NANOCOMPUESTOS BIODEGRADABLES Y COMESTIBLES: ALMIDÓN-POLVO DE AJO

Lucía M. Famá[1,2], Lía N. Gerschenson[2], Silvia N. Goyanes[1]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 1235-1240

NANOCOMPUESTOS BIODEGRADABLES Y COMESTIBLES: ALMIDÓN-POLVO DE AJO

Lucía M. Famá[1,2], Lía N. Gerschenson[2], Silvia N. Goyanes[1]*

1: Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos, Dep. Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina

2: Dep. Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina

E-mail: goyanes@df.uba.ar

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

La alta demanda de los consumidores por productos con características naturales y larga vida ha determinado el estudio de nuevas técnicas de preservación y, entre ellas, el estudio de la formulación y desarrollo de películas delgadas comestibles con el fin de ser utilizadas como recubrimiento de alimentos para aumentar su vida útil. La incorporación de polvo de ajo a estos recubrimientos podría transmitirle al producto que se desea recubrir su aroma y sabor característico, manteniendo las propiedades de la película original. En el presente trabajo se desarrolló un compuesto de matriz almidón termoplástico, empleando como carga ajo en polvo de tamaño micrométrico (75 μm - 125 μm). El compuesto una vez conformado, presentó partículas de tamaño nanométrico atribuidas a componentes del ajo no solubles en agua, o bien, a polvo nanométrico adherido electrostáticamente a las micropartículas del ajo. El material nanocompuesto incrementó ~ 60 % su solubilidad en agua, no presentó cambios en la cristalinidad, contenido de humedad, ni permeabilidad al vapor de agua, y mantuvo altas deformaciones a ruptura (> 80 %). Además, adoptó el sabor y aroma característico del ajo. El análisis conjunto de los resultados sugirió que las componentes solubles del ajo, tales como el ácido alílico, estarían actuando como un plastificante, mientras que la componente no soluble estaría actuando en contraposición; contribuyendo a la conformación de un recubrimiento que conserva la característica de la película matriz, y además, que podría ser utilizado para aportar sabor y aroma al producto que recubra.

Palabras Claves: *Nanocompuestos, Almidón-polvo de ajo, Comestibles, Biodegradables*

Abstract

Consumers demand food products with fresh characteristics and with long shelf life. This has determined studies about new methods of food preservation and, among them, the formulation and development of thin edible films in order to be used as food coatings to increase food shelf life. The addition of powder of garlic to these coatings might transmit to the coated product its typical aroma and taste, maintaining the properties of the original film. In the present work it was developed a composite of thermoplastic starch matrix, using powder of garlic of micrometric size (75 μm - 125 μm) as filler. The composite once shaped, presented particles of nanometric size attributed to not soluble components of the garlic in water, or, to nanometric powder adhered electrostatically to the microparticles of the garlic. The nanocomposites material increased ~ 60 % its solubility in water, do not presented changes in the crystallinity, moisture content, and water vapor permeability, and supported high deformations to break (> 80 %). Besides, it acquires the flavor and taste typical of the garlic. The joint analysis of the results suggested that soluble components of the garlic, like the allylic acid, would be acting as a plasticizer, whereas not-soluble components would be acting in contraposition, contributing to the conformation of a coating that has similar performance to the matrix film, and besides, that might be used to give taste and aroma to the product that it coats.

Keywords*: Nanocomposites, Starch-powder of garlic, Edible, Biodegradable*

1. INTRODUCCIÓN

En la industria del envase y empaquetamiento se tiende a reemplazar los polímeros sintéticos que

representan un serio problema ambiental, por polímeros biodegradables y renovables [1]. En el caso de los alimentos, una alternativa es la utilización de envases comestibles como recubrimientos, que serían los encargados de proteger al alimento con el fin de impartirle propiedades funcionales específicas como retardar la migración de humedad, retardar el transporte de gases (O_2, CO_2), la migración de aceites y grasa, el transporte de solutos, retener compuestos volátiles, mantener el sabor y soportar aditivos alimentarios [2], dando así respuesta al interés de los consumidores por productos saludables y de alta calidad.

