

PELÍCULAS BIODEGRADABLES UTILIZADAS COMO BARRERAS PARA LA TRANSFERENCIA DE GASES Y VAPORES EN ALIMENTOS

G. Galiotta¹, R. Capdevielle², N. Ferrari² y W. Diano²

¹ Tecnología de Alimentos, Facultad de Agronomía

² Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies - Facultad de Química
Universidad de la República - Uruguay

RESUMEN

Se estudia la transferencia de gases y vapores en películas de aislados de proteínas de suero de leche. Las películas se preparan por desnaturalización térmica de las proteínas, con glicerol como plastificante y por evaporación del solvente. Se describe una celda de dos compartimentos, separados por la película en estudio, para medida de velocidad de transferencia de vapor de agua y de permeabilidad de CO_2 y de C_2H_4 a varias humedades relativas. En la celda se mide la humedad relativa (HR) a cada lado de la película por conductividad eléctrica, se mantiene un flujo constante de nitrógeno en un compartimento y de CO_2 o de C_2H_4 por el otro. Se determina la concentración de los gases luego de su pasaje por la celda por medio de un cromatógrafo de gases. La relación de permeabilidades $\text{C}_2\text{H}_4 / \text{CO}_2$ disminuye al aumentar HR entre 3.97 para HR de 11.4% a 0.23 para HR de 94.0%. En cuanto a la velocidad de transferencia de vapor de agua, ésta es de 0.021 g/hora cuando la humedad relativa en un compartimento es 75.1% a 25°C.

SUMMARY

Transference of gases and vapors through whey isolate protein films is studied. The formation of films is done by thermal denaturalisation of proteins, by addition of glycerol as plasticizer and by evaporation of the solvent in casting. A cell of two compartments to measure water vapor transference rate (WVTR) and CO_2 and C_2H_4 permeabilities at various relative humidities is described. Relative Humidity (HR) is measured in each cell compartment by electric conductivity, a constant Nitrogen flow is kept in one compartment and another of CO_2 or C_2H_4 in the other. Concentration of gases is measured by gas chromatography after passage through the cell. The permeability ratio $\text{C}_2\text{H}_4 / \text{CO}_2$ decreases as the HR increases from 3.97 for HR of 11.3% up to 0.23 for HR of 94.0%. WVTR is 0.021 g/hour for HR of 75.1% at 25°C.

INTRODUCCIÓN

El uso de películas para la conservación de alimentos es muy antiguo. Por ejemplo, en el siglo XII se utilizaba en China un recubrimiento de cera en naranjas y limones para retardar la transferencia de vapor de agua (1). En el siglo XVI se utilizaba en Europa sumergir alimentos en grasa para aislarlos del aire (2). Actualmente nos es fa-

miliar el uso de películas y coberturas comestibles para aislar embutidos o el de azúcar para recubrir alimentos con chocolate y evitar la sensación de ablandamiento y pegajosidad (3).

También estamos acostumbrados al uso de películas de polímeros sintéticos para proteger alimentos. Estos polímeros presentan como ventajas una gran estabilidad química, buenas propiedades mecánicas, alta resistencia al pasaje de ga-

ses y un bajo precio (4). Su mayor inconveniente reside en esa estabilidad química que hace un proceso muy contaminante su disposición después del uso. Este inconveniente ha impulsado la investigación de nuevas películas biodegradables y el desarrollo de una tecnología de biopolímeros. Esta tecnología debería proporcionar materiales biodegradables y de producción sustentable.

El interés en el desarrollo de estas disciplinas se manifiesta en la creación del ICBT (International Center of Biopolymer Technology), apoyado por la Unión Europea y cuyo objetivo es facilitar la cooperación e intercambio científico entre industrias, universidades y otros grupos de investigación en el campo de la tecnología de biopolímeros.

En mayo de este año se realizó en París un taller de la ICBT con la denominación: "Testing methods for biodegradable and compostable products in relation to standardization". Los objetivos de este taller fueron la presentación de métodos de medida de biodegradabilidad, de uso de los productos finales en abonos y de la ecotoxicidad de esos productos.

