de aceleración de 10 kV. Las muestras se montaron en tacos de bronce con una cinta bifaz y se recubrieron con una capa de oro (40-50 nm de espesor).

2.9. Análisis estadístico de los datos

Los resultados obtenidos fueron tabulados y evaluados a través de un 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 Figura 1 se observan las curvas de comportamiento de flujo de las suspensiones filmogénicas sin y con distintas concentraciones de jugo de pomelo.

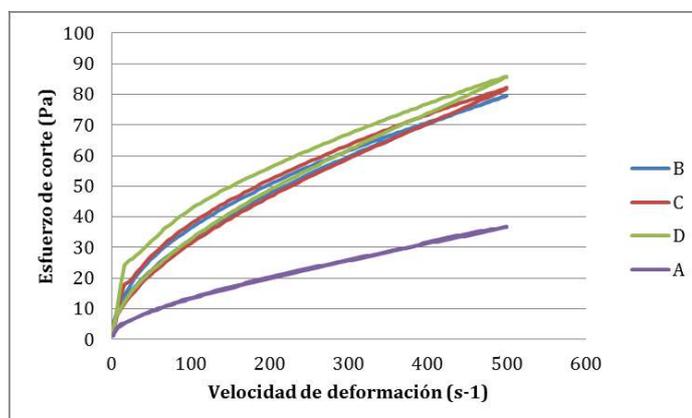


Figura 1: Comportamiento de flujo de suspensiones filmogénicas de almidón gelatinizadas sin y con jugo de pomelo. A: Control. B: 5%, C: 10% y D: 15%.

Todas las muestras, sin y con jugo de pomelo, mostraron un comportamiento no Newtoniano, pseudoplástico ($n < 1$), típico de las suspensiones de almidón, representado por la disminución del esfuerzo de corte al incrementarse la velocidad de deformación. Se observa que a medida que aumentó la concentración de jugo en la formulación los valores de esfuerzo de corte fueron mayores para una misma velocidad de deformación. El esfuerzo de corte fue significativamente ($p < 0,05$) menor en la formulación control indicando que el jugo de pomelo refuerza la estructura de las suspensiones filmogénicas.

A partir de los barridos de esfuerzo en los ensayos dinámicos se determinó que el rango de viscoelasticidad lineal se extendió hasta 0,1Pa, por lo que se seleccionó este valor de esfuerzo de corte para los barridos de frecuencia. En la Figura 2 se representan los espectros mecánicos de las suspensiones de la formulación control sin y con la incorporación de diferentes proporciones de jugo de pomelo.

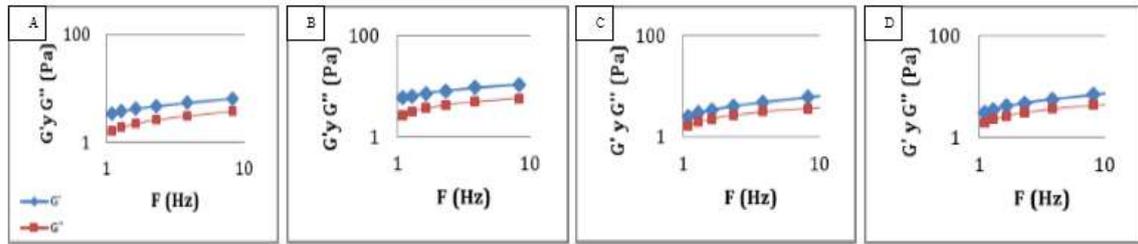


Figura 2: Espectros mecánicos de las suspensiones filmogénicas de almidón sin y con jugo de pomelo. A: Control, B: 5%, C: 10% y D: 15%.

Se observa que la formulación control se comportó como un gel ($G' > G''$) y que el jugo de pomelo no modificó este comportamiento en ninguna de las concentraciones ensayadas.

La Tabla 1 muestra el incremento en los espesores de las películas a medida que aumentó el contenido de jugo, excepto para la formulación con 5% de jugo de pomelo que mantuvo valores similares al control. También se observa en la Tabla 1 que los valores de actividad acuosa de las formulaciones con las tres proporciones de jugo fueron similares a los valores del control. En las películas con jugo de pomelo sólo se hallaron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las formulaciones con menor y mayor contenido de jugo.