La formulación básica de estos recubrimientos comestibles generalmente incluye un polisacárido y/o proteína y un plastificante. Un polisacárido habitualmente usado para constituir la base de la película es el almidón. El sorbitol y/o el glicerol sueles usarse como plastificantes para aumentar la maleabilidad y adherencia al producto [3, 4].

A esta clase de peliculas se le puede incorporar diferentes materiales como aditivos, aceites, cargas, etc, tendientes a conseguir un cambio en recubrimiento final. El antimicrobiano sorbato de potasio suele agregarse para prevenir el deterioro del alimento. En el caso del agregado de cargas, el nuevo material constituye lo que se denomina un material compuesto. Es conocido que las propiedades de los materiales son función de cada uno de los constituyentes y de la interfase entre ellos; por lo tanto, se desea que la incorporación de la carga no produzca un gran deterioro en las propiedades mecánicas, manteniendo altas deformaciones a ruptura.

Un material natural con interesantes propiedades es el ajo. Se sabe por la literatura que el ajo podría ser utilizado como saborizante y aromatizante, manteniendo su conocida actividad antibacteriana gracias a sus principios activos [5-7]. Este saborizante tiene la particularidad de contener compuestos portadores de grupos –OH y $–NH_2$ [8, 9] capaces de formar puentes de hidrógeno. Muchos de sus componentes, tales como el ácido alílico, son solubles en agua [10]. La formación de puentes de hidrógeno potenciaría la posibilidad de la formación de materiales nanocompuestos.

El estudio de las propiedades físico-químicas y mecánicas de las películas compuestas comestibles, en cuanto a las características de la carga, resulta fundamental para evaluar el comportamiento de los recubrimientos biodegradables cuando usados como cobertura de alimentos.

El objetivo de este trabajo fue el estudio de la influencia del agregado de ajo en la morfología de las películas comestibles de almidón de mandioca, glicerol y sorbato, en su contenido de humedad, cristalinidad, solubilidad en agua, permeabilidad al vapor de agua y propiedades mecánicas a temperatura ambiente (20°C).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Conformación de los materiales

Los sistemas estudiados se denominaron: material *matriz* y material *compuesto* (material matriz, más 12,3 g en peso de polvo de ajo por cada 100 g de material matriz). Las películas se realizaron mediante el método descripto por Famá et al. [11].

2.1.1 Material matriz

Para la obtención del material *matriz* se homogeneizó una suspensión acuosa de almidón de mandioca (5 g/100g), glicerol como plastificante (2,5 g/100g), sorbato de potasio como antimicrobiano (0,2 g/100g) y agua destilada (92,3 g/100g), durante 45 min, con agitación controlada y a temperatura ambiente (20°C). Luego, se calentó la solución a una velocidad de calentamiento de ~ 1,8 °C/min, hasta 82°C. Se tomó la temperatura final del proceso como aquélla que fuera 5 % mayor que la temperatura de gelatinización del material.

Se desgasificó el gel durante 30 minutos, mediante vacío y se lo distribuyó sobre placas, que fueron colocadas en una estufa con circulación de aire, a 52ºC, durante dos horas. El secado del material se completó en una cámara a temperatura ambiente, durante 4 días. Las muestras fueron equilibradas en desecadores conteniendo soluciones saturadas de NaBr (actividad de agua, $a_w \cong 0{,}577$), a temperatura ambiente, durante 10 días, antes de su caracterización. El espesor resultante de las películas fue de ~ 350 μm.

2.1.2 Material compuesto

Para la conformación del material c*ompuesto* se utilizó como carga ajo en polvo comercial, previamente tamizado (tamaño de grano entre 75 μm y 125 μm) y secado en estufa de vacío.

Se hidrató 1,5 g de ajo durante 24 horas en el 50 % del agua utilizada para la fabricación del material matriz. Luego, se lo incorporó a una suspensión acuosa constituida por los mismos elementos y en las mismas cantidades que en el material matriz.

Se realizó el calentamiento de la suspensión de forma similar al descripto anteriormente. Durante el desgasificado de este material, se mantuvo la agitación del sistema mediante un agitador orbital a 150 rpm, para evitar que la carga decantara. El material compuesto se equilibró según 2.1.1, y su espesor resultó de ~ 400 μm. La fracción en peso de ajo resultante en este material (ϕ) fue de 12,3 % (en 100 g de matriz).

