

EFECTO DEL AGREGADO DE ISOMALT EN LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE PELÍCULAS DE METILCELULOSA

Matta E. (mattaeliana@gmail.com)¹, Tavera-Quiroz M.J.², Bertola N.¹

(1) Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos (CIDCA), CONICET, CIC, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, La Plata, Argentina.

(2) Grupo de investigación en Desarrollo e Innovación de Procesos Alimentarios (DESINPA), Facultad de Ingeniería Agroindustrial. Universidad de Sucre, Colombia.

RESUMEN

En este trabajo se desarrollaron películas comestibles a base de metilcelulosa (MC), un biopolímero hidrófilo, y se estudió el efecto del agregado de isomalt (polialcohol) sobre las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de dichas películas. Para la elaboración de las películas se utilizó MC, en una concentración de 1,5% (p/v) y diferentes concentraciones de isomalt (0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,5 % p/v). Las películas se prepararon por moldeo y secado a 37°C. Se determinaron los valores de humedad, permeabilidad al vapor de agua (PVA), solubilidad (a temperatura ambiente, 40°C y 80°C), capacidad de hinchamiento y actividad acuosa. Se obtuvieron menores valores de PVA en las películas con mayor contenido de isomalt. La PVA de las películas de MC fue de $4,19 \times 10^{-11}$ g Pa⁻¹m⁻¹s⁻¹, mientras que las PVA de las películas con 1,0 y 1,5% de isomalt fueron de $1,87 \times 10^{-11}$ y $1,76 \times 10^{-11}$ g Pa⁻¹m⁻¹s⁻¹, respectivamente. En cuanto a la capacidad de hinchamiento se observó que las películas con mayor contenido de isomalt presentaron menor capacidad de hinchamiento. La solubilidad de las películas disminuyó con el aumento de la temperatura, las películas resultaron 100% solubles en agua a temperatura ambiente, mientras que a 80°C se observó una menor solubilidad. Por otra parte, a medida que se aumentó el contenido de isomalt se incrementó la solubilidad de las películas. La actividad acuosa de las películas fue similar para todas las muestras, obteniéndose valores de entre 0,68 y 0,70. Se registraron los espectros FTIR, se hicieron ensayos de tensión-deformación en texturómetro y se determinaron las propiedades térmicas de las películas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). La espectroscopía de infrarrojo mostró cambios microestructurales en las películas de MC a medida que aumentó el contenido de isomalt. Las muestras con mayor contenido de isomalt, presentaron mayor elongación y menor esfuerzo de tracción, lo que indica el

efecto plastificante de isomalt. La temperatura de transición vítrea (Tg) de las películas de MC en las diferentes formulaciones no presentó diferencias significativas.

Se pudo comprobar a través de ensayos mecánicos el efecto plastificante de isomalt en la formulación de películas comestibles en base a metilcelulosa. Isomalt es un poliol con baja capacidad de absorción de agua, por lo que su incorporación permitió la disminución de los valores de permeabilidad al vapor de agua en las películas de MC.

Palabras claves: películas comestibles, plastificante, metilcelulosa, isomalt.

1. Introducción

Las películas o recubrimientos comestibles se aplican en la industria agroalimentaria para mejorar la calidad y alargar la vida comercial de una gran variedad de productos. Las propiedades de los sistemas de cobertura dependen del tipo de material utilizado, de la forma de su elaboración y de su aplicación. Se forman generalmente después de la solubilización, dispersión o emulsificación de las macromoléculas en agua o alcoholes y su aplicación es directa sobre el alimento (recubrimientos) o sobre un soporte (películas) y posterior evaporación del solvente.

La metilcelulosa (MC) es una celulosa sustituida de cadena larga en la cual aproximadamente el 27-32% de los grupos hidroxilos se encuentran en forma de metiléter. Se obtiene en forma de gránulos o polvo de color blanco y es prácticamente inodoro e insípido. A partir de soluciones acuosas de MC pueden obtenerse películas de alta transparencia y resistencia (Tavera Quiroz y col., 2013). Estas películas son solubles en agua y resistentes frente a la mayoría de los solventes orgánicos, grasas y aceites.

