

RECUBRIMIENTOS ACTIVOS A BASE DE ALMIDÓN/ALCOHOL POLIVINÍLICO/POLIURETANO PARA LA PRESERVACIÓN DE QUESOS

González-Forte Lucía del Sol¹ y Amalvy Javier I.^{1,2*}

1: Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT, CIC-CCT La Plata CONICET), Av. 52 entre 121 y 122; La Plata, Argentina.

2: Cátedras de Materiales Poliméricos y Humanística B de la Facultad de Ingeniería (UNLP) e Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), (CCT La Plata CONICET-UNLP), Diag. 113 y 64. La Plata, Argentina.

*jamalvy@gmail.com

Palabras claves: recubrimientos, almidón, poliuretano, natamicina, quesos

Introducción

Hoy en día existe una tendencia creciente de utilizar polímeros naturales por las características de ser renovables, biocompatibles, biodegradables y en muchos casos económicamente viables. En particular los almidones provenientes de diferentes fuentes han sido empleados para elaborar recubrimientos para alimentos. Sin embargo requieren de la adición de plastificantes para reducir la rigidez y tendencia al agrietado. Una práctica común es la incorporación de glicerol o alcohol polivinílico (PVA) o combinaciones de ellos (Khan *et al.* 2006). Sin embargo la plastificación por glicerol es temporaria y éste puede migrar hacia el alimento. El PVA, por su parte, es un polímero de amplio uso en la industria por ser no tóxico, soluble en agua, biocompatible y biodegradable con resistencia química y propiedades físicas excelentes, pero la plastificación empleando PVA como único plastificante requiere de la incorporación de cantidades importantes, que supera en algunos casos el 50 % p/p.

Algunos polímeros de alto peso molecular pueden actuar también como plastificantes, ya que por su baja movilidad se reduce el proceso de migración (Pedersen *et al.* 2008).

La natamicina (también llamada pimaricina) es un antifúngico natural y es usado como aditivo alimentario para el tratamiento de la superficie de quesos duros, semi-duros y semi-blandos por su actividad contra hongos y levaduras (Delves-Broughton *et al.* 2005).

En este trabajo se propone reemplazar parte del PVA por un poliuretano sintetizado en el laboratorio, de tal manera que pueda actuar como plastificante en pequeñas cantidades o proporciones y lograr películas conteniendo como mínimo 70 % p/p de almidón e incluyendo natamicina para obtener películas con actividad antifúngica.

Parte experimental

Materiales

Se empleó almidón de maíz (Maizena, Unilever, Argentina), PVA (PM 13.000-23.000, 98% hidrolizado, Sigma-Aldrich, Argentina) y un poliuretano sintetizado a base de diisocianato de difenilmetano hidrogenado (H12MDI, Desmodur W, Bayer) y polipropilenglicol, Mn 2000 (PPG 2000, Voranol 2120, Dow). Una preparación comercial de natamicina que contiene 50% p/p de NaCl (Delvolid®, DSM Food Specialties, Argentina) fue utilizada.

Métodos

Preparación de las dispersiones acuosas

La dispersión de almidón gelatinizado se preparó a partir de almidón en polvo al 3% en agua calentada a 90°C durante 1 hora con agitación magnética.

La dispersión acuosa de poliuretano se sintetizó siguiendo la técnica del prepolímero (Pardini y Amalvy 2008), empleando en este caso un polioli de peso molecular 2000 (PPG2000).

El PVA se disolvió en agua a 90 °C durante 24 horas con agitación magnética.

El Delvolid® fue disuelto en agua a 30°C durante dos horas con agitación magnética, en cantidad tal que se obtuviera un 1% final sobre el contenido de sólidos.

Preparación de las mezclas y películas

A la dispersión acuosa de poliuretano se le adicionó, mediante goteo constante, la solución acuosa de PVA y la dispersión de almidón. La dispersión obtenida se dejó agitando por 30 minutos. Las dispersiones acuosas fueron depositadas en placas niveladas de Teflon® y se dejó evaporar el agua a 25°C. La película así formada se retiró y cortó para los diferentes ensayos.

Las películas fueron preparadas conteniendo 70 % p/p de almidón y 30 % p/p de los polímeros plastificantes PVA y PU en relaciones variables. En este trabajo se discuten los resultados de los sistemas Almidón/PVA/PU: 70/25/05; 70/20/10 y 70/15/15.

