

Desarrollo y Caracterización de Películas Comestibles Elaboradas a Partir de Almidón Acetilado por Extrusión y Gelatina.

A. P. León-Leyva, I. L. Camacho-Hernández, J. J. Zazueta-Morales, A. Calderón-Castro, P. R. Fitch-Vargas, N. Jacobo-Valenzuela, M.A. Sánchez-Chilero, E. Aguilar-Palazuelos.

Maestría en Ciencia y Tecnología de Alimentos, Facultad de Ciencias Químicas Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa, Av. de las Américas y Josefa Ortiz de Domínguez, Ciudad Universitaria, Culiacán, Sinaloa, México. C.P. 80010. ana.leon@live.com.mx

RESUMEN:

Las películas comestibles de almidón y gelatina han sido ampliamente estudiadas debido a su potencial en la conservación de alimentos; sin embargo debido al carácter hidrofílico de sus componentes, éstas presentan deficientes propiedades de barrera. Una alternativa para el mejoramiento de estas propiedades es la modificación química del almidón, como la acetilación; que se basa en la sustitución de grupos hidroxilos por grupos acetilos. Por lo que el objetivo de este trabajo fue elaborar películas comestibles de almidón acetilado, gelatina y glicerol mediante la técnica de casting. Se caracterizaron en función de sus propiedades mecánicas; Resistencia a la Ruptura (RR) y Deformación (D) y de barrera; Permeabilidad al Vapor de Agua (PVA) y Solubilidad (S). Los datos fueron analizados mediante un diseño compuesto central rotatable, obteniendo un tratamiento óptimo con valores predichos de RR: 23.12 ± 1.87 , D: 9.16 ± 4.37 , PVA: $1.99 \times 10^{-11} \pm 4.45 \times 10^{-12}$ g.m/Pa.s.m² y S: 32.39 ± 4.31 %. Se comprobó el modelo experimentalmente, obteniendo valores similares a los predichos. Las películas comestibles elaboradas a partir de una formulación de almidón de maíz acetilado, gelatina y glicerol, presentaron características iguales o mejores a las reportadas en la bibliografía para películas comestibles de almidón y proteína.

Palabras clave: Almidón acetilado, gelatina, películas comestibles

ABSTRACT:

Starch-gelatin edible films have been widely studied due to their potential in food preservation; however due to the hydrophilic character of its components, they have poor barrier properties. An alternative for the improvement of these properties is the chemical modification of starch, such as acetylation; which is based on the substitution of hydroxyl groups for acetyl groups. Therefore the aim of this work was to elaborate edible films of acetylated starch, gelatin and glycerol by the casting technique. They were characterized according to their mechanical properties; Resistance to Rupture (RR) and Deformation (D) and their barrier properties; Water vapor permeability (PVA) and Solubility (S). The data were analyzed by a rotating central composite design, obtaining an optimal treatment with predicted values of RR: 23.12 ± 1.87 , D: 9.16 ± 4.37 , PVA: $1.99 \times 10^{-11} \pm 4.45 \times 10^{-12}$ gm / Pa.s.m² and S: 32.39 ± 4.31 %. The model was verified experimentally, obtaining similar values to those predicted. Edible films made from a formulation of acetylated corn starch, gelatin and glycerol presented similar or better characteristics than those reported in the literature for edible films of starch and protein.

Keywords: Acetylated starch, gelatin, edible films

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la demanda creciente de alimentos que conserven al máximo sus propiedades sensoriales, ha fomentado una mejora continua de los procesos empleados en la industria alimentaria, con el objetivo de asegurar su conservación sin afectar su calidad y vida útil (Soliva y Martín 2001). Esto ha fomentado la investigación de películas y recubrimientos comestibles. Una película comestible es una capa preformada elaborada con material comestible, que se aplica sobre los alimentos para prolongar su vida útil (McHugh 2000). Son generalmente elaboradas de biopolímeros como carbohidratos, proteínas y lípidos. Estudios previos han demostrado que las películas elaboradas a partir de carbohidratos son ampliamente utilizadas debido a que presentan buenas propiedades mecánicas y de barrera contra compuestos de baja polaridad, sin embargo presentan deficientes propiedades de barrera contra la humedad (Parra y col 2004). Por otro lado, las películas comestibles elaboradas a base de proteína, como la gelatina, son barreras excelentes al oxígeno, dióxido de carbono y algunos compuestos aromáticos; no obstante sus propiedades mecánicas no son tan eficientes (Lee y col 2001).