En la formulación de las películas se requiere la incorporación de agentes plastificantes, los cuales ayudan a mantener la integridad de las películas, aumentan la flexibilidad y la resistencia a la rotura, sin embargo, también afectan sus propiedades de barrera al vapor de agua. Los requerimientos para un plastificante son su compatibilidad con el polímero formador de la red y su permanencia dentro de la estructura (García y col., 1998). Los polioles resultan buenos plastificantes para materiales biodegradables, siendo el sorbitol y el glicerol los más utilizados. Isomalt se encuentra dentro del grupo de los polioles. Resulta muy interesante su aplicación al desarrollo de alimentos para diabéticos y para deportistas por su lenta liberación de glucosa y fructosa, además es anticariogénico (Jonker y col., 2002). Otra propiedad importante es que absorbe muy poca agua, razón por la cual los productos provenientes de procesos que se realizan con isomalt

no presentan pegajosidad (Beck y Aramouni, 2002). La sorción de agua por biopolímeros a menudo produce hinchazón y cambios conformacionales. El agua absorbida plastifica la matriz de la película, llevando a una estructura menos densa donde los extremos de la cadena son más móviles, aumentando así la permeabilidad. Dado la poca absorción de agua por parte de isomalt, éste podría ser utilizado como plastificante y además disminuir la permeabilidad al vapor de agua de las películas.

En este trabajo se desarrollaron películas comestibles a base de metilcelulosa estudiando el efecto del agregado de Isomalt sobre las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de dichas películas.

2. Materiales y métodos

2.1. Preparado de las películas.

Se empleó como material formador de la matriz de las películas, metilcelulosa A4M (Methocel, Dow Chemical Co, U.S.A) proporcionada por COLORCON S.A (Argentina) en una concentración de 1.5% (p/v) y se agregaron distintas cantidades de Isomalt (0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,5% p/v). Las películas se prepararon por moldeo y secado a 37°C. Como control se prepararon películas de metilcelulosa sin agregado de isomalt.

2.2 Determinación del contenido de humedad, actividad acuosa, solubilidad y capacidad de hinchamiento.

Se determinó el contenido de humedad de las películas mediante el método de secado en estufa a 105°C hasta peso constante. La actividad acuosa fue medida por triplicado en un equipo Aqualab 3TE (Decagon Devices, Inc., EE.UU.).

La medida de solubilidad se llevó a cabo mediante la técnica propuesta por Rivero y col., (2010). De cada formulación de película se cortaron cuadrados de 4 cm², los cuales se pesaron y se agitaron con 80 ml de agua destilada durante 1 hora a 40, 80 y 100°C. Luego las películas se secaron en estufa a 105°C±1, y la solubilidad se calculó teniendo en cuenta el peso seco inicial de la película.

Para determinar la capacidad de hinchamiento de las películas, se cortaron cuadrados de 2 x 2 cm y se colocaron en un ambiente de 100% de humedad relativa. Se pesaron a diferentes tiempos (0, 30, 60, 90, 150, 210, 270, 330, 390, 450 min). El porcentaje de hinchamiento de las películas se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{ Hinchamiento} = [(P_t - P_i)/P_i] \times 100$$

donde, P_t es el peso de la muestra hidratada al tiempo t y P_i es el peso de la película a tiempo inicial. En todos los casos, el análisis se hizo por triplicado.

2.3. Permeabilidad al vapor de agua.

La permeabilidad al vapor de agua (PVA) se midió utilizando el método ASTM E96 con algunas modificaciones. Las películas una vez secas se acondicionaron en ambiente de humedad relativa del 65% y 20°C, durante 48 hs antes de las determinaciones de la permeabilidad. Las muestras se colocaron en celdas de área conocida, las cuales contenían gel de sílice y posteriormente fueron llevadas a recipientes acondicionados a una humedad relativa del 75% a 20°C. Se registraron los cambios de peso en función del tiempo. La PVA se expresó como $\text{g Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$.

