

Tesista: Mariana Pereda

Ingeniera en Alimentos. Fac. Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP)

Título al que aspira: Doctora en Ciencia de Materiales, UNMdP

Tema: “Polímeros naturales como materiales para envases de alimentos”

Director de Tesis: Dra. Norma E. Marcovich

Co-director de Tesis: Dra. Mirta I. Aranguren

Lugar de Trabajo: INTEMA, División Polímeros, Facultad de Ingeniería, UNMdP

Fecha de Defensa: 19 de marzo de 2010

Jurados: Dra. Sara Roura (INTEMA, UNMdP-CONICET)
Dra. Silvia Goyanes (Dep. de Física-FCEyN-UBA)
Dr. Marcelo Villar (PLAPIQUI, UNS-CONICET).

Resumen de Tesis:

En los últimos años ha aumentado firmemente el interés por el uso de proteínas para la producción de materiales considerados *verdes* debido a su carácter renovable y biodegradable. El caseinato de sodio es un producto proteico de bajo precio, fácilmente disponible, no-tóxico y altamente estable que además presenta propiedades termoplásticas y de formación de películas debido a su naturaleza de ovillo al azar y a su capacidad de formación de interacciones intermoleculares débiles. Sin embargo, las películas basadas en proteínas tienen dos grandes desventajas cuando se las compara con las películas basadas en polímeros sintéticos: propiedades mecánicas pobres y elevada sensibilidad al agua.

El objetivo de este trabajo fue obtener y caracterizar películas biodegradables basadas en caseinato de sodio para ser utilizadas como recubrimientos o envases para alimentos. Se aplicaron diferentes alternativas para lograr mejoras en las desventajas mencionadas en el párrafo anterior.

En primer lugar se utilizó la plastificación con glicerol como método para obtener películas más flexibles y extensibles. Sin embargo, esta mejora resultó acompañada de un detrimento en la resistencia mecánica y de las propiedades de absorción y de permeabilidad al vapor de agua. Se seleccionó entonces, la concentración glicerol que resultó suficiente para obtener películas flexibles evitando una excesiva plastificación.

En segundo lugar se entrecruzaron las películas plastificadas de caseinato de sodio mediante dos tratamientos: uno químico y otro térmico. Se seleccionó glutaraldehído (GTA) como agente químico, demostrando que el nivel de entrecruzamiento aumenta a medida que se incrementa la concentración de GTA. Sin embargo, aunque el módulo y la resistencia en tracción aumentaron con el agregado de GTA, se observaron mejores propiedades que las de la película sin entrecruzar sólo a contenidos de GTA mayores al 10% en peso. La hidrofiliidad global tampoco se redujo con la utilización de este agente químico. Por otra parte, se optimizaron las condiciones de tratamiento térmico seleccionando el menos agresivo (6 hs a 95°C) que permitió la obtención de una red suficientemente entrecruzada y con buena capacidad de deformación. Este tratamiento demostró ser efectivo para mejorar la estabilidad térmica y reducir la hidrofiliidad, ésta

última reflejada en las mediciones de absorción de agua y permeabilidad, aumentando además la integridad de las películas en ambiente acuoso, en comparación con las películas control de caseinato de sodio. Se concluyó señalando que el entrecruzamiento inducido por tratamiento térmico es una alternativa valiosa y atractiva para mejorar las propiedades de las películas basadas en caseinato de sodio, y sin las complicaciones inherentes asociadas con el uso de GTA, tóxico a altas concentraciones.

Por otro lado, se desarrollaron películas de caseinato de sodio combinadas con un carbohidrato. Se seleccionó quitosano debido a sus ventajosas propiedades: biodegradable, biocompatible, antimicrobiano y no tóxico; pero sobre todo debido a sus grupos amino cargados de manera positiva a $\text{pH} < 6.5$, que le permiten interactuar y formar redes tridimensionales con los grupos aniónicos carboxilo del caseinato. La película caseinato-quitosano presentó mejores propiedades mecánicas (tracción e impacto) y menor contenido de humedad de equilibrio, con respecto a las películas puras de quitosano y de caseinato.

Las películas de caseinato control, quitosano y mezcla se aplicaron, como recubrimientos o envolturas, sobre distintos alimentos: queso cheddar, zanahoria y salame. Se observó que tanto el quitosano como la mezcla inhiben sustancialmente el crecimiento de bacterias mesófilas, psicrótrofas, hongos y levaduras, debido al potencial del quitosano como agente antimicrobiológico, cuya actividad no se ve reducida al combinarse con el caseinato. La biodegradación en suelo de la película compleja también resultó marcadamente reducida, en comparación con la de la película control de caseinato. En síntesis, las caracterizaciones de estas películas complejas fueron todas coincidentes en indicar que se desarrollan interacciones muy fuertes entre las cadenas de quitosano y caseinato, lo cual resultó, en general, en mejores propiedades finales que las presentadas por los constituyentes individuales.

Por último y con el objetivo de reducir el carácter hidrofílico de las películas de caseinato, se incorporaron sustancias hidrofóbicas a las mismas. Se obtuvieron emulsiones estables sin la necesidad del agregado de un agente emulsificante, debido al carácter anfifílico del caseinato. Se seleccionó aceite de tung como agente lipídico y se evaluó su efecto sobre la absorción y permeabilidad al vapor de agua, propiedades ópticas y mecánicas de las películas. El contenido de aceite de tung afectó la respuesta mecánica de las películas, aumentando la resistencia en tracción y el módulo elástico, pero disminuyendo la extensibilidad. Esto se explicó debido a la mayor agregación de las moléculas de proteína en la fase rica en ésta y a la migración parcial del plastificante a la fase lipídica de la película. Las mediciones de ángulo de contacto junto con los ensayos de absorción de agua confirmaron la menor hidrofiliidad de las muestras. La WVP no resultó afectada por el agregado de agente lipídico debido, parcialmente, a la presencia de pequeños poros en las películas.

Además, las películas de caseinato con 10 % de aceite de tung se entrecruzaron mediante calentamiento (95°C , 6 horas). Este tratamiento físico produjo grandes mejoras respecto a las películas sin tratamiento térmico, que consistieron, principalmente, en un marcado aumento de la integridad de las películas en agua, menor contenido de humedad de equilibrio y mejores propiedades mecánicas, manteniendo la extensibilidad en niveles aceptables.

Las diversas alternativas investigadas demostraron la aptitud del caseinato de sodio como formador de películas con posible aplicación en el envasado/recubrimiento de alimentos.

Palabras clave: películas, caseinato, quitosano, lípidos, alimentos.