En vista de que los materiales elaborados con un solo componente presentan deficientes propiedades de barrera y/o mecánicas, dependiendo del tipo de biopolímero utilizado, es necesario emplear mezclas de entre 2 o más componentes con la finalidad de mejorar las propiedades y características del material resultante (Diab y col 2005). La introducción de materiales hidrófobos y plastificantes es otra alternativa para mejorar las propiedades funcionales de las películas basadas en biopolímeros. Esta introducción de materiales hidrófobos se puede realizar por medio de modificaciones químicas; la acetilación del almidón es una modificación química que sustituye los grupos hidroxilo de los monómeros de glucosa (carbonos 2, 3 o 6) por grupos acetilos, incrementando su hidrofobicidad. Las propiedades de los almidones acetilados depende de su naturaleza y el grado de sustitución (Fringant y col 1998). Adicionalmente, el uso de un agente plastificante mejora en gran medida la flexibilidad y elasticidad de las películas comestibles (Dutta y col 2009), en términos estructurales, los plastificantes son insertados en la matriz polimérica incrementando el espacio libre entre las cadenas y provocando una disminución de las fuerzas intermoleculares a lo largo de la matriz (Pérez y Báez 2003).

Actualmente, se ha buscado la mejora en las formulaciones para obtener películas y recubrimientos comestibles con mejores propiedades mecánicas y de barrera. Por lo tanto, el objetivo de esta investigación fue evaluar el efecto del contenido de gelatina, glicerol y almidón acetilado por extrusión sobre las propiedades mecánicas y de barrera de películas comestibles. Se elaboraron películas comestibles a partir de almidón de maíz, gelatina y glicerol. El almidón fue modificado mediante el proceso de extrusión, obteniendo el máximo grado de sustitución permitido por la FDA (0.2). Las Películas fueron elaboradas por el método de casting utilizando un diseño experimental central compuesto rotatable de segundo orden y caracterizadas en función a sus propiedades mecánicas; Resistencia a la Ruptura (RR) y Deformación (D), y de barrera: Permeabilidad al Vapor de Agua (PVA) y Solubilidad (S).