2.4. Determinación de las propiedades microestructurales mediante FTIR.

La espectroscopía de infrarrojo es una técnica analítica que se utiliza para establecer la identidad de un compuesto. Cada grupo funcional tiene un modo de absorción característico que se presenta en el espectro como un pico o banda, debido a que todas las moléculas tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro infrarrojo. Los espectros de las películas se registraron en un equipo Nicolet ISO entre 4000 a 400 cm^{-1} .

2.5. Determinación de las propiedades mecánicas de las películas.

Se realizaron ensayos de tracción en un texturómetro TA.XT2i – Stable Micro Systems (Reino Unido) empleando mordazas de tensión A/TG. Se utilizaron probetas de películas de 10×0.6 cm y se ensayaron al menos diez probetas por cada muestra. La separación de las mordazas de tracción se fijó en 5 cm.

2.6. Determinación de las propiedades térmicas de las películas.

Las propiedades térmicas de las películas se determinaron mediante el uso de un equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) Q100 (TA Instruments, EE.UU.). Se pesaron 5-6 mg de muestra en cápsulas de aluminio que se sellaron herméticamente. Se hicieron corridas por duplicado de las diferentes muestras, utilizando una cápsula vacía como referencia. El ensayo se realizó según Tavera-Quiroz y col. (2012). El primer barrido

se realizó desde -70 hasta 200°C. Seguidamente la muestra se enfrió a una velocidad de 20°C/min hasta -70°C y se realizó un segundo barrido entre -70 y 250°C. Se utilizó calorimetría diferencial de barrido modulada para obtener los termogramas a partir de los cuales se obtuvo la temperatura de transición vítrea (Tg) utilizando el software Universal Analysis 2000 V1.7 F (TA Instruments, EE.UU.).

2.7. Análisis estadístico.

Se realizó un análisis de varianza (ANAVA) para evaluar el efecto de los factores analizados utilizando el programa Infostat. Para los ensayos de comparación de medias se empleó el test de menor diferencia significativa (LSD) con $P > 0.05$.

3. Resultados y discusión

3.1. Determinación de humedad, actividad acuosa, solubilidad, hinchamiento y permeabilidad al vapor de agua.

Como se puede observar en la **Tabla 1**, a medida que se incrementa el agregado de isomalt, la humedad aumenta. Las películas de MC presentaron menor contenido de humedad, mientras que las películas que contenían 0,75; 1,0 y 1,5% de isomalt fueron las más húmedas. La actividad acuosa de las películas fue similar para todas las muestras, obteniéndose valores de entre 0,68 y 0,70.

Tabla 1. Humedad y permeabilidad al vapor de agua (PVA) de las diferentes muestras.

Muestra	Humedad (g _{agua} /100g _{ms})	PVA x 10 ¹¹ (g Pa ⁻¹ m ⁻¹ s ⁻¹)
MC	6,95 ^a	4,19 ^c
MC-I 0.25	7,74 ^{a, b}	3,75 ^c
MC-I 0.50	8,09 ^b	2,69 ^b
MC-I 0.75	9,17 ^c	2,78 ^b
MC-I 1.0	9,86 ^c	1,87 ^a
MC-I 1.5	10,13 ^c	1,76 ^a

A mayor contenido de isomalt la PVA disminuyó siendo las películas con 1,0 y 1,5% de isomalt las que exhibieron menores permeabilidades al vapor de agua.