Las formulaciones con natamicina se prepararon por el agregado de la solución de natamicina gota a gota sobre el resto de la mezcla, y luego se dejó en agitación durante 20 minutos. Luego las dispersiones fueron depositadas en las placas niveladas para la evaporación de agua a 25°C con el fin de obtener películas.

Propiedades mecánicas de tracción

Los perfiles mecánicos (curvas de tensión–deformación) se obtuvieron mediante el uso de un texturómetro TA.XT2i-Stable Micro Systems (Inglaterra). Se cortaron películas de 10 x 0,7 cm y se ensayaron al menos 10 películas para cada formulación. El módulo de elasticidad (módulo de Young, MPa) se calculó según ASTM D882-00 (2001), y también se calcularon la tensión y elongación máxima.

Permeabilidad al vapor de agua

El coeficiente de permeabilidad al vapor de agua de las películas fue determinado gravimétricamente a 13°C según el método de ensayo ASTM E96-95 (Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials), utilizando celdas con una superficie libre para el pasaje del vapor de 18,85 cm². En el interior de las celdas se utilizó como desecante sílica gel granulada logrando un 10% de humedad relativa. Las celdas fueron colocadas dentro de un desecador mantenido una humedad relativa constante de aproximadamente 82%, obtenida con una solución saturada de cloruro de amonio. Se eligieron estas condiciones ya que son las que se utilizan para la maduración de quesos semi-duros según el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Argentina. Las celdas, una vez alcanzado el equilibrio, fueron pesadas diariamente, con balanza analítica, durante siete días.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se utilizó un microscopio FEI – Quanta 200 (Holanda), en el modo alto vacío (Hi-Vac). Las películas fueron previamente metalizadas, para evitar problemas de carga en las mismas. Las películas fueron observadas superficialmente y transversalmente. En este último caso se realizó la fractura de la película sumergiéndola previamente en nitrógeno líquido. El voltaje de trabajo fue de 20 KeV y la corriente de emisión de alrededor de 100 µA.

Ensayos de conservación de queso con natamicina

Se llevó a cabo un ensayo de conservación de queso semi-duro tipo Tybo Cayelac (Córdoba, Argentina). Los quesos fueron cortados en fracciones de 5 cm x 6 cm x 2 cm. Se prepararon mezclas de Almidón/PVA/PU como se explicó anteriormente, y sobre algunas de ellas se adicionó gota a gota la natamicina (Delvocid) solubilizada. Estas mezclas se dejaron en agitación durante 20 minutos. Todas las suspensiones fueron pre-concentradas antes de ser utilizadas.

La aplicación de los recubrimientos sobre los quesos se hizo por el método de inmersión, en tres capas consecutivas con un secado entre capa y capa a 30°C en estufa de tiro forzado con volteo de los quesos cada 20 minutos. Previamente se comprobó que con esta técnica de aplicación se obtenía un espesor de película aproximado de 50 µm.

Los quesos con los recubrimientos se colocaron en un ambiente controlado con aproximadamente 82 % de humedad relativa y 13 °C.

Se ensayaron, por duplicado, los siguientes sistemas (Figura 1):

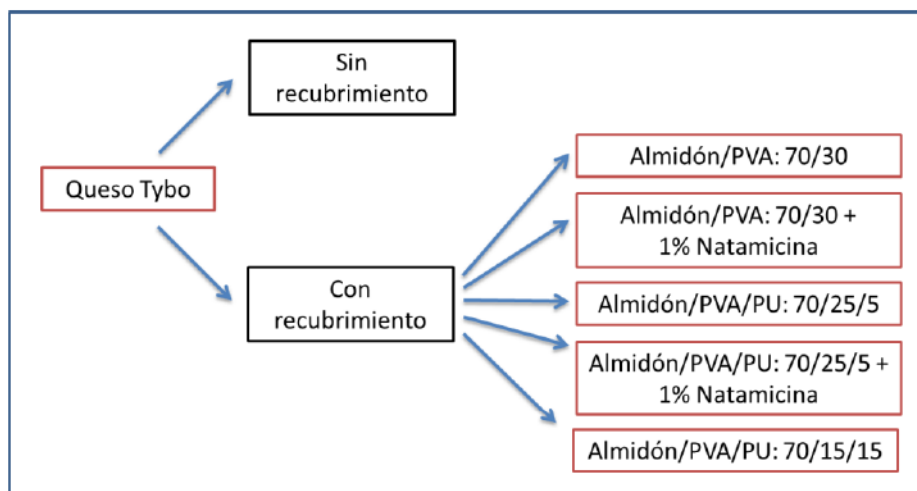


Figura 1: Sistemas ensayados con recubrimiento y almacenamiento.