2.2 Caracterización de las películas

2.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se obtuvieron las micrografías de las superficies de fractura de las películas utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido, Philips XL serie 30 (Holanda).

Las muestras fueron fracturadas bajo nitrógeno líquido, colocadas sobre tacos de aluminio de 1 cm de diámetro, y bañadas en oro.

Las imágenes de las superficies de fractura fueron tomadas con aumentos de 1000X y 20000X.

2.2.2 Contenido de humedad

Para la obtención del contenido de humedad de las películas, se sometió ~ 0.5 g de muestra a secado en estufa de vacío, sobre cloruro de calcio ($CaCl_2$), a 70°C, hasta peso constante, determinado a partir del cambio aleatorio del mismo, a nivel de milésimas de gramo [12]. Los ensayos se realizaron por cuadruplicado.

2.2.3 Cristalinidad

Los espectros de rayos X de las películas se realizaron utilizando un difractómetro con goniómetro vertical (PW1510) (rCu Kα, λ=1542Å), entre 3° y 33° (2 θ), a 1°/min. Se estimó la fracción cristalina mediante el cálculo del área que conformaban los picos cristalinos y la curva envolvente dibujada sobre la base de los mismos, entre 12° y 25° (2 θ) [13].

2.2.4 Solubilidad en agua

La solubilidad en agua se obtuvo utilizando la siguiente ecuación:

$$Solubilidad\ (\%) = \frac{(m_{si} - m_{sf})}{m_{si}} \times 100$$

donde m_{si} es la masa seca inicial y m_{sf}, la masa seca final.

Para la determinación de la masa seca inicial, se colocaron discos de 2 cm de diámetro en una estufa de vacío a 100ºC, durante 24 hs. Para la obtención de la masa seca final, otros 5 discos del mismo diámetro fueron sumergidos en 50 ml de agua destilada, durante 24 horas a 20ºC. Las películas resultantes fueron retiradas del agua y secadas en estufa de vacío a 100ºC, durante 24 horas.

2.2.5 Permeabilidad al vapor de agua (PVA)

Se determinó la permeabilidad al vapor de agua de los materiales a temperatura ambiente (20°C), colocando las películas en celdas conteniendo $CaCl_2$, y ubicándolas en una cámara a 70% de humedad relativa y temperatura controlada de 20ºC (Ibertest, España). Se procedió a medir el cambio de peso durante un período de 6 días. A través de la relación lineal entre la variación de peso y el tiempo transcurrido se calculó la velocidad de transmisión de vapor de agua (*VTVA*) y, luego, se obtuvo la permeabilidad al vapor de agua [14]. Todos los ensayos fueron realizados por cuadruplicado.

2.2.6 Propiedades mecánicas

Se obtuvieron las curvas *tensión* (σ) – *deformación* (ε) de las diferentes películas utilizando un analizador térmico mecánico dinámico DMTA IV en el modo cuasi-estático, a temperatura ambiente (20ºC), y a una velocidad de deformación de 5.10^{-3} seg^{-1}. Las probetas fueron preparadas de acuerdo a la norma D 882 – 02 [15]. Para la determinación del módulo de Young (*G*) se midió la relación $\sigma - \varepsilon$ en el rango viscoelástico lineal (Rango viscoelástico lineal ~5 %) [16].

En ambos casos los resultados reportados son el promedio de 10 ensayos de cada sistema

3. RESULTADOS Y DISCUSION

El polvo de ajo le aportó al compuesto desarrollado sus propiedades organolépticas características como sabor y aroma.

La Figura 1 muestra las micrografías *SEM* de la superficie de fractura de los dos sistemas estudiados con un aumento de 1000X.

Como puede observarse, persisten componentes no solubles del ajo, las cuales tiene tamaño nanométrico y se encuentran homogéneamente distribuidas. Estas nanoestructuras podrían también estar asociadas a polvillo de ajo que originalmente habría quedado adherido electrostáticamente a partículas micrométricas.

La Figura 1 muestra también la presencia de puntos negros (remarcados en círculos), relacionados con huecos de tamaño nanométricos. Estos nanohuecos

podrían deberse a partículas de ajo que se desprendieron en la fractura criogénica debido a una pobre adhesión de la carga a la matriz.

