

# PELICULAS MULTICAPA BASADAS EN BIOPOLÍMEROS PARA SU USO EN CONTACTO CON ALIMENTOS

Buffa LM<sup>(1)</sup>, Ansorena MR<sup>(2)</sup>, Marcovich NE<sup>(3)</sup>, Herry JM<sup>(4)</sup>, Domenek S<sup>(5)</sup>

[lbuffa@inti.gob.ar](mailto:lbuffa@inti.gob.ar)

(1) INTI-Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina

(2) Departamento de Ing. Química, Grupo de Ing. en Alimentos, Fac. Ingeniería, Univ. Nac. de Mar del Plata (UNMdP), Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

(3) Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Fac. Ingeniería, UNMdP – CONICET, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

(4) INRA-AgroParisTech, UMR1319 Micalis, Equipe Bioadhésion, Biofilms et Hygiène des Matériaux Massy, Francia

(5) AgroParisTech, UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments, Massy, Francia

## INTRODUCCIÓN

Las películas biodegradables resultan adecuadas para conservar la calidad de los alimentos, controlando el intercambio de gases y vapores entre el producto y el medio ambiente (permeabilidad), y retrasando la actividad metabólica y/o enzimática de deterioro del alimento. La caseína es una proteína de bajo precio, fácilmente disponible, no-tóxica y debido a su estructura molecular (random coil) es apta para la formación de películas. Sin embargo, una de las desventajas para su uso en películas en contacto con alimentos es su carácter hidrofílico, que se potenciará debido a la humedad del producto o del ambiente. Tal problemática se busca resolver a través de su combinación con otros materiales. El quitosano, polisacárido derivado de la quitina, presenta propiedades antimicrobianas y, a su vez, es apto para la elaboración de films.

El complejo proteína-polisacárido presenta mejores propiedades que cada componente en forma individual (Pogaku et col, 2007). En este caso, los grupos del quitosano cargados positivamente interactúan con aquellos del caseinato de sodio cargados negativamente, formando una red tridimensional.

## OBJETIVO

Los objetivos de este trabajo son:

- obtener películas preparadas a partir de la combinación de polímeros naturales con cargas opuestas (caseinato de sodio (C) y quitosano (Q)).
- caracterizar la hidrofiliidad superficial de las películas mediante la medición del ángulo de contacto.

## DESCRIPCIÓN

Para la elaboración de las muestras tanto el caseinato de sodio (CAS 9005-46-3, proteínas: 83% (m/m)), como el glicerol (plastificante) se obtuvieron de Sigma-Aldrich, mientras que el quitosano (peso molecular:  $1.61 \times 10^5$  g/mol, grado de desacetilación: 95%) se adquirió en

un comercio de la ciudad de Mar del Plata, Argentina.

Las películas se prepararon utilizando dos metodologías distintas: (a) colada (casting) en molde abierto de soluciones acuosas diluidas de caseinato (2.5% (m/v)) y/o quitosano (2% (m/v) en solución acuosa 1% (v/v)) de ácido acético) seguida por el secado en estufa con convección forzada a 35°C durante 24 hs; y (b) empleando soluciones concentradas (18% (m/v) y 7% (m/v), respectivamente), y esparciendo las mismas sobre un molde de polimetilmetacrilato (PMMA) con ayuda de una barra de Meyer. Para el caso del quitosano, la solución de ácido acético se ajustó a 3,5% (v/v). Las muestras se secaron en estufa con convección forzada a 35°C durante 8 hs. Se prepararon películas monocapa ((Q) y (C)), bicapa (Q-C) y multicapa (Q-C-Q y Q-C-C-Q).

Para analizar la hidrofiliidad de las películas se midió el ángulo de contacto en ambas caras empleando el Contact Angle Measuring System G.10 (KRUSS GMBH, Palaiseau, Francia) y agua destilada como líquido de análisis.

Se compararon los espesores de dos películas similares obtenidas por ambas metodologías. Para ello se tomaron diez medidas al azar de cada muestra, empleando un micrómetro (INSIZE, 0-25 mm  $\pm 0.01$  mm). Para cada película se calculó la media y la desviación estándar correspondiente.

## RESULTADOS

Empleando el método de casting tradicional sólo se lograron obtener películas mono y bicapa (Figura 1.a), éstas últimas adicionando primero caseinato de sodio y luego quitosano. Utilizando la barra de Meyer se obtuvieron películas con más de dos capas (Figura 1.b), las cuales se observaron también empleando un microscopio electrónico de barrido (SEM) (JEOL, modelo JSM-6460 LV) (Figura 2). Ninguna de las películas obtenidas por ambos métodos presentó delaminación aparente.

