



PRODUCCIONES CIENTÍFICAS. Sección: Ciencias de la Ingeniería, Agronomía y Tecnología.

Estudio de la permeabilidad al vapor de agua de films comestibles para recubrir alimentos.

Autores: *Bertuzzi, M. A.; Armada, M.; Gottifredi, J. C.; Aparicio, A. R.; Jimenez, P*

Dirección: bertuzzi@unsa.edu.ar

Buenos Aires N° 177. (4400). Salta, Argentina. Tel.-Fax: (0387) 4251006

Introducción y consideraciones generales:

En los últimos años se ha investigado intensamente en el campo de los films y recubrimientos comestibles y los esfuerzos continúan debido a la creciente demanda por parte de los consumidores respecto de alimentos de calidad, saludables y seguros. Además, los films comestibles pueden ayudar significativamente en la reducción de las consecuencias ambientales de los embalajes. En muchos casos, estos recubrimientos o films comestibles se elaboran a partir de materiales abundantes en la naturaleza, e incluso algunos que actualmente se consideran desperdicios (proteínas de suero de leche).

Los polisacáridos y proteínas son conocidos por su capacidad para formar películas, a pesar de que pueden actuar como barreras efectivas al transporte de gases (O_2 y CO_2), presentan permeabilidad al vapor de agua elevada (Gontard and Guilbert, 1992; Krochta, 1992; Donhowe and Fennema, 1994).

Los films comestibles son normalmente preparados usando éstos materiales y algunos aditivos como plastificantes y agentes de entrecruzamiento requeridos en algunos casos.

Tanto las proteínas como los polisacáridos son materiales hidrofílicos que interactúan con el agua afectando sus propiedades mecánicas y de barrera. Las interacciones generalmente tienen un efecto plastificante que ocasiona un incremento en la permeabilidad (Pascat, 1986).

El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de diferentes factores sobre la permeabilidad al vapor de agua de recubrimientos o películas comestibles para alimentos elaboradas a partir de almidón de alta amilosa.

Permeabilidad:

La permeabilidad al vapor de agua se midió usando el método ASTM E96 (ASTM E-96, 1995) con algunas modificaciones. Las muestras se ubicaron en celdas de permeación de boca de área conocida, las cuales contenían agua destilada o soluciones salinas. Las celdas de permeación una vez ensambladas y las películas correctamente selladas a las mismas, se pesaron y ubicaron en un ambiente de humedad y temperatura conocidas con adecuada circulación de aire. La diferencia de presión parcial de vapor de agua existente a ambos lados del film proporciona la fuerza impulsora para el flujo de vapor a través de la película. La ganancia o pérdida de peso de las celdas fue monitoreado en función del tiempo, obteniéndose una recta luego de alcanzado el estado estacionario. Los cambios de peso se registraron mediante una balanza analítica Mettler con una precisión de 0.0001 g. La pendiente de las rectas, G, fue calculada mediante regresión lineal y la permeabilidad al vapor de agua fue calculada según:

$$P = \frac{G L}{A \Delta p} \quad (1)$$

donde G es la pendiente de la recta de cambios de peso en función del tiempo, L el espesor del film, A es el área expuesta del film y Δp es la diferencia de presión de vapor de agua a través del film.

Cuando no hay poros o fallas en las películas, la permeabilidad (P) es igual al producto del coeficiente de difusión (D) que representa la movilidad de las moléculas del permeante en el polímero, y del coeficiente de solubilidad (S) que representa la concentración del permeante en el film en equilibrio con la presión externa:

$$P = D \cdot S \quad (2)$$

En la práctica, P se determina experimentalmente mediante mediciones en estado estacionario, según lo expuesto. El coeficiente D puede obtenerse a partir de mediciones en estado no estacionario y S de las isothermas de sorción del film (Gontard and Guilbert, 1992; Wijmans and Baker, 1995).

En la mayoría de los films comestibles las leyes de Fick y Henry no son aplicables y D y S dependen de la diferencia de presión parcial del permeante.

La difusión y la solubilidad del permeante son afectadas por la temperatura, el tamaño, forma y polaridad de la molécula de permeante que difunde y las características del film como cristalinidad, presencia de plastificante, etc. (de Leiris, 1986; Pascat, 1986; Schwartzberg, 1986; Gontard et al., 1993).

Efecto de la temperatura:

Mediante las curvas de sorción de agua de los films se puede determinar el efecto de la temperatura y la humedad relativa sobre la solubilidad del agua en el material, en cambio es más difícil determinar la funcionalidad entre D y la temperatura o el contenido de agua.