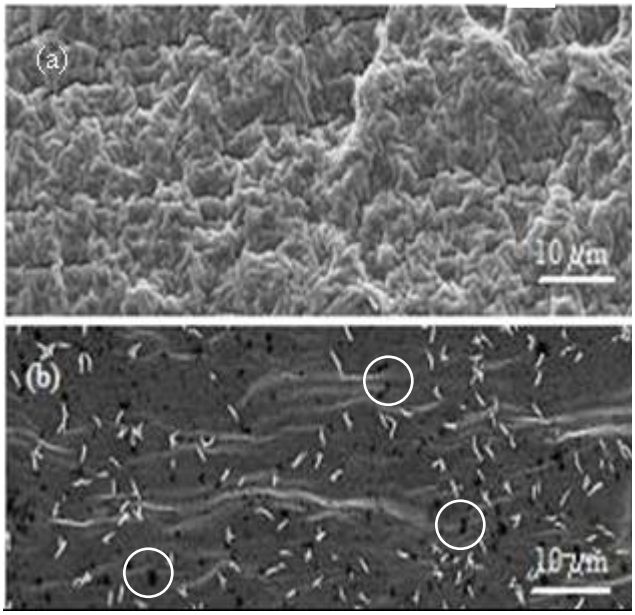


Figura 1. Micrografías *SEM* de la superficie de fractura de los materiales: (a) matriz y (b) compuesto con polvo de ajo. Aumento 1000X. Los círculos encierran algunos nanohuecos observados.

Con el fin de observar detalladamente la microestructura del compuesto y calcular el tamaño de las partículas observadas, se obtuvieron las micrografías SEM de la superficie de fractura de material con ajo, con un aumento de 20000X (Figura 2). En dicha figura también se puede observar con más detalles las fisuras obtenidas debido al agregado del polvo de ajo (encerradas en un círculo).

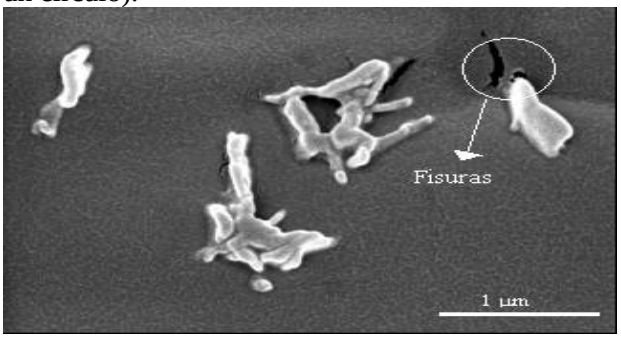


Figura 2. Micrografías *SEM* de la superficie de fractura del material compuesto con polvo de ajo. Aumento 20000X.

Las micrografías de las Figuras 1 y 2 muestras que las nanoestructuras de ajo toman valores medios entre 275 nm y 900 nm de longitud y entre 100 nm y 170 nm de diámetro. Tomando en cuenta los valores del polvo de ajo, inicialmente tamizado entre 75 μm y 125 μm, las nanoestructuras observadas en las Fig. 1 y 2 podrían deberse a la componentes no solubles en agua o al polvillo de ajo que hubiese quedado adherido electrostáticamente a otras micropartículas.
La Tabla 1 muestra los valores de solubilidad en agua, contenido de humedad, fracción cristalina, permeabilidad al vapor de agua (*PVA*) y módulo de Young (*G*) de los dos materiales estudiados.

Tabla 1. Solubilidad en agua, contenido de humedad, fracción cristalina, permeabilidad al vapor de agua (*PVA*) y módulo de Young de los materiales estudiados

Propiedades	*Matriz*	*Compuesto*
Solubilidad en agua [%]	26,6 ± 1,2	43,0 ± 2,5
Contenido de Humedad [g/100g][a]	35,2 ± 1,2	36,5 ± 1,2
Fracción Cristalina [%]	7,8 ± 0,8	6,1 ± 0,6
PVA*10^{10} [g/seg m Pa]	6,4 ± 0,6	7,5 ± 0,6
Módulo de Young [MPa]	1,3 ± 0,2	0,76 ± 0,11

a: Los valores se expresan en gramos de agua sobre 100 gramos de material.