Se llevó a cabo un seguimiento diario fotográfico de la superficie de los quesos para estudiar la aparición y proliferación de hongos.

Resultados y discusión

Apariencia óptica

La apariencia óptica de las películas fue dependiente de su composición. Los films de almidón puro resultaron opacos y frágiles. Las películas de almidón/PVA 70/30 presentaron buena transparencia y las que contienen PU buena transparencia y flexibilidad. Las películas con natamicina fueron translúcidas, indicando cierta segregación y causando dispersión de la luz. Los films con mayor contenido de PU no fueron totalmente homogéneos (Figura 2).

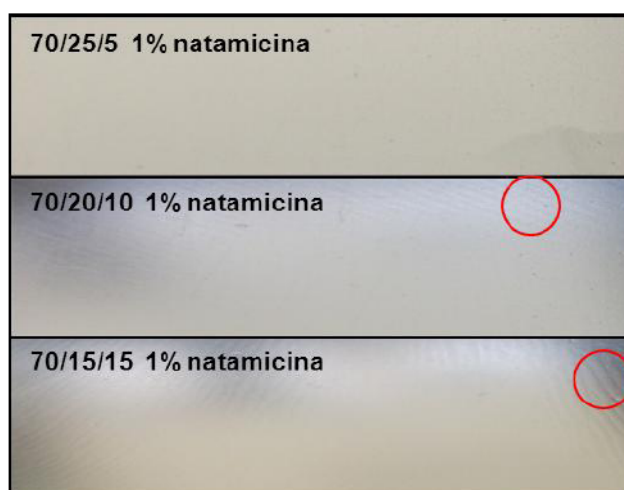


Figura 2: Fotografías ópticas de películas de almidón/PVA/PU con 1% de natamicina.

Propiedades mecánicas

La tensión máxima y el módulo elástico para almidón, almidón/PVA y almidón/PVA/PU con diferentes composiciones (70/25/5, 70/20/10 y 70/15/15) no mostraron cambios importantes. La mezcla con PVA/PU 20/10 mostró una tensión máxima más elevada que las demás (datos no mostrados).

Los resultados de elongación máxima se muestran en la Figura 3; la relación PVA/PU 25/5 es la que muestra el mayor valor (2,4 %).

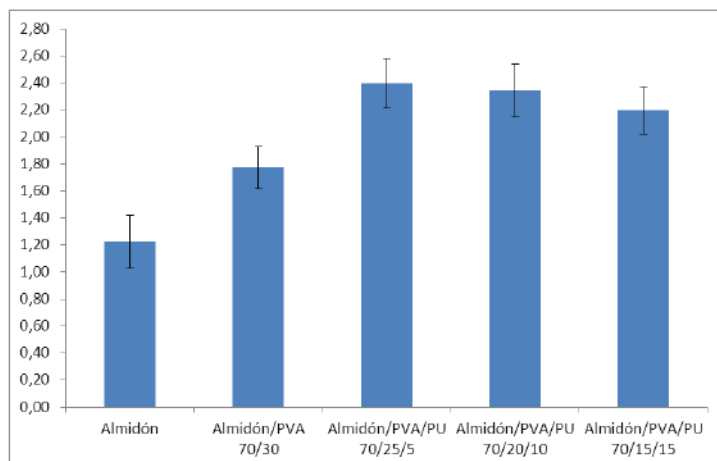


Figura 3: Elongación máxima de almidón puro, almidón/PVA y almidón/PVA/PU.

Al aumentar el contenido de PU, la elongación máxima disminuye ligeramente seguramente por el menor contenido de agua, pero los valores son de todas maneras mayores que para la formulación almidón/PVA 70/30, lo que indicaría que el PU es un plastificante efectivo.

Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

En la Tabla 1 se observa que la WVP de las películas de almidón/PVA 70/30 y almidón/PVA/PU con diferentes relaciones de PVA/PU poseen un valor mucho menor que para almidón puro (García *et al.* 2009).

Tabla 1: Permeabilidad al vapor de agua (WVP) para las diferentes formulaciones.