El tema de la disposición de empaques ha dado lugar al desarrollo de una legislación europea que en Holanda es la directiva para importadores o fabricantes de empaques (MBA 97109023) tal que los materiales utilizados deben ser reciclables ya sea por reutilización (recuperación de materiales), por incineración (recuperación de energía) y/o por preparación de abonos (recuperación orgánica). Estos procesos no pueden ser contaminantes del medio ambiente o de los abonos obtenidos (5). Los criterios de evaluación legal en Europa para los ensayos de biodegradabilidad dependen del tipo de polímeros. Para un material de empaque constituido por homopolímeros sin aditivos, la biodegradación basada en la producción de CO_2 o en la demanda de O_2 deben ser mayores al 60% del valor teórico. Para los constituyentes de un material de empaque compuesto por varios polímeros y luego del agregado de materiales de bajo peso molecular (por ejemplo plastificantes), el grado de biode-

gradabilidad medido por la producción de CO_2 o de la demanda de O_2 teóricas, debe ser mayor del 90%. Además, el período de duración del ensayo será como máximo de seis meses.

En el Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies de la Facultad de Química se sigue un proyecto de obtención de un envase a base de papel y con recubrimiento biodegradable.

PELÍCULAS BIODEGRADABLES COMESTIBLES

Un tipo especial dentro de las películas biodegradables es el de las comestibles. Cuando son incoloras, inodoras e insípidas, pueden usarse en alimentos de multicomponentes de modo de evitar la difusión entre sus distintas partes sin influir en la textura, los sabores y aromas (6). Por ejemplo, una masa de pizza horneada debe separarse de la salsa cuando se almacena y recién se calienta en el momento de ser vendida; de lo contrario, la masa absorberá el agua de la salsa y ésta perderá calidad al secarse. Para lograr esa separación bastará recubrir la masa con un film hidrófobo y de punto de fusión inferior a la temperatura de calentamiento del alimento. Como el espesor de la película es de algunas décimas de milímetro, su fusión hace que ésta también difunda entre las partes y no modifique las propiedades organolépticas del alimento.

La conservación de frutas y vegetales se favorece con el uso de películas en cuyo diseño se desarrollan propiedades de barrera adecuadas a ese objetivo. Así, es posible disminuir la contaminación microbiológica de vegetales al evitar su contacto con el aire o retardar el metabolismo de las frutas climatéricas. En estas últimas el ritmo respiratorio se enlentece por el uso de atmósferas modificadas en las cámaras de almacenamiento. Otro método más económico de lograrlo es utilizar películas comestibles que dificulten el intercambio de gases y vapor de agua entre el vegetal y la atmósfera que lo rodea: para ingerir ese fruto o vegetal no es necesario quitar la película.

Un estudio acerca de estas películas se pre-



senta por Guilbert (7). Describe los materiales de las películas como hidrocoloides, lípidos y ceras, y películas compuestas. Dentro de la variedad de hidrocoloides están carbohidratos y proteínas. Entre los carbohidratos que forman películas se utilizan almidones, alginatos, pectinas y goma arábica. Entre las proteínas que forman películas están las de suero de leche, gluten de trigo, zeína de maíz, gelatina, y proteína de soya. En el grupo de ceras y lípidos están la cera de abeja, goma laca y ésteres de ácidos grasos, entre otros. Las películas compuestas tienen los materiales anteriores mezclados o en capas sucesivas (8).

MATERIALES Y MÉTODOS

Aislados de Proteínas de Suero de Leche y Reactivos

BIPRO, aislado de proteínas de suero de leche (95% en proteínas) fue suministrado por Davisco Foods International, USA, mientras que ácido clorhídrico, cloruro de litio y bromuro de sodio fueron fabricados por Merck, Alemania; glicerol, hidróxido de sodio y cloruro de sodio eran ppa de Aldrich, USA.

Preparación de Películas Comestibles en base a Aislados de Proteínas de Suero de Leche

Soluciones acuosas de aislados de proteínas de suero de leche (BIPRO) al 10 % (m/m) fueron desnaturizadas durante una hora a 85°C bajo agitación magnética constante (250 r.p.m.). La solución previa a su desnaturización fue desgasada mediante una bomba rotatoria de vacío. El pH fue ajustado a 7.0 antes y después de la desnaturización con ácido clorhídrico 0,5 N e hidróxido de sodio 0,5 N. 5 % (m/m) de glicerol fue adicionado como plastificante, agitando durante 30 minutos (250 r.p.m.) a temperatura ambiente. Esta solución se trató con equipo de ultrasonido Branson 3200 durante 15 minutos, para eliminar todo el aire ocluido y completar la homogeneización