En la **Tabla 2** se muestran las solubilidades y el hinchamiento de las diferentes películas. Las mismas fueron 100% solubles en agua a temperatura ambiente, esto se debe a

que a esta temperatura, las macromoléculas están hidratadas y existe muy baja interacción polímero-polímero. A medida que se aumentó la temperatura del ensayo, la solubilidad descendió. En los ensayos de 40 y 80 °C, las películas con mayor contenido de isomalt fueron las más solubles. En cuanto al hinchamiento, las películas de MC y de MC con 1,0 y 1,5% de isomalt fueron las que presentaron menor capacidad de hinchamiento; para estas concentraciones el hinchamiento solo aumentó entre un 3 y 4% con respecto a las películas de MC. Por el contrario, las muestras con 0,25; 0,50; y 0,75% de isomalt presentaron un mayor hinchamiento.

Tabla 2. Hinchamiento y solubilidad a diferentes temperaturas de las películas.

Muestra	Solubilidad 40°C (%)	Solubilidad 80°C (%)	Hinchamiento (%)
MC	20,61 ^a	10,18 ^a	51,88 ^a
MC-I 0.25	28,24 ^a	12,74 ^a	62,59 ^b
MC-I 0.50	42,89 ^b	22,68 ^a	61,07 ^b
MC-I 0.75	49,09 ^b	32,27 ^b	59,34 ^b
MC-I 1.0	51,95 ^{b,c}	42,54 ^b	54,02 ^a
MC-I 1.5	60,95 ^c	50,34 ^c	53,55 ^a

3.2. Determinación de las propiedades microestructurales, mecánicas y térmicas de las películas.

La elongación se incrementó con el porcentaje de isomalt agregado y además las películas con 0,75; 1,0 y 1,5% de isomalt experimentaron un menor esfuerzo de tracción con respecto a las demás muestras (**Tabla 3**).

Tabla 3. Propiedades mecánicas y térmicas de las diferentes películas.

Muestra	% Elongación	Esfuerzo de tracción (MPa)	Tg MC	Tg isomalt
MC	12,80 ^a	68,58 ^{c,d}	189,37 ^b	-----
MC-I 0.25	26,74 ^b	76,37 ^d	187,5 ^{a,b}	47,4 ^a
MC-I 0.50	31,94 ^b	64,73 ^{c,d}	187,4 ^{a,b}	42,3 ^a
MC-I 0.75	30,64 ^b	49,97 ^{a,b}	187,34 ^a	43,5 ^a
MC-I 1.0	43,93 ^c	51,04 ^{a,b,c}	187,25 ^a	46,8 ^a
MC-I 1.5	41,83 ^c	38,69 ^a	186,74 ^a	43,05 ^a

En los termogramas obtenidos por DSC se pudieron observar dos Tg correspondientes a MC e isomalt (**Tabla 3**). A mayor contenido de isomalt se observa una

pequeña disminución de la Tg de MC, sin embargo no se observan diferencias significativas en la de isomalt en todas las muestras analizadas.

En la **Figura 1**, entre 4000 y 3000 cm^{-1} se observa una banda originada por los grupos hidroxilos (OH), la cual es debida a la presencia de MC y de isomalt en la formulación. Las películas de MC control mostraron un máximo de absorbancia alrededor de 3451 cm^{-1} . A medida que aumentó el contenido de isomalt se observó un corrimiento hacia mayores valores de longitud de onda y un aumento del ancho de la banda. Esto se podría atribuir a un aumento de los enlaces por puente de hidrógeno generado por la presencia de isomalt en la estructura, lo cual permite afirmar que este compuesto actúa como plastificante de la matriz. Alrededor de 3000 cm^{-1} se observó la banda característica de la amida no sustituida (-CO-NH₂). El espectro de absorción entre 1520-172 cm^{-1} se puede atribuir a vibraciones por estiramiento de grupo carbonilo (C=O) y al modo de flexión del agua presente. El máximo se observó a 1643 cm^{-1} y con la adición de isomalt no se observaron desplazamientos drásticos hacia mayores números de onda. Este fenómeno puede atribuirse a la estabilidad de la molécula de isomalt. Este resultado se correlaciona con el bajo porcentaje de hinchamiento que sufren las muestras y la menor permeabilidad al vapor de agua que presentan las películas con mayor contenido de isomalt en su formulación.