Tabla 1: Valores de espesores y actividad acuosa de las películas sin y con distintas proporciones de jugo de pomelo. A: Formulación control. B: 5%, C: 10% y D: 15% de jugo de pomelo. Valores con letras iguales en una misma columna no son significativamente diferentes ($p > 0,05$).

Formulación	Espesores (μm)	Actividad acuosa (adim)
A	103,3 \pm 16,7 ^c	0,50 \pm 0,004 ^{ab}
B	111,7 \pm 10,5 ^c	0,49 \pm 0,007 ^b
C	129,2 \pm 14,7 ^b	0,50 \pm 0,001 ^{ab}
D	155,4 \pm 15,9 ^a	0,51 \pm 0,004 ^a

La Figura 3 muestra el comportamiento mecánico de las películas sin y con jugo de pomelo. Se observa un efecto marcado del jugo de pomelo sobre las características de textura de las películas. Las curvas obtenidas muestran que el agregado de jugo condujo a películas menos rígidas y con mayor capacidad de elongación.

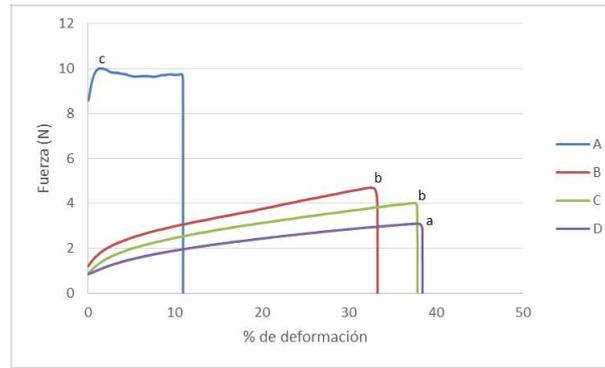


Figura 3: Comportamiento mecánico de las películas sin y con distintas concentraciones de jugo de pomelo. A: Formulación control. B: 5%, C: 10% y D: 15%.

En la Tabla 2 se observan los parámetros obtenidos al analizar el comportamiento mecánico de las películas. Como se mostró en las curvas de la Figura 3, se produjo un aumento significativo ($p < 0,05$) en los valores de la elongación a la ruptura con el agregado de jugo de pomelo a la formulación control. Los valores de esfuerzo de tracción máximo disminuyeron significativamente con el aumento de la concentración de jugo agregado. El porcentaje de elongación al máximo esfuerzo de tracción y el módulo elástico no presentaron diferencias significativas entre las películas con las diferentes concentraciones de jugo de pomelo, aunque sí se diferenciaron significativamente de la formulación control. Comportamientos mecánicos similares hallaron Das y col. (2018) en películas de alcohol polivinílico-almidón-glicerol y diferentes proporciones de ácido cítrico utilizadas como apósitos para aplicación en heridas.

Tabla 2: Parámetros de textura correspondientes a las formulaciones sin y con distintas concentraciones de jugo de pomelo. A: Formulación control. B: 5%, C: 10% y D: 15%. Valores en la misma columna con una letra en común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$).

Formulación	Elongación a la ruptura (m)	Esfuerzo de tracción (MPa)	Elongación al máximo esfuerzo (%)	Módulo elástico (kPa)
A	0,0195 ^a	9,69 ^d	18,9 ^a	16,8 ^b
B	0,0342 ^b	4,32 ^c	126,7 ^b	100,3 ^{ab}
C	0,0411 ^b	3,25 ^b	165,1 ^b	60,5 ^a
D	0,0416 ^b	2,07 ^a	166,9 ^b	22,8 ^a

Con respecto al color de las películas (Tabla 3), se observó que la coordenada b^* , asociada al color amarillo, varió significativamente ($p < 0,05$) con la incorporación de jugo de pomelo dando una coloración levemente amarilla por la presencia del jugo. La coordenada a^* asociada al color verde no presentó diferencias significativas entre el control y las muestras con 5% de jugo, sin embargo, aumentó significativamente para las demás formulaciones. La luminosidad de las películas, representada por la coordenada L^* , disminuyó significativamente sólo con el agregado de 15% de jugo de pomelo, no observándose diferencias entre las demás formulaciones y el control.

Tabla 3: Efecto del agregado de jugo de pomelo en la variación del color de las películas. A: Formulación control. B: 5%, C: 10% y D: 15% de jugo de pomelo. Valores en la misma columna con una letra en común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$).