Formulaciones	WVP x 10 ¹¹ (g.s ⁻¹ .m ⁻¹ .Pa ⁻¹)
Almidón puro	17,66
Almidón/PVA 70/30	0,06
Almidón/PVA/PU 70/25/5	0,09
Almidón/PVA/PU 70/20/10	0,08
Almidón/PVA/PU 70/15/15	0,10

La incorporación de alcohol polivinílico disminuye fuertemente la permeabilidad al vapor de agua, lo cual es positivo para el tipo de material que se busca desarrollar, seguramente por las interacciones entre este material y la matriz de almidón. Al incorporar PU, los valores de permeabilidad no muestran una diferencia significativa respecto de la matriz Almidón/PVA.

Microscopía diferencial de barrido (SEM)

Las imágenes de SEM (Figura 4) de las secciones de crio-fractura muestran superficies lisas en general.

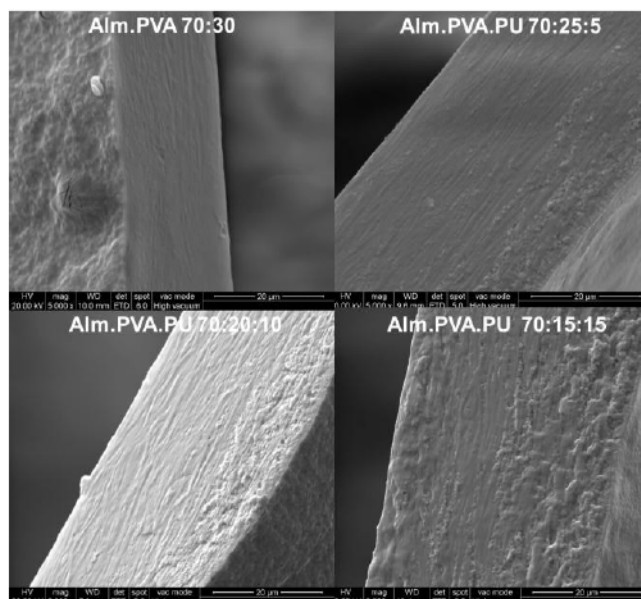


Figura 4. Microscopía electrónica de barrido a 5000x. Cortes transversales. Escala: 20 µm.

Ensayos de conservación de quesos con natamicina

En las Figuras 5 y 6 se presentan algunos de los resultados del ensayo de almacenamiento de queso semi-duro Tybo en condiciones controladas.

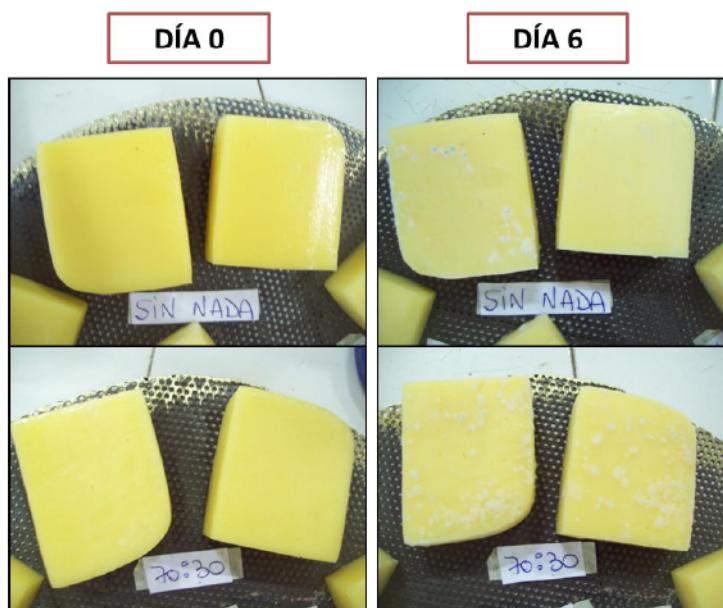


Figura 5: Quesos sin recubrimiento (arriba) y con recubrimiento Almidón/PVA: 70/30 (abajo) al comienzo del ensayo y luego de seis días de almacenamiento.

En la Figura 5 se puede observar que los quesos con recubrimiento de almidón y PVA mostraron un mayor crecimiento de hongos en la superficie que aquellos quesos que no tenían recubrimiento. Esto puede deberse a que ambos componentes de la mezcla resultan sustratos atractivos para los microorganismos.