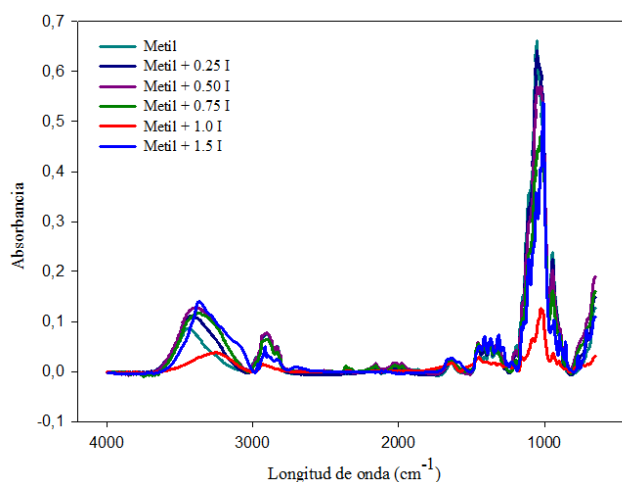


Figura 1. Espectro de FTIR de las películas

Tavera Quiroz y col. (2013) observaron el efecto contrario generado por la presencia de sorbitol en concentraciones mayores de 0,25% en películas de metilcelulosa. En la región de 1300-1000 cm^{-1} se observaron solapamientos de las estructuras moleculares de MC y de isomalt. A medida que se incrementó el contenido de isomalt en

las películas se observó la aparición de una banda sobre los 1016 cm^{-1} , similar a la que se aprecia en el espectro de isomalt puro y que corresponde a la zona de la “huella dactilar” del compuesto (Yu, 2005).

4. Conclusiones

Se pudo comprobar el efecto plastificante de isomalt en la formulación de películas comestibles en base a metilcelulosa a través de ensayos mecánicos que mostraron mayor elongación y menor esfuerzo de tracción. En cuanto a la capacidad de hinchamiento se observó que las películas con mayor contenido de isomalt presentaron menor capacidad de hinchamiento que se correlacionó con los menores valores de permeabilidad al vapor de agua.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

6. Referencias

- Beck, L.G.; Aramouni, F.M. (2002). Evaluation of isomalt and hydrogenated starch hydrolysate in sugarless caramel popcorn. *Journal of Food Quality* 25: 27-37.
- Borde, B.; Cesàro, A. (2001). A DSC study of hydrated sugar alcohols. Isomalt. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 66: 179-195
- García, M.A., Martino M.N. y Zaritzky N.E. (1998). Plasticizer effect on starch-based coatings applied to strawberries (*Fragaria xananassa*). *Journal of Agriculture Food and Chemistry*. 46: 3758-3767.
- Jonker, D., Lina, B.A.R., Kozianowski, G. (2002). Week oral toxicity study with isomaltulose (Palatinose) in rats. *Food Chemistry Toxicology*, 40: 1383–1389.
- Tavera Quiroz, M.J.; N. Bertola, A. Pinotti. (2012). Efecto del agregado de ácido cítrico como agente entrecruzante en películas a base de metilcelulosa. IV Jornadas Internacionales sobre avances en la tecnología de películas y coberturas funcionales en alimentos. *Agrobioenvases 2012*.
- Rivero, S.; García, M.A.; Pinotti, A. (2010). Crosslinking capacity of tannic acid in plasticized chitosan films. *Carbohydrate Polymers* 82: 270–276.
- Tavera-Quiroz, M. J., Lecot, J., Bertola, N., & Pinotti, A. (2013). Stability of methylcellulose based films after being subjected to different conservation and processing temperatures. *Materials Science and Engineering: C*, 33: 2918–2925.
- Yu, C, Irudayara, J. (2005). Spectroscopic characterization of microorganisms by Fourier Transform Infrared Micro spectroscopy. *Biopolymers*. 77: 368:377.