La sorción depende de la temperatura según la ley de Van't Hoff, mientras que la difusión lo hace según Arrhenius:

$$\begin{aligned} S &= S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{sol}}}{R T}\right) \\ D &= D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{R T}\right) \end{aligned} \quad (3)$$

de manera que la permeabilidad resulta

$$P = S_0 D_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{sol}} - E_D}{R T}\right) = P_0 \exp\left(\frac{-E_P}{R T}\right) \quad (4)$$

donde ΔH_{sol} es la entalpía de disolución del agua en el polímero, E_D la energía de activación de la difusión y E_P la energía de activación aparente de la permeación (Donhowe and Fennema, 1994; McHugh and Krochta, 1994; Chinnan and Park, 1995).

El ΔH_{sol} puede obtenerse a partir de las isotermas de sorción y la energía de activación para la permeación puede determinarse fácilmente a partir de la pendiente de la recta obtenida al graficar el logaritmo de la permeabilidad en función de la inversa de la temperatura absoluta.

Efecto del espesor:

En los films poliméricos ideales la permeabilidad a gases o vapor de agua es independiente del espesor del film (Crank, 1975). La mayoría de los films comestibles son de naturaleza hidrofílica y se ha encontrado una relación de pendiente positiva entre la permeabilidad al vapor de agua y el espesor de las películas (Gennadios et al., 1994 b; Park and Chinnan, 1995). McHugh et al. (1993) consideran que a medida que el espesor del film aumenta, se incrementa la resistencia a la transferencia de masa a través de ella, en consecuencia, la presión parcial de vapor de agua de equilibrio en la superficie inferior de la película se incrementa. Otros autores atribuyen el efecto del espesor a cambios en la estructura del film ocasionados por el hinchamiento que provoca el agua en el polímero (Park et al., 1993).

Efecto del contenido de plastificante:

Los plastificantes El agregado de aditivos y plastificantes a materiales plásticos generalmente aumentan la permeabilidad de los mismos (Pascat, 1986). Los plastificantes reducen las fuerzas intermoleculares entre las cadenas de polímero e incrementando el volumen libre, en consecuencia existe mas espacio para que las moléculas de agua migren, además los plastificantes hidrofílicos como el glicerol son compatibles con el material polimérico que forma la película y aumentan la capacidad de sorción de moléculas polares tales como el agua.

Materiales y métodos:

Preparación y acondicionamiento de los films:

Para la elaboración de las películas se usó almidón de alta amilosa (Sigma Chemical Co., St. Louis, Mo., U.S.A.) con un contenido de amilosa aproximado del 70 % y 1.2 % de lípidos nativos; glicerol (Merck, Whitehouse Station, N. J., U.S.A.) e hidróxido de sodio de grado analítico. Se dispersó 1 g de almidón en 20 mL de hidróxido de sodio 0.125 N, se agitó y posteriormente se gelatinizó en un baño de agua caliente agitado a 78-80 °C durante 10 min.. Se adicionó el glicerol como plastificante en concentraciones del 0 al 60 %. La solución aún caliente se vierte en placas de Petri plásticas y se dejan secar en estufa a 35 °C con circulación de aire durante 15 horas, o 48 hs a temperatura y humedad ambientes. Se obtuvieron películas de diferentes espesores por vertido de distintas cantidades de solución sobre las placas.

Las películas se extrajeron de las placas y se acondicionaron en ambientes de humedad relativa del 53 % obtenidos con soluciones saturadas de $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$ y 25 °C de temperatura durante al menos 48 horas antes de las determinaciones de permeabilidad.

El espesor de los films se determinó con un micrómetro manual (Tesa, Swiss) con una precisión de 5 μm . Se realizaron cinco mediciones sobre cada película, cuatro en el perímetro y una central. Se tomo el promedio como valor del espesor en los cálculos de permeabilidad.

Resultados y discusión:

Los valores de permeabilidad al vapor de agua para los films de AAA estudiados oscilaron entre 2×10^{-10} y 1×10^{-9} g/s.m.Pa, estos valores son de 2 a 3 ordenes de magnitud mayores que los polímeros típicos de empaque (Tabla1). Sin embargo se encuentran por debajo de los valores de permeabilidad presentado por películas comestibles elaboradas a base de proteínas.

Tabla 1. Permeabilidad al vapor de agua de películas comestibles y poliméricas.