Las películas comestibles elaboradas a partir de una mezcla de almidón de maíz acetilado, gelatina y glicerol presentaron diversas propiedades mecánicas y de barrera, obteniendo los siguientes valores RR: 7.42 - 22.25 N, D: 4.81 - 17 mm, PVA: 1.57×10^{-11} - 4.21×10^{-11} g.m/Pa.s.m², S: 22.63 - 42.12 %. Los datos mostraron un modelo de regresión significativo, con valores de R^2 ajustada ≥ 0.82 , coeficientes de variación (CV) < 15.89 % y p de F < 0.0001 . En base a esto se puede concluir que las películas comestibles elaboradas a partir de almidón acetilado y gelatina presentaron buenas propiedades mecánicas y de barrera.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la elaboración de las películas comestibles se utilizó almidón de maíz (Ingredion, Colombia) obtenido de la empresa Fabsa S.A de C. V., glicerol como plastificante y gelatina (Tipo A) de 280 Bloom. Para la modificación química del almidón se utilizó el reactivo anhídrido acético JT Baker. La modificación por acetilación se realizó a través del proceso extrusión de acuerdo al método descrito por Calderón-Castro (2016), obteniendo un grado de sustitución de 0.2 (máximo permitido por la FDA). Las películas comestibles fueron elaboradas por el método de casting utilizando un diseño experimental central compuesto rotatable de segundo orden y caracterizadas en función a sus propiedades mecánicas (Resistencia a la Ruptura y Deformación), y de barrera (Permeabilidad al Vapor de agua y Solubilidad). La Resistencia a la Ruptura y Deformación fueron determinadas utilizando un texturómetro INSTRON 3342, de acuerdo a la metodología descrita por Fitch-Vargas y col (2016), se evaluaron los cambios de la fuerza máxima justo antes del rompimiento (Resistencia a la Ruptura), medida en Newtons (N) y la distancia recorrida por la celda (Deformación), a partir del contacto con la muestra y hasta el momento antes de la ruptura, evaluada en milímetros (mm). La Permeabilidad al Vapor de Agua fue obtenida gravimétricamente a 25 °C, de acuerdo a la metodología empleada por Bertuzzi y col (2007), empleando Cloruro de Calcio como desecante, y la Solubilidad en agua se determinó de acuerdo con una adaptación de la metodología de solubilidad, propuesta por Chiumarelli y Hubinger (2012) en términos de porcentaje de material desintegrado. Se utilizó la metodología de superficie de respuesta utilizando el paquete Design Expert 7.0 (Stat-Ease, Inc., Minn., USA), para establecer las condiciones óptimas de contenido de proteína y plastificante para obtener una película comestible con buenas propiedades mecánicas y de barrera. El tratamiento óptimo obtenido fue comprobado experimentalmente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las películas comestibles elaboradas a partir de una mezcla de almidón de maíz acetilado, proteína y glicerol como plastificante presentaron diversas propiedades mecánicas y de barrera. En el Cuadro 1 se observan los valores experimentales obtenidos para cada una de las variables de respuesta estudiadas. Obteniendo los siguientes rangos de valores; Resistencia a la Ruptura (RR): 7.42 - 22.25 N, Deformación (D): 4.81 - 17 mm, Permeabilidad al Vapor de agua (PVA): 1.57×10^{-11} - 4.21×10^{-11} , Solubilidad en agua (%S): 22.63- 42.12 %.

Tabla I. Valores experimentales de las variables de respuesta evaluadas a películas comestibles de almidón acetilado y proteína con glicerol como plastificante.

Tratamiento	Contenido de proteína (%)	Contenido de plastificante (%)	Resistencia a la Ruptura (N)	Deformación (mm)	Permeabilidad al Vapor de Agua ($\text{g m Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$)	Solubilidad (%)
1	2.93	17.20	16.28	6.58	2.17×10^{-11}	22.63
2	17.07	17.20	19.72	8.75	2.66×10^{-11}	31.50
3	2.93	27.80	10.61	9.21	3.48×10^{-11}	27.72
4	17.07	27.80	13.59	15.86	3.82×10^{-11}	35.00
5	0	22.50	13.03	6.62	2.12×10^{-11}	27.65
6	20	22.50	19.09	16.60	3.07×10^{-11}	42.12
7	10	15.00	22.25	4.81	1.57×10^{-11}	25.45
8	10	30.0	7.42	17.00	4.21×10^{-11}	36.38

9	10	22.50	15.48	6.44	2.76×10^{-11}	28.10
10	10	22.50	14.68	8.70	2.82×10^{-11}	28.98
11	10	22.50	15.99	7.93	2.48×10^{-11}	29.07
12	10	22.50	14.54	7.85	2.49×10^{-11}	26.11
13	10	22.5	15.08	7.32	2.55×10^{-11}	27.37

Resistencia a la Ruptura. La figura 1 muestra que la Resistencia a la Ruptura de las películas aumentó a medida que la concentración de gelatina fue mayor. Se observa que al incrementar el porcentaje de proteína, la resistencia de la película aumenta, esto debido a un mayor número de interacciones entre los grupos hidroxilo del almidón y las cadenas proteicas (Aguilar-Méndez, 2008). De acuerdo con Gontard, (1992), altas concentraciones de proteína favorecen y mejoran las interacciones entre los componentes de una matriz polimérica, obteniendo películas resistentes, producto de la cercanía de sus cadenas. Resultados similares fueron obtenidos por Al-Hassan y Norziah, (2012) para películas de almidón y gelatina. Por otro lado, los resultados muestran una disminución en la Resistencia a la Ruptura con el aumento de la concentración del glicerol. Este comportamiento se debe al efecto plastificante del glicerol, ya que éstos reducen las interacciones entre las cadenas adyacentes en el biopolímero, dando lugar a la movilidad creciente y, por tanto, a la flexibilidad de las películas. Resultados similares fueron obtenidos por Bergo y Sobral (2007) para películas a base de gelatina y glicerol.