Los resultados mostrados en la Tabla 1 indican que la incorporación de ajo como carga, a películas de base almidón, aumenta la solubilidad en agua en ~ un 60 %, sin introducir modificaciones significativas en el contenido de humedad, cristalinidad, ni permeabilidad al vapor de agua de los materiales. Debido a que el polvo de ajo es más soluble en agua, el aumento de la solubilidad para el compuesto es esperable. Los componentes del polvo de ajo presentan numerosa cantidad de OH que son capaces de formar puentes de hidrógeno [10], por lo que se esperaría que el contenido de humedad del material con ajo se incrementara. Que el contenido de humedad de las películas se mantenga constante significaría que la fracción del polvo de ajo no soluble no absorbería agua.
Por otro lado, debido a la función plastificante ejercida por los componentes del ajo solubles en agua, por su abundante contenido de OH [10], se esperaría un material más amorfo; la constancia en la cristalinidad significaría que la parte no soluble en agua sería más cristalina.
Como puede observarse en la Tabla 1, la permeabilidad al vapor de agua (PVA) no sufre modificaciones con el agregado del polvo de ajo. Como es conocido, la PVA es función de la sorción

y difusión de las moléculas de agua. La no modificación en PVA podría deberse a dos efectos contrapuestos: el aumento de la capacidad de sorción de agua por parte del compuesto debido a la presencia de los componentes ricos en OH del polvo de ajo(acción de aumento de PVA) y la acción de barrera a la difusividad ejercida por la carga de ajo no soluble en agua (acción de disminución de PVA), de acuerdo a la teoría de "camino tortuoso" [17].

La Figura 3 muestra las curvas tensión (σ) – deformación (ε) del material matriz y del compuesto con ajo, medidas a temperatura ambiente.

El material compuesto con ajo, respondió ante la carga aplicada en forma similar al material matriz; mostrando una zona inicial de comportamiento viscoelástico lineal hasta ~ 5 %, seguida por una región de comportamiento viscoelástico no lineal hasta, al menos, el 80 % de la deformación (límite de la medición).

Se verificó que ambos materiales (compuesto con ajo y matriz), no presentaron una zona plástica, dentro del rango estudiado, midiendo la longitud de las probetas antes de los ensayos, y 1 hora después de los mismos (por ejemplo, en el caso de una probeta del compuesto: longitud inicial, l_0 = (13,9 ± 0,1) mm; longitud final, l_f = (14,0 ± 0,1) mm).

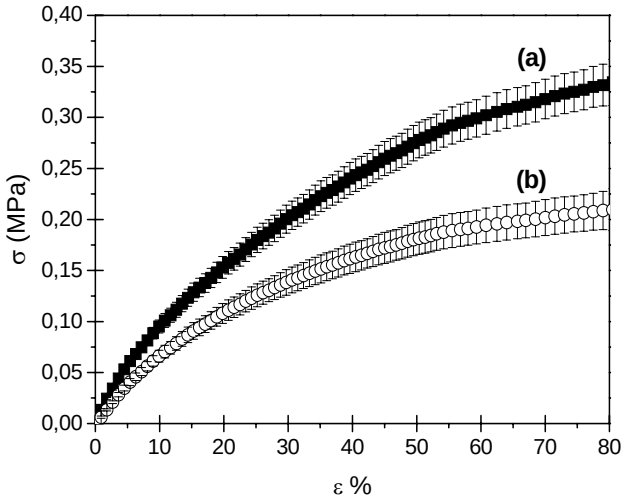


Figura 3. Curvas tensión (σ) – deformación (ε), de de los materiales: (a) matriz y (b) compuesto con polvo de ajo.

Las curvas reportadas en la Figura 3, muestran una disminución significativa en el endurecimiento con el incremento de ajo. Es decir: a una dada deformación fija, por ejemplo del 80 %, la tensión del material disminuyó con el agregado de la carga de ajo, pasando de ~ 0,33 MPa en el material matriz, a ~ 0,21 MPa en el compuesto.