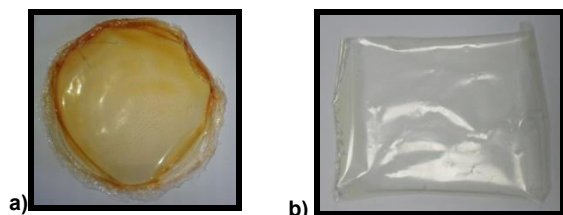


Figura 1. a) Película bicapa (C-Q); b) Película tricapa (Q-C-C)

Las mediciones del ángulo de contacto se detallan en la Tabla 1. Dado que en su determinación se usó un solvente polar, los valores mayores que 90° indican que la superficie es hidrofóbica. La película monocapa de caseinato no se caracterizó porque su naturaleza hidrofílica impidió la estabilización de la gota para la medición.

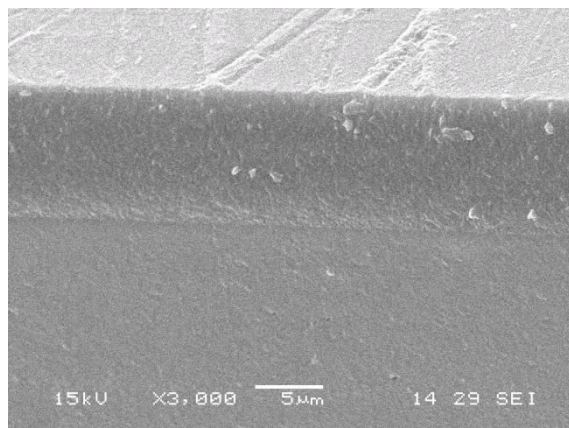


Figura 2. Película bicapa obtenida por barra de Meyer

Tabla 1. Mediciones de ángulo de contacto

Muestra	Método					
	Casting			Barra Meyer		
	Cara superior	Cara inferior	Espesor (µm)	Cara superior	Cara inferior	Espesor (µm)
Quitosano	100.7° ± 7.2°	103.0° ± 4.0°		76.8° ± 7.3°	102.0° ± 9.2°	
Bicapa C-Q	94.8° ± 4.5°	109.5° ± 10.3°	190 ± 10			
Bicapa Q-C				90.4° ± 7.8°	96.0° ± 7.0°	38 ± 7
Tricapa Q-C-Q				51.0° ± 3.8°	62.3° ± 3.7°	
Multicapa Q-C-C-Q				53.9° ± 3.5°	61.3° ± 3.0°	

## DISCUSION

Las dificultades encontradas para producir películas multicapas por el método de casting se atribuyen a las mismas interacciones proteína-polisacárido. La atracción generada entre los grupos cargados genera una reorientación de la estructura molecular que no es compatible con la adición de una tercera capa. Por otro lado, el menor tiempo de secado de las películas con la barra de Meyer, dificulta este reordenamiento de cadenas posibilitando la adición de caseinato sobre la capa de quitosano. A su vez, las muestras con mejor aspecto visual se lograron con la combinación Q-C-C-Q, lo que confirma una segunda capa de caseinato permite incorporar nuevas cadenas aptas para interactuar con una segunda capa de quitosano. Además estas películas presentan un espesor más homogéneo que las obtenidas por casting.

A partir de las mediciones del ángulo de contacto se puede inferir que como consecuencia de la interacción proteína-polisacárido, se produce una reorganización de las estructuras moleculares a lo largo de todo el espesor de la película modificando la hidrofiliidad de la superficie.

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas compuestas de quitosano y caseinato de sodio por dos metodologías de procesamiento diferentes sin observarse separación entre las distintas capas constituyentes. La metodología con la barra de

Meyer introduce mejoras con respecto al proceso de casting tradicional: permite obtener películas con más de dos capas, reduce los tiempos de secado y otorga homogeneidad en el espesor. Para el caso de estudio, quitosano-caseinato, la incorporación de más de dos capas podría permitir mejorar las propiedades de barrera de las películas mono y bicapa, y reducir el carácter hidrofílico que presentan naturalmente las películas de caseinato.

Este trabajo se continuará mediante el análisis en mayor detalle las interacciones proteína-polisacárido y de la diferencia de color entre las muestras obtenidas por ambos, a lo que se sumará la determinación de propiedades de barrera (permeabilidad de vapor de agua y oxígeno).

## BIBLIOGRAFÍA

- Audic JL, Chaufer B. 2005. Influence of plasticizers and crosslinking on the properties of biodegradable films made from sodium caseinate. *Eur Polym J* 41:1934-42.
- Moreira MR, Pereda M, Marcovich NE, Roura S.I. 2010. Antimicrobial effectiveness of bioactive packaging materials from edible chitosan and casein polymers: assessment on carrot, cheese and salami. *J Food Sci* 76(1), M54-M63 (2011).
- Pereda M, Aranguren MI, Marcovich NE. 2008. Characterization of chitosan/caseinate films. *J Appl Polym Sci* 107(2):1080-90.
- Pogaku, R.; Eng Seng, C; Boonbeng, L; y Kallu, U R Whey Protein Isolate-Starch System- 2007. A Critical Review. *International Journal of Food Engineering*; 3 (6).