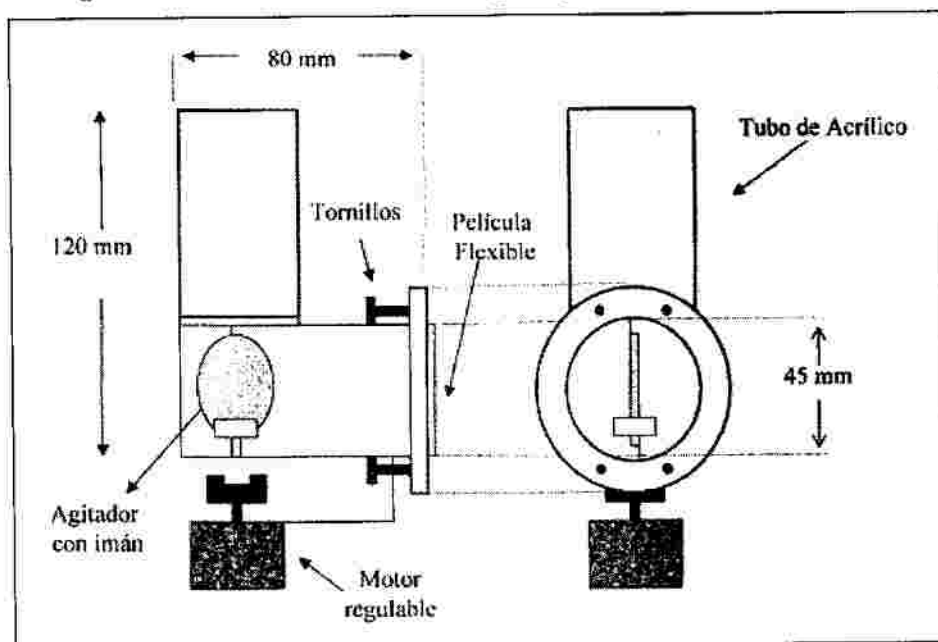
de la solución final. La solución se depositó sobre placas niveladas de acrílico, y se dejó secar durante 24 horas a 30°C y una humedad relativa (HR) de aproximadamente 40%. El espesor se reguló variando la cantidad de solución depositada en el molde utilizado y se midió con un micrómetro manual.

Celda para medir transferencia de gases y vapores a través de películas flexibles

Las propiedades de transferencia de vapores de las películas hidrofílicas varían considerablemente con la actividad de agua a que están sometidas. Por lo tanto, se diseñó una celda de transferencia de gases y vapores en conjunto con el Departamento de Instrumentos y la cátedra de Físicoquímica de Superficies (9). Dicha celda está construida con un tubo de acrílico (45 mm de diámetro interior). Se compone de dos compartimentos de 80 mm de profundidad por 120 mm de altura (figura 1). La película en estudio se coloca entre ambos compartimentos los cuales son unidos mediante tornillos. La película es asegurada con un O-ring y aislada con grasa siliconada para evitar posibles filtraciones de gases entre los compartimentos. Mediante paletas (agitadores) circulares hechas en acrílico (40 mm de diámetro y 3 mm de espesor) se aseguró en cada compartimento la uniformidad del ambiente en el gas o vapor correspondiente. Los agitadores tienen dos soportes que definen en bujes fijos a la celda un eje vertical de rotación. Las paletas tienen un imán fijo a cada una de ellas y pueden girar desde 500 r.p.m. a 1500 r.p.m., movidos por dos motores regulables, externos a los compartimentos, con imanes fijos a sus ejes. La humedad relativa de cada compartimento es medida por un Humidity and Temperature probe (HMP36E, Vaisala, Woburn, MA), mientras que los datos son procesados y registrados por un Humidity Data Processor (HMI 38, Vaisala). Para trabajar a temperatura constante, la celda se encuentra en una caja termostaticada (temperatura máxima de termostaticación: 40°C).



Figura 1. Celda de transferencia de gases y vapores



Determinación de la velocidad de transferencia de vapor de agua

La velocidad de transferencia de vapor de agua se mide en la celda de la figura 1.

