

DESARROLLO DE MATRICES POLIMÉRICAS ACTIVAS PARA LA PRESERVACIÓN Y EXTENSIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE QUESOS Y DERIVADOS.

Lucía González Forte¹; Javier I. Amalvy^{1,2,4,5}; Nora Bértola³; Oscar Pardini^{1,2}

¹ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), (CCT La Plata CONICET- UNLP), Diag. 113 y 64, 1900, La Plata, Argentina.

² Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), Camino General Belgrano y 526, 1900, La Plata, Argentina.

³ Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos (CIDCA, CCT La Plata CONICET- UNLP), calle 47 y 116, 1900, La Plata, Argentina.

⁴ Cátedra de Materiales Poliméricos de la Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, calle 1 y 47, 1900, La Plata, Argentina.

⁵ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Facultad Regional La Plata (Universidad Tecnológica Nacional), 60 y 124, 1900, La Plata, Argentina.

lucia.g.forte@gmail.com

RESUMEN: Se preparó una dispersión de poliuretano (PU) y luego se la utilizó para modificar una mezcla de almidón y alcohol polivinílico (PVA) con alto contenido de almidón (70% en peso). Se prepararon películas, como sistema modelo de recubrimientos, por casting de las dispersiones acuosas de almidón gelatinizado, PVA y PU. Se ensayaron distintas formulaciones Almidón:PVA:PU. El efecto de la relación de cantidad PVA/PU en la morfología, la miscibilidad y las propiedades físicas de los materiales resultantes se investigó mediante variadas técnicas de caracterización de los materiales y sus propiedades fisicoquímicas, de barrera y de resistencia mecánica. Los resultados muestran que la incorporación de PU conduce a una mejora de las propiedades mecánicas y de barrera.

PALABRAS CLAVE: almidón, PVA, películas biodegradables, poliuretano.

Hoy en día hay 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 [1,2]. Sin embargo la plastificación por glicerol es temporaria y puede migrar hacia el alimento. El PVA 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. 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 [3].

Es por esto que en este trabajo se reemplaza parte del PVA por un poliuretano de muy baja temperatura de transición vítrea, de tal manera que pueda actuar como plastificante en pequeñas cantidades y lograr películas conteniendo como mínimo 70% p/p de almidón. Las películas obtenidas se proponen como recubrimiento para alimentos, por lo cual interesan particularmente ciertas propiedades que se presentan a continuación.

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, M_n 2000 (PPG 2000, Voranol 2120, Dow).

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

La dispersión acuosa de poliuretano se sintetizó siguiendo la técnica del prepolímero [4], 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.

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. Las películas fueron preparadas conteniendo 70% p/p de almidón y 30% p/p de los polímeros plastificantes PVA y PU en relaciones variables.

La película así formada se retiró y cortó para los diferentes ensayos:

1. Los espectros FTIR de transmisión y ATR fueron tomados con un espectrofotómetro Nicolet 380, entre 4000 y 650 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹ y 64 barridos. Los espectros de ATR fueron corregidos acordeamente.
2. El análisis termogravimétrico de los materiales se llevó a cabo con un equipo Shimadzu TGA-50. Los estudios se realizaron en modo dinámico a una velocidad de calentamiento de 30°C.min⁻¹ desde 20 °C hasta 550 °C, bajo una atmósfera inerte de N₂ con un caudal de 30 ml.min⁻¹.
3. El coeficiente de permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas fue determinado gravimétricamente según el método de ensayo ASTM E96-95 (Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials). En el interior de las celdas se utilizó como desecante sílica gel. Las celdas fueron colocadas dentro de un desecador mantenido una

humedad relativa constante de aproximadamente 80 %. Las celdas, una vez alcanzado el equilibrio, fueron pesadas diariamente, en balanza analítica durante siete días.

4. 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 las tensiones máximas y la elongación máxima.

Los resultados obtenidos para las técnicas mencionadas se resumen a continuación:

En los espectros obtenidos por FT-IR se puede ver que en la región correspondiente al enlace C-O hay un incremento de la intensidad de la banda en la región de 1020 cm^{-1} , lo que indicaría una zona de características más amorfas y evidenciaría la plastificación de las mezclas cuando se incluye PU [5].