Formulación	Escala CIE $L^*a^*b^*$		
	b^*	a^*	L^*
A	5,48 ^a	-0,45 ^a	91,49 ^b
B	6,68 ^b	-0,45 ^a	91,05 ^b
C	7,58 ^b	-0,09 ^b	90,72 ^b
D	10,88 ^c	1,21 ^c	87,57 ^a

La Figura 4 muestra la microestructura de las películas observada con el microscopio electrónico de barrido. El agregado del jugo de pomelo contribuyó a una mayor homogeneidad en la estructura de las películas y este efecto fue más notable al incrementar la concentración de jugo.

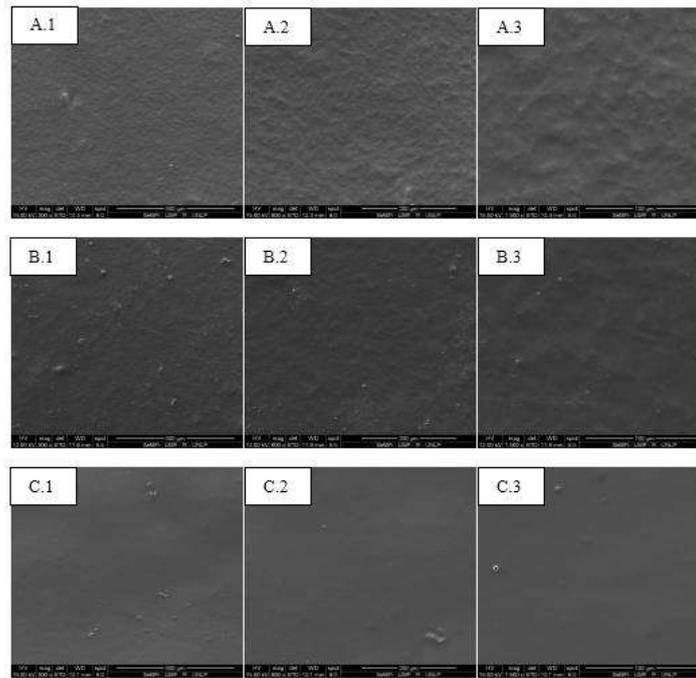


Figura 4: Micrografías de las formulaciones en microscopio electrónico de barrido (SEM) con diferentes proporciones de jugo de pomelo. A: Formulación control. B: 10% jugo. C: 15% de jugo.

1: 300X, 2: 600X, 3: 1500X

4. Conclusiones

La incorporación de jugo de pomelo en las matrices a base de almidón permitió mejorar las propiedades físicas, reológicas y mecánicas de las películas obtenidas. A medida que aumentó la concentración del jugo de pomelo en la matriz de almidón de mandioca y glicerol/miel como plastificantes se obtuvieron películas con mayor espesor y actividad de agua. Además, la incorporación de jugo de pomelo produjo una coloración más amarilla que puede ser atractiva en películas de alimentos.

Las interacciones de entrecruzamiento entre el almidón y el ácido cítrico de la fruta mejoraron notablemente las propiedades físicas, produciendo películas menos rígidas y más elásticas. La observación de la microestructura de las películas determinó que el agregado de jugo de pomelo hace que ésta se vuelva más homogénea. El mayor aprovechamiento de las frutas de la región chaqueña, como es el caso del pomelo, para la obtención de envases biodegradables contribuiría a minimizar el impacto ambiental producido por los materiales sintéticos.

Agradecimientos

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

Referencias

- 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.
- Davoodi M, Kavooosi G, Shakeri R. (2017). Preparation and characterization of potato starch-thymol dispersion and film as potential antioxidant and antibacterial materials. *International Journal of Biological Macromolecules*, (1) 1–28.
- Ghanbarzadeh B, Almasi H, Entezami AA (2011). Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. *Industrial Crops and Products*, (33) 229–235.
- 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.
- Gutiérrez TJ. (2017). Surface and nutraceutical properties of edible films made from starchy sources with and without added blackberry pulp. *Carbohydrate Polymers*, (1) 1-44.
- Joaqui DF, Villada HS. (2013). Propiedades ópticas y permeabilidad de vapor de agua en películas producidas a partir de almidón. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, (2) 59-68.
- Shi R, Zhang ZZ, Liu QY, Han YM, Zhang LQ, Chen DF. (2007). Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydrate Polymers*, (69) 748–755.