En un compartimento a 25°C se coloca una solución saturada de una sal de presión de vapor de agua conocida, en tanto que por el otro se pasa un flujo constante de nitrógeno purísimo. Se miden las humedades relativas de cada lado de la película hasta que se mantengan constantes. En ese momento, a partir de la concentración de vapor de agua en el nitrógeno y del flujo del gas, se calcula la velocidad de transferencia del vapor de agua en esa película. El área de transferencia usada fue de 3.14 cm² obtenida al colocar un diafragma de esa área a ambos lados de la película utilizada.

Permeabilidad al Anhídrido Carbónico y al Etileno

Se hizo pasar nitrógeno puro (99.9995%) a través de uno de los compartimentos de la celda, mientras que por el otro compartimento se hizo pasar CO₂ puro (99.9995%) o C₂H₄ (5% en N₂). Entre ambos compartimentos se colocó la pelícu-

la en estudio. Previo a entrar a cada compartimento se hizo burbujear los gases en soluciones de sales saturadas de presión de vapor de agua conocida a 25°C. Las sales usadas para tal fin fueron: cloruro de litio (11.3% HR), bromuro de sodio (59.1%HR) y cloruro de sodio (75.1% HR); para obtener %HR superiores a 93% se hizo barbotar los gases en agua destilada. Se trabajó a presión atmosférica y se conectó un manómetro diferencial entre ambos compartimentos para asegurar que la transferencia se produzca solo por diferencia de presión parcial de vapor de agua y no por presión hidrostática (4).

La concentración de CO₂ y C₂H₄ fue medida con un cromatógrafo de gases (GC-14B, Shimadzu, Japón), equipado con detectores TCD y FID conectados en serie; las temperaturas de trabajo fueron: puerto de inyección: 180°C, horno: 220°C y detector: 250°C. La inyección se hizo mediante una válvula automática (volumen=0.58 ml) conectada al compartimento de la celda por donde se hizo fluir N₂ puro; este gas se iba enriqueciendo en CO₂ o en C₂H₄ de acuerdo a la permeabilidad de la película. Los flujos de gases fueron medidos y controlados por un Mass Flow Controller (Aalborg AFC 2600/PRO, Monsey, NY) equipado con dos canales. Los flujos fueron



calibrados frecuentemente con un medidor de flujo de burbuja.

Determinación de la Permeabilidad al CO₂ y C₂H₄

Una combinación de la primera ley de Fick de la difusión y la ley de la solubilidad de Henry es usada para expresar en estado estacionario la permeabilidad (P) de un permeante (por ej: CO₂ o C₂H₄) a través de una película (10):

$$P = \frac{\Delta m \cdot x}{\Delta t \cdot A \cdot \Delta p}$$

Donde:

$\Delta m/\Delta t$ (amol/s, donde 1 amol = 1×10^{-18} mol) es la velocidad de permeante transferido a través de la película comestible, el cual es calculado a partir del cromatograma, el volumen inyectado por la válvula automática y el flujo constante de N₂ que pasa a través de la celda.

x es el espesor de la película en metros


A es el área de transferencia en m².

Δp es la diferencia de presiones del permeante a ambos lados de la película en Pascal (Pa).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto de la Humedad Relativa sobre la Permeabilidad al CO₂ y C₂H₄

La influencia de la humedad relativa sobre la permeabilidad al CO₂ (P_{CO₂}) de las películas comestibles en base a aislados de proteínas de suero de leche se observa en la figura 2. Al aumentar la HR la P_{CO₂} comienza a hacerse exponencial a partir de 60%HR, aumentando aproximadamente 6.8 veces al pasar de 60 a 94% de HR. Similar efecto se observó en películas de gluten de trigo (11). Tal comportamiento es típico en polímeros hidrofílicos. En la medida de que en la película comestible no hubiera poros o fallas, la permeabilidad (P) puede ser igual al producto del coeficiente de difusión (D), que representa la movilidad de las moléculas de permeante en el polímero o sea en la película, y el coeficiente de solubilidad (S), que representa la concentración del permeante en la película balanceada con la presión externa: P = D · S. El incremento en la permeabilidad se podría relacionar con el coeficiente de difusión en la medida que al aumentar la humedad relativa, la película comestible hidrofílica sufre modificaciones estructurales al estar en contacto con presiones de vapor altas; también se da un incremento en la solubilidad debido a un mayor contenido de agua en la película (12). El aumento exponencial por encima de 60% se puede explicar porque al aumentar la concentración de



ESPADOL

Jabón Líquido Antiséptico

• PH NEUTRO • ANTISEPTICO
• COSMETICO

• Con agradable perfume floral

USO PROFESIONAL:


- Lavado quirúrgico de manos sin abrasión dérmica en su uso reiterado.
- Lavado y cepillado de instrumental quirúrgico previo a su esterilización en autoclave.