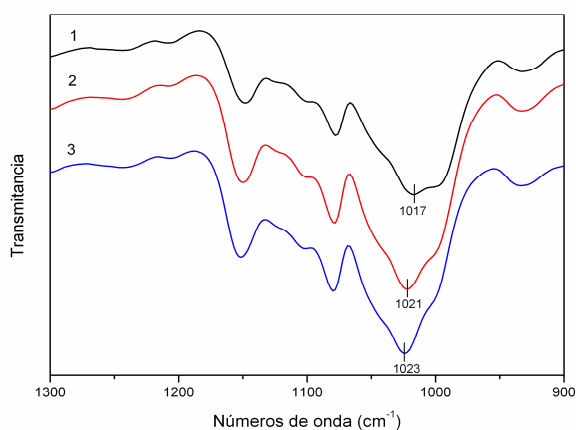


Figura 1. Espectros FTIR de películas almidón/PVA:70/30 (1), almidón/PVA/PU:70/25/5 (2) y almidón/PVA/PU:70/15/15 (3) en la región de la banda de C-O.

Los estudios de TGA mostraron que, al reemplazar parte del PVA por PU, hay un ligero descenso en el agua residual, debido a la baja hidrofiliidad del PU. Por otra parte, el residuo final se mantuvo constante para todas las formulaciones.

El análisis de los resultados de WVP mostró que las películas conteniendo 70% de almidón y 30 % de los polímeros plastificantes presentan en todos los casos una disminución de la permeabilidad al vapor de agua de varios órdenes de magnitud, comparadas con películas de almidón puro gelatinizado [6].

Con respecto a las propiedades mecánicas de tracción, la tensión máxima y el módulo elástico para almidón, almidón/PVA y almidón/PVA/PU con diferentes composiciones no mostraron cambios importantes.

Cuando se estudió la elongación máxima de las películas, se obtuvieron los siguientes resultados:

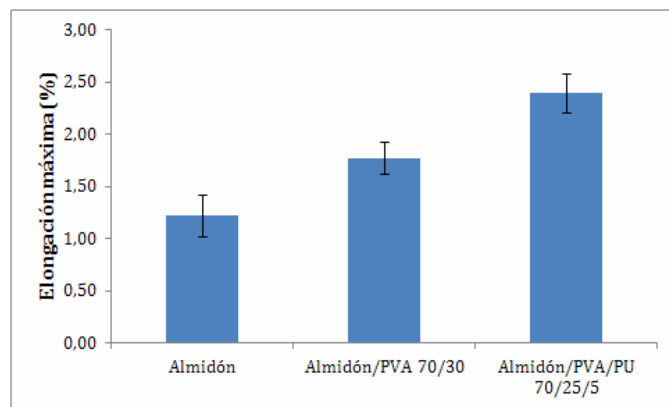


Figura 2. Elongación máxima de películas de almidón puro, almidón/PVA 70/30 y almidón/PVA/PU en relación 70/25/5.

Como se puede observar en el gráfico, la incorporación de plastificante mejora la elongación máxima, obteniéndose el mayor valor para las películas que contienen 25 % de PVA y 5 % de PU.

Como conclusión, el agregado de pequeñas cantidades de PU, cambia significativamente las propiedades de la mezcla de almidón gelatinizado y PVA debido a las interacciones de los tres componentes. Las mezclas resultantes dan películas con mejores propiedades mecánicas y de barrera.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la CIC, CONICET y a la ANPCyT (PICT 2011-0238) por el apoyo económico.

REFERENCIAS

- [1] R. Jayasekara, I. Harding, I. Bowater, G.B. Christie, G.T. Lonergan "Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films", *Polym. Test.*, 23, **2004**, 17-27.
- [2] M.A. Khan, S.K. Bhattacharia, M.A. Kader, K. Bahari, "Preparation and characterization of ultra violet (UV) radiation cured bio-degradable films of sago starch/PVA blend", *Carbohydr. Polym.*, 63, **2006**, 500-506.
- [3] G. A. Pedersen, L. K. Jensen, A. Fankhauser, S. Biedermann, J. H. Petersen, B. Fabech, "Migration of epoxidized soybean oil (ESBO) and phthalates from twist closures into food and enforcement of the overall migration limit", *Food Adit. Contam.*, 25, **2008**, 503-510.
- [4] O.R. Pardini, J.I. Amalvy, "FTIR, 1H-NMR spectra, and thermal characterization of water-based polyurethane/acrylic hybrids", *J. Appl. Polym. Sci.*, 107, **2008**, 1207-1214.
- [5] M.F. Benmerad, S. Djadoun, Z.A. Alothman, T. Aouak, "Miscibility study of poly (vinyl chloride)/poly (methyl methacrylate-co-4-vinylpyridine) by viscosimetry, DSC, and FTIR", *J. Appl. Polym. Sci.* 119, **2011**, 173-182.
- [6] M.A. García, A. Pinotti, M.N. Martino, N.E. Zaritzky, *Edible Films and Coatings for Food Applications*. M.E. Embuscado, K.C. Huber (eds.), 1ra edición, **2009**, 169 - 209.