Resulta sumamente importante notar que, ambos materiales, presentaron deformaciones por encima del 80 %. Estos valores están muy por encima de los requeridos en la industria de empaquetamiento de alimentos.

El agregado de ajo condujo a una disminución del módulo de Young, cuando fue medido a temperatura ambiente, observándose una diferencia de ~ 40 % respecto del material matriz (Tabla 1).

Como puede observarse, el agregado de polvo de ajo produce una degradación en las propiedades mecánicas del compuesto a temperatura ambiente, con excepción de las deformaciones porcentuales a rotura (> 80 %).

La disminución en la tensión a una deformación fija, y en el módulo de Young, a temperatura ambiente es consecuencia de los siguientes efectos: a) la función plastificante ejercida por las componentes de ajo solubles en agua, y b) la presencia de fisuras y nanohuecos que provocan la pobre adhesión entre la parte no soluble del ajo y la matriz, como se puede observar en las micrografías (Fig. 1 (b) y Fig. 2).

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrollaron materiales nanocompuestos biodegradables incorporando como carga polvo de ajo que enriqueció a la matriz en cuanto a su sabor y aroma, conservando las propiedades fundamentales de los materiales aplicables a la industria de envases como: la permeabilidad al vapor de agua y altas deformaciones a rotura.

Los resultados obtenidos permiten concluir que los componentes solubles en agua del ajo, tales como el ácido alílico, estarían actuando como un plastificante; mientras que la componente no soluble estaría actuando en contraposición, contribuyendo a la conformación de un recubrimiento que conserva las características de la película matriz, sin provocar deterioros importantes, y contribuyendo a responder a la demanda de los consumidores por productos alimenticios de buenas características organolépticas y con una vida segura prolongada.

5. AGRADECIMIENTOS

Deseamos agradecer el apoyo financiero de la Universidad de Buenos Aires (UBA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (CONICET) y de la Agencia Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la República Argentina (ANPCyT).

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Siracusa V, Rocculi P, Romani S, Rosa MD. *Trends Food Sci. Techn.,* 2008. On line

[2] Baldwin EA. "Edible coatings for fresh fuits and vegetables: past, present, and future". En: M. Krochta M, Baldwin EA, Nisperos-Carriedo MO, *Edible coatings and films to improve food quality*. Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing Co., Inc., 1994, p 25-64

[3] Sobral P, dos Santos J, García F. *J. Food Eng.* 2005; **70**: 93-100.

[4] Buonocore G, Del Nobile M, Panizza A, Bove S, Battaglia G, Nicolais L. *J. Food Sci*., **68** (4); 2003: 1365-1370.

[5] Corzo-Martínez M, Corzo N, Villamiel M. *Trends Food Sci. Techn.* 2007*;* **18**: 609-625.

[6] Augusti KT, Mathew PT. *Experentia*,1974; **30**: 468-430.

[7] http://www.uva.org.ar/nuevomundo.html

[8] Sato E, Kono M, Hamano H, Niwang Y. *Plant Food for Human Nutrition.* 2006; **61**: 157-160.

[9] Corzo-Martínez M, Corzo N, Villamiel M. *Trends in Food Science & Technology*. 2007; **18**: 609-625.

[10] Famá LM. *Estudio de las propiedades físico-químicas de recubrimientos compuestos comestibles y biodegradables*, Tesis Ph.D. Buenos Aires (Argentina): Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 2008.

[11] Famá L, Goyanes S, Gerschenson L. *Carb. Polym.* 2008. On line.

[12] *Official Methods of Analysis. AOAC*. Washington DC (EE.UU.): Association of Official Analytical Chemists 13th ed., 1990

[13] Hermans P, Weidinger A. Macromolecular Chemistry, 1961; **44-46**: 24-36.

[14] Norma ASTM E96-00. *Standard Test Method for water vapor transmission of Materials*. Philadelphia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2000.

[15] Norma ASTM D 882-02, *Standard Test Methods for Tensile Properties of thin plastic Sheeting*, (EE.UU.), 2002.

[16] Famá L, Rojas A, Goyanes S, Gerschenson L, *LWT*. 2005; **38**: 631-639.

[17] Nielsen, LE. *Mechanical Properties of Polymers*, Van Nostrand Reinhold, Nueva York (EE.UU.), 1962.