USO GENERAL:

- Higiene de manos y cuerpo flácidos.
- Disminución en la formación de caspa.
- Lavado de heridas y laceraciones.
- Disminuye el olor por transpiración en cuerpo y pies.
- Ideal para uso de deportistas.

PRESENTACIONES:

- Frasco plástico con 200 ml. con válvula (distribuidor).
- Surtos desechable con válvula, de 500 ml., para dispensar de pared (disponibilidad de dispensadores).



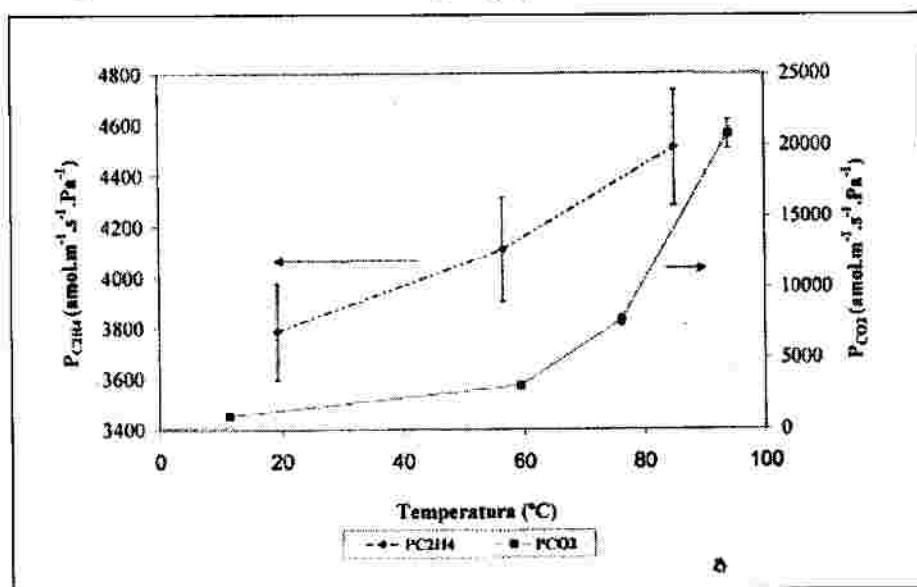
Fabricado por: Laboratorio Atlantis S.A. • Distribuido por: Carrara & Cia. S.A. D.A. Larrabaga 3144, B.I. 508 6751



moléculas de agua sorbidas en la película, se produce un efecto de plastificación en la matriz proteica. Por encima de una actividad de agua de 0.6 se observa una interacción cada vez más fuerte de las moléculas de agua con los sitios hidrofílicos de la matriz, llevando a una posible ruptura de enlaces de hidrógeno al crear sitios para la disolución de CO₂ y aumentar su movilidad en la película (12).

También en la figura 2 se observa la influencia de la HR sobre la permeabilidad al C₂H₄ (P_{C₂H₄}). La curva de la función permeabilidad vs. HR sigue un polinomio de segundo grado (R²=1), no dándose en forma exponencial como en el caso del CO₂. Esto podría explicarse si la solubilidad del etileno en la película es menor que la del CO₂.

Figura 2. Permeabilidad al CO₂ y C₂H₄ de la película descrita en función del %HR



Efecto de la humedad relativa sobre el factor de selectividad C₂H₄/CO₂

El factor de selectividad representado por la relación de permeabilidades, es un parámetro importante para las películas comestibles (13) y determina en un empaque las proporciones relativas de C₂H₄ y CO₂. Una temperatura baja combinada con concentraciones óptimas de CO₂ o de O₂ en el interior de un empaque conteniendo frutas o vegetales, así como humedad relativa de almacenamiento adecuada, tienen un efecto positivo en la conservación al disminuir la concentración de C₂H₄ en el empaque. Esto reduce las reacciones metabólicas que desencadena el etileno, pues se enlentece la respiración y por tanto la producción del mismo. El factor de selectividad de la película cuya preparación se describe en este trabajo,

permitiría definir la vida útil de un alimento protegido con ella. En la tabla 1 se observa el valor de dicha relación con varias HR.