Film	P (g/m.s.Pa)
Cloruro de polivinilideno ^a	$0.7-2.4 \times 10^{-13}$
Polietileno de alta densidad ^{a,b}	2.4×10^{-13}
Polietileno de baja densidad ^{a,b}	$7.3-9.7 \times 10^{-13}$
Etilen-vinil acetato ^a	$2.4-4.9 \times 10^{-13}$
Poliéster ^a	$1.2-1.5 \times 10^{-12}$
Celofán ^b	$7.7-8.4 \times 10^{-11}$
Acetato de celulosa ^a	$0.5-1.6 \times 10^{-11}$
Almidón de alta amilosa	$2.0-10 \times 10^{-10}$
Gluten de trigo ^a	$1.4-4.6 \times 10^{-9}$
Aislado de proteína de soja ^a	$1.6-4.4 \times 10^{-9}$

^a Gennadios et al., 1994a; ^b Krochta, 1992

Dependencia con la temperatura:

En general, en la permeación de vapor de agua a través de polímeros, el incremento en la temperatura causa una suave disminución en S, y un incremento en D debido al aumento de movilidad de los segmentos del polímero y al incremento en el nivel energético de las moléculas de permeante. Como resultado P aumenta con el incremento de la temperatura.

El efecto de la temperatura sobre la solubilidad puede observarse en la Fig. 1 donde se muestran las curvas de sorción de agua de los films de AAA a diferentes temperaturas, de manera que el valor de ΔH_{sol} obtenido es bastante bajo alrededor de 0.5 KJ/mol.

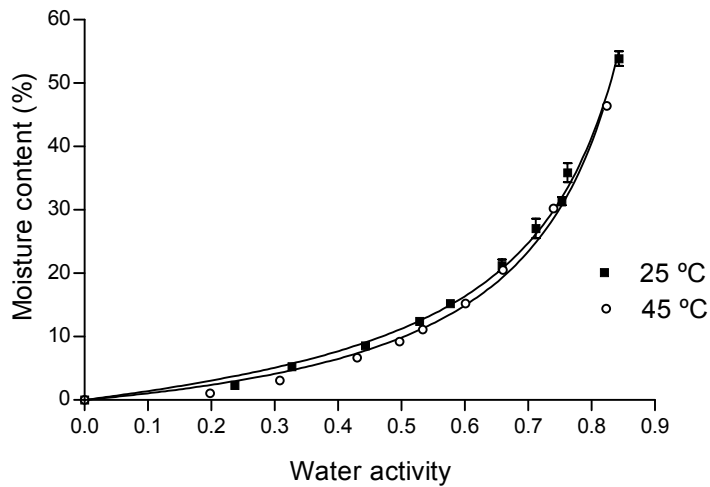


Figura 1: Isotermas de sorción de películas amiláceas comestibles a diferentes temperaturas.

La dependencia de la permeabilidad con la temperatura de las películas de almidón de alta amilosa se ilustra en la Fig. 2. Existe una relación tipo Arrhenius que responde a la siguiente ecuación:

$$\ln P = -19.80 - 674.9 \frac{1}{T}$$

La pendiente de la recta permite calcular el valor de la energía de activación E_p el cual resulta 5.611 KJ/mol.

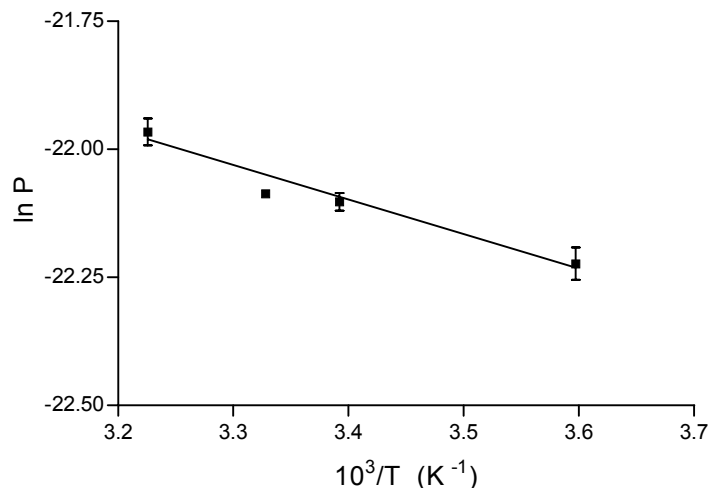


Figura 2: Gráfico de Arrhenius para la permeabilidad al vapor de agua de films comestibles de almidón.

Rogers et al. (1992) presentan valores de E_p para la permeación de vapor de agua a través de celofán de 1.67 KJ/mol; Chinnan y Park (1995) determinaron valores de E_p para films elaborados con derivados de celulosa que variaban entre 14.56 y 16.43 KJ/mol. Estos son valores relativamente bajos de energía de activación si se los comparan con los valores obtenidos para otros films de embalaje tales como polietileno (33.4 – 61.7 KJ/mol), polipropileno (42.2 – 65.3 KJ/mol), cloruro de polivinilo (61.9 KJ/mol) (Rogers et al., 1992, Varsanyi, 1986) y para films laminados de celulosa y cera (59.4 KJ/mol) (Kester y Fennema, 1989).