Deformación. La figura 2 muestra que la Deformación de las películas aumentó a medida que la concentración de gelatina fue mayor. Al-hassan y Norziah (2012) obtuvieron valores similares y mencionan que la gelatina aparentemente actuó como un plastificante que aumentó la flexibilidad de la película y redujo la fragilidad. Por otro lado, los resultados también muestran un aumento en la Deformación al incrementar la concentración del glicerol. La adición de plastificante en la preparación de las películas comestibles reduce las interacciones entre las cadenas de los biopolímeros (Arvanitoyannis, 2002). De acuerdo con Ayala y col (2002), la molécula del glicerol es de cadena pequeña e higroscópica, por lo tanto, se inserta fácilmente entre las cadenas de proteínas, atrayendo más agua a la estructura de la película y haciéndola más flexible. Resultados similares fueron obtenidos por Aguilar-Méndez (2012) para películas a base de gelatina, carboximetilcelulosa y glicerol.

Permeabilidad al Vapor de agua. La figura 3 muestra un aumento en la Permeabilidad al Vapor de Agua al incrementar la concentración de gelatina. Al-hassan y Norziah (2012) mencionan que el carácter higroscópico de la gelatina conduce a una alta afinidad por las moléculas de agua, por lo tanto resultará en una mayor difusión de agua dando a películas con mayor Permeabilidad al Vapor de Agua. De igual manera los resultados muestran un aumento en la Permeabilidad al Vapor de Agua al incrementar la concentración del glicerol. El glicerol tiene la capacidad de reducir las interacciones entre los biopolímeros lo que aumenta el espacio intermolecular y por lo tanto la Permeabilidad al Vapor de Agua de las películas. Además dicho plastificante, al ser una molécula hidrofílica favorece la adsorción-desorción de las moléculas de agua (Rodríguez y col 2006). Resultados similares fueron reportados por Aguilar-Méndez y col (2012) para películas comestibles a base de gelatina, carboximetilcelulosa y glicerol.

Solubilidad. La figura muestra un aumento en la solubilidad de las películas al incrementar el contenido de proteína. La gelatina contiene una amplia gama de aminoácidos hidrófilos por lo que las películas con una mayor cantidad de gelatina pueden absorber más moléculas de agua del medio ambiente. Por lo tanto, la película con mayor contenido de gelatina es más probable que sea higroscópica, en comparación con la que contiene el menor contenido de la misma (Al-hassan y Norziah (2012). La solubilidad involucra la penetración de las moléculas de agua en la matriz polimérica, esto es seguido por la disrupción de las fuerzas de Van de Waals entre las cadenas

poliméricas (Turhan y Sahbaz 2004). De acuerdo con los resultados obtenidos, el contenido de glicerol tuvo gran importancia en la solubilidad de las películas, debido a que es una molécula hidrofílica, ésta es compatible con los biopolímeros que conforman la película, por lo que a mayor concentración de glicerol, la solubilidad de la película aumentó. Resultados similares fueron obtenidos por Aguilar-Méndez (2012) para películas a base de gelatina,

Tabla II. Valores predichos y valores experimentales obtenidos en la validación del modelo.		
Respuesta	Valores Predichos	Valores experimentales
RR(N)	23.12 ± 1.87	23.15 ± 6.8
D (mm)	9.16 ± 4.37	7.69 ± 3.5
PVA (g.m/Pa.s.m ²)	1.99x10 ⁻¹¹ ± 4.45x10 ⁻¹¹	2.12x10 ⁻¹¹ ± 3.89x10 ⁻¹²
S (%)	32.39 ± 4.31	28.26 ± 4.21

carboximetilcelulosa y glicerol.