Se observa que para altos %HR la película comestible actúa como un envase que permite pasar el CO₂ con mayor facilidad que a bajos %HR, por lo que lleva a una reducción del mis-

Tabla 1. Influencia de la humedad relativa en la relación de permeabilidades de C₂H₄ y CO₂ en la película estudiada

%HR	P _{C₂H₄} /P _{CO₂}
11.4	3.97
59.4	1.35
76.2	0.57
94.0	0.23

mo dentro del empaque en condiciones de humedad adecuadas. Este hecho podría ser beneficioso en la medida que una reducción de CO₂ reduce la concentración de etileno producido.

CONCLUSIONES

Las películas comestibles en base a aislados de proteínas de suero de leche en cuanto a su uso como envases alternativos a los no biodegradables, demuestran ser satisfactorias para retardar la transferencia de gases relacionados con la maduración de frutas y hortalizas. Entre los gases con estos efectos están el etileno y el anhídrido carbónico. El control de la humedad relativa en contacto con estas películas es muy importante dado su fuerte carácter hidrofílico y en casos de ambientes con humedades relativas altas, es aconsejable combinar dichas películas con películas hidrofóbicas (por ej. ceras comestibles) formando bicapas.

La celda de permeabilidad diseñada demostró ser adecuada para determinar difusión de gases en estado estacionario para distintas humedades relativas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Hardenburg, R. E. 1967. Wax and related coatings for horticultural products. A Bibliography. Agr. Res. Bull. 51-15. U. S. Dept. of Agric., Washington, DC.

2. Guilbert, S. & B. Biquet. 1989. Les Films et Enrobages Comestibles. In L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation. G. Bureau and J. J. Multon (De.), Technique et Documentation, Lavoisier Apria, Paris. p. 320-359

3. Brake, N. C. & O. R. Fennema. 1993. Edible coatings to inhibit lipid migration in a confectionery product. Journal of Food Science, vol. 58, n° 6, p 1422.

4. Cuq, B. 1996. Mise en forme et caractérisation de biomatériaux à base de protéines myofibrillares. Thèse de Doctorat. Université

Montpellier II. Francia

5. ICBT (International Centre of Biopolymer Technology). Newsletter. August 1999. Vol 1, N° 1.

6. Fennema, O. R., S. L. Kamper & J. J. Kester. 1990. Method for making edible films and for retarding water transfer among multi-component food products. USPatent: N° US4915971.

7. Guilbert, S. 1986. Technology and application of edible protective films. In: Food Packaging and Preservation-Theory and Practice, M. Mathlouthi (Ed.), Elsevier Applied Science Publishers, NY. p 371-394.

8. Kester, J. J. & O. R. Fennema. 1986. Edible films and coating: a review. Food Technology. Vol. 40, N° 12, p 47-59.

9. Galletta, G., F. Vanya, N. Ferrari & W. Diano. 1999. Barrier properties of whey protein isolate films to Carbon Dioxide and Ethylene at various water activities. In Biopolymer Science: Food and Non Food Applications. P. Colonna & S. Guilbert (Eds.), INRA Editions, Montpellier, France. En prensa.

10. Greener, I. & O. Fennema. 1994. Edible Films and Coatings: Characteristics, Formation, Definitions, and testing Methods. In Edible Coatings and Films to Improve Food Quality. J. M. Krotcha, E. A. Baldwin & M. Nisperos-Carriedo (Eds.), Technomic Publishing Company, Lancaster, PA. Chapter 1, p 9.

11. Mujica-Paz, H. & N. Gontard. 1997. Oxygen and Carbon Dioxide Permeability of Wheat Gluten Film: Effect of Relative Humidity and Temperature. J. Agric. Food Chem. Vol. 45, p. 4101.

12. Gontard, N., R. Thibault, B. Cuq & S. Guilbert. 1996. Influence of Relative Humidity and Film Composition on Oxygen and Carbon Dioxide Permeabilities of Edible Films. J. Agric. Food Chem. Vol. 44, p. 1064.

13. Savoie, E, J. C. Gagnon, G. J. Dayon & F. Brunet. 1993. Evaluation of the Ethylene Permeability of Polyvinyl Chloride (PVC). Packaging Technology and Science. Vol. 6, p 195.