En la Figura 6 podemos ver que los quesos con recubrimiento de Almidón/PVA/PU en relación 70/25/5 mostraron un efecto antifúngico incluso sin la presencia de natamicina (arriba), ya que el crecimiento fue menor que para los quesos recubiertos con formulación Almidón/PVA: 70/30. Cuando incorporamos natamicina (abajo) el efecto antifúngico es completo aún al día 6. En estos quesos con natamicina se observó la aparición de hongos al día 8 de almacenamiento, y éstos fueron de crecimiento más lento. Las películas con

natamicina mostraron una mejora en el tiempo de conservación aproximadamente de un 60%.

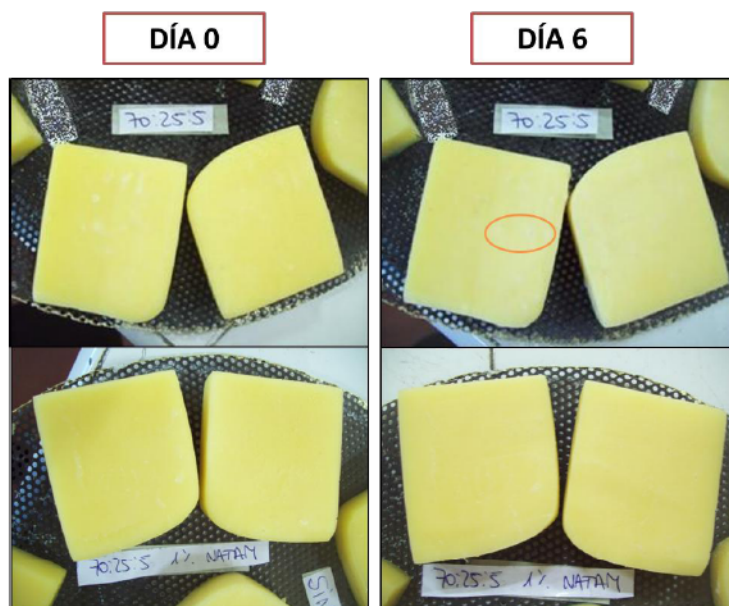


Figura 6: Quesos con recubrimiento Almidón/PVA/PU: 70/25/5 (arriba) y con recubrimiento Almidón/PVA/PU: 70/25/5 con 1 % de natamicina (abajo) al comienzo del ensayo y luego de seis días de almacenamiento.

Conclusiones

El agregado de PU (menos de 15 % en peso), cambia significativamente las propiedades de la mezcla de almidón gelatinizado y PVA debido a las interacciones de los tres componentes a través de enlaces puente de hidrógeno. Las mezclas resultantes dan películas con una fase continua y mejores propiedades físicas.

Cuando se incorpora natamicina a la matriz, los resultados preliminares obtenidos muestran que las películas con mayor cantidad de PU no son totalmente homogéneas.

Se pudo estudiar la eficiencia de los recubrimientos propuestos sobre queso semi-duro Tybo, observándose que la formulación que contiene PU posee de por sí un efecto antifúngico, y que las formulaciones con natamicina pudieron extender la vida útil del producto un 60 % más que cuando los quesos no tienen ningún recubrimiento.

Bibliografía

- Delves-Broughton J, Thomas LV, Doan CH, Davidson P M. 2005. Natamycin. En: Davidson MP, Sofos JN, Branen LA, eds. Antimicrobials in food. Boca Raton: CRC Press. 276-289.
- García MA, Pinotti A, Martino MN, Zaritzky NE. 2009. Characterization of starch and composite edible films and coatings. En: Embuscado ME, Huber KC, eds. Edible films and coatings for food applications. New York: Springer. 169-209.
- Khan MA, Bhattacharia SK, Kader MA, Bahari K. 2006. Preparation and characterization of ultra violet (UV) radiation cured bio-degradable films of sago starch/PVA blend. Carbohydrate Polymers, 63: 500-506.
- Pardini OR, Amalvy JI. 2008. FTIR, $^1\text{H-NMR}$ spectra, and thermal characterization of water-based polyurethane/acrylic hybrids. Journal of Applied Polymer Science, 107: 1207-1214.
- Pedersen GA, Jensen LK, Fankhauser A, Biedermann S, Petersen JH, Fabech B. 2008. Migration of epoxidized soybean oil (ESBO) and phthalates from twist closures into food and enforcement of the overall migration limit. Food Additives and Contaminants, 25: 503-510.

Agradecimientos

A la CICPBA y a la ANPCyT (PICT 2011- 0238) por el apoyo económico.

Trabajo recientemente publicado en Tecnología Láctea Latinoamericana 84, 28 – 32 (2014).