Optimización. En la tabla II, se muestran los valores predichos y los valores experimentales obtenidos en la validación del tratamiento óptimo. Al comparar los valores experimentales contra los valores predichos por los modelos matemáticos, se observó que no hubo diferencia significativa entre ellos ($p < 0.05$). Por tanto, el modelo empleado demostró experimentalmente tener un buen ajuste para encontrar las mejores condiciones de contenido de gelatina (17.99 %) y contenido de glicerol (15 %) para la elaboración de películas comestibles a partir de almidón de maíz acetilado, gelatina y glicerol con buenas propiedades mecánicas y de barrera.

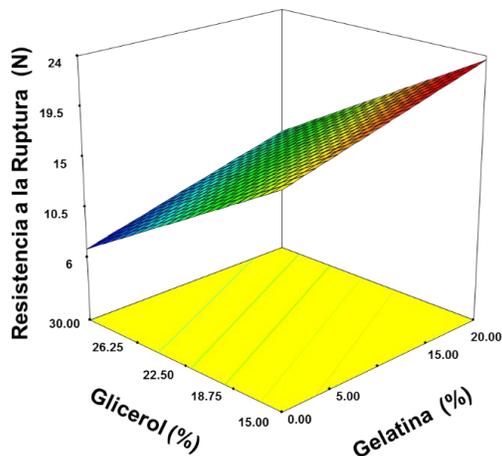


Figura 1. Efecto del contenido de gelatina y glicerol sobre la Resistencia a la Ruptura.

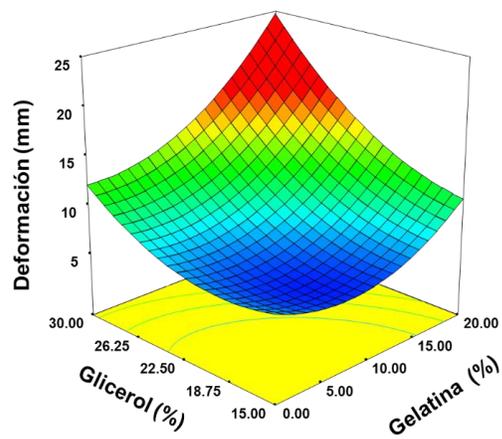


Figura 2. Efecto del contenido de gelatina y glicerol sobre la Deformación.

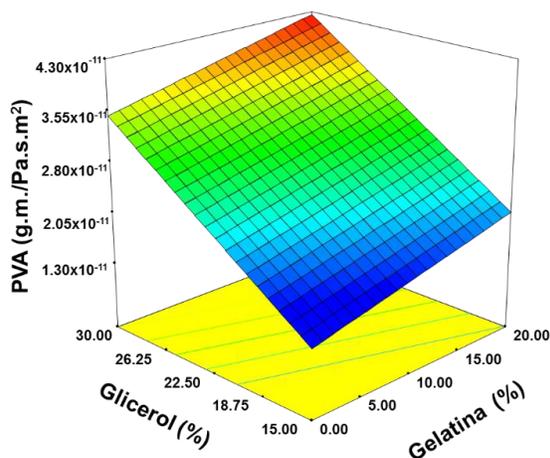


Figura 3. Efecto del contenido de gelatina y glicerol sobre la Permeabilidad al Vapor de Agua

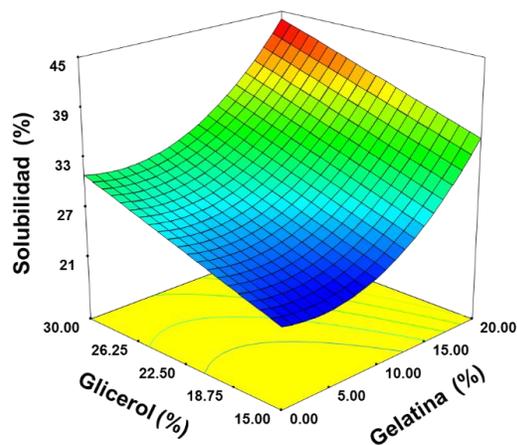


Figura 4. Efecto del contenido de gelatina y glicerol sobre la Solubilidad.

BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar-Méndez, M., Martín-Martínez, E., Cruz-Orea, A., & Jaime-Fonseca, M. 2008. Gelatine–starch films: Physicochemical properties and their application in extending the post-harvest shelf life of avocado (*Persea americana*). *Sci Food Agric* 88:185–193.
- Aguilar-Mendez, M., Martín-Martínez, S., Espinoza-Herrera, N., Sánchez-Flores, M., Cruz-Orea, A., & Ramírez-Ortiz, M. 2012. Caracterización y aplicación de películas a base de gelatina-carboximetilcelulosa para la preservación de frutos de guayaba. *Superficies y vacío*, 25(1), 1-7.
- Al-Hassan, A., & Norzia M. 2012. Starch gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. *Food Hydrocolloids* 26: 108-11.
- Arvanitoyannis, I. 2002. Formation and properties of collagen and gelatin films and coatings. In Gennadios, A., Ed., *Protein-based Films and Coatings*, Boca Raton: CRC Press, pp. 730-739.
- Ayala, G., Agudelo, A. & Vargas, R. 2012. Effect of glycerol on the electrical properties and phase behavior of cassava starch biopolymers. *DYNA*, 79 (171), pp. 138-147.
- Bergo, P., & Sobral, P. 2007. Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. *Food Hydrocolloids*, 21(8), 1285-1289.
- Bertuzzi, M., Castro-Vidaurre, E., Armada, M., & Gottifredi, J. 2007. Water vapor permeability of edible starch based films. *J Food Eng* 80:972-978.
- Calderón-Castro A. 2012. Obtención de películas comestibles a partir de una formulación de almidón de maíz alto en amilosa utilizando el proceso de extrusión [Tesis de maestría]. Culiacán, Sinaloa: Universidad Autónoma de Sinaloa. 154 p.
- Chiumarelli, M., & Hubinger, M. 2012. Stability, solubility, mechanical and barrier properties of cassava starch–Carnauba wax edible coatings to preserve fresh-cut apples. *Food Hydrocolloid* 28: 59-67.
- Diab, T., Biliaderis, G., Gerasopoulos, D., & Sfakiotakis, E. 2001. Physicochemical properties and application of pullulan edible films and coatings in fruit preservation *J.Sci. Food Agr.* 81, 998.
- Dutta, P., Tripathi, S., & Dutta, J. 2009. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chem.* 114, 1173.
- Fitch-Vargas, P., Aguilar-Palazuelos, E., Zazueta-Morales, J., Vega-García, M., Valdez-Morales, J., Martínez-Bustos, F., & Jacobo-Valenzuela, N. 2016. Physicochemical and Microstructural Characterization of Corn Starch Edible Films Obtained by a Combination of Extrusion Technology and Casting Technique. *J Food Sci* 81: 9.

- Fringant, C., Rinaudo, M., Foray, M., & Bardet, M. 1998. Preparation of mixed esters of starch or use of an external plasticizer: Two different ways to change the properties of starch acetate films. *Carbohydrate Polymers*, 35, 97–106.
- Gontard, N., Guilbert, S., & Cuq, J. 1992. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of Food Science* 57:190-195,199.
- Lee, K., Shim, J., & Lee H. 2004. Mechanical properties of gellan and gelatin composite films. *Carbohydr Polym* 56:251–254.
- McHugh, T. 2000. Protein-lipid interactions in edible films and coatings. *Nahrung* 44:148-151
- Parra, D., Tadini, C., Ponce, P., & Lugao, A.2004. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. *Carbohydr Polym* 58:475–481.
- Pérez, B., & Báez, R. 2003. Utilización de ceras comestibles en la conservación de frutas Alimentaria julio-agosto, 59-65.8.
- Rodríguez, M., Osés, J., Ziani, K., & Maté, J. 2006. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible film. *Food Res. Int* 39, 840.
- Soliva R., & Martín O. 2001. Envasado de alimentos mediante recubrimientos comestibles. *Revista de Tecnología e Higiene de los Alimentos* 29-38.
- Turhan, K., & Sahbaz, F. 2004. Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose-based edible films. *J. Food Eng* 61, 459.