Dependencia con el espesor:

El efecto del espesor de las películas sobre la permeabilidad es una relación lineal de pendiente positiva como puede observarse en la Fig. 3, resultado que concuerda con la bibliografía (McHugh et al., 1993; Park et al., 1993; Gennadios et al., 1994b; Park and Chinnan, 1995)

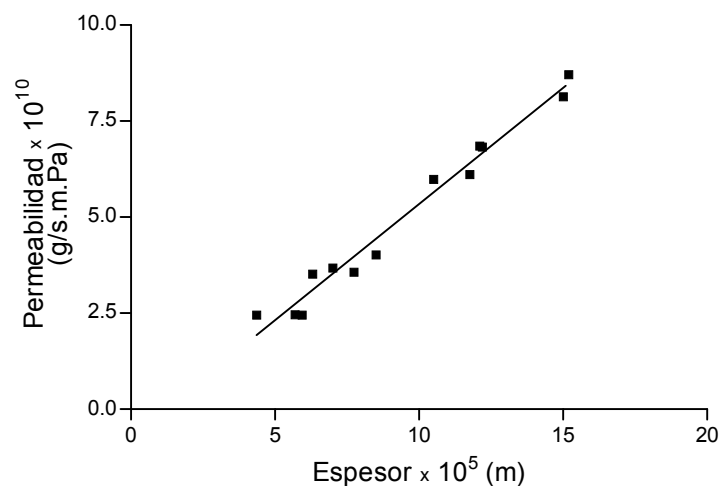


Figura 3: Permeabilidad al vapor de agua en función del espesor de los films.

Los polímeros ideales no exhiben efecto del espesor sobre la permeabilidad al vapor de agua. Las desviaciones del comportamiento ideal indican que la película no estaría actuando como una barrera simple, presentándose un transporte difusional facilitado que podría atribuirse a asociaciones entre las moléculas de agua y los grupos funcionales polares del almidón. Estas asociaciones entre el agua y el film provocan hinchamiento y cambios de estructura que facilitan la difusión de gases y vapores.

Efecto del plastificante:

El efecto del plastificante sobre la permeabilidad de los films de AAA se muestra en la Fig. 4. La permeabilidad al vapor de agua aumenta a medida que aumenta el contenido de plastificante, sin embargo hasta contenidos de glicerol del 30 % ese aumento es relativamente suave, observándose posteriormente un aumento mas pronunciado.

La incorporación de plastificante modifica la organización molecular, haciendo la estructura menos densa y como consecuencia mas permeable. El incremento de la permeabilidad con el contenido de plastificante puede estar relacionado a hidrofiliidad de la molécula de plastificante.

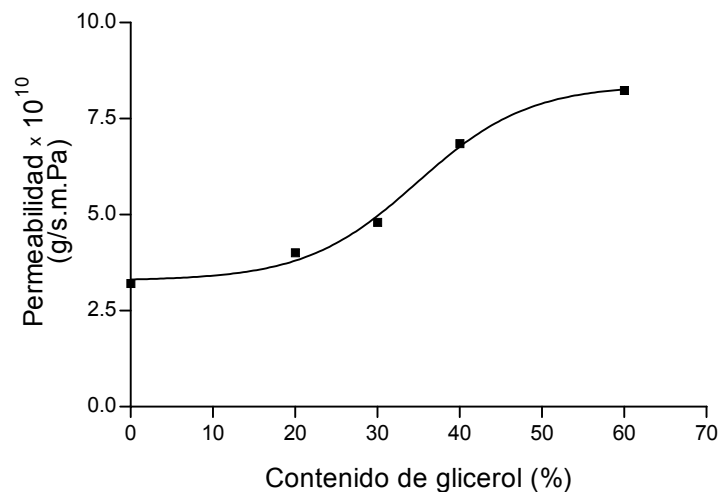


Figura 4: Permeabilidad al vapor de agua en función del contenido de plastificante.

Al introducir un plastificante hidrofílico, que favorece la adsorción y desorción de moléculas de agua, se mejora la permeabilidad al vapor de agua de films basados en hidrocoloides (Gontard et al.,1993; Chinnan and Park 1995; Cuq et al., 1997; Sothornvit and Krochta, 2000).

Bibliografía:

- Chinnan M. S., Park H. J. (1995). Effect of plasticizer level and temperature on water vapor transmission of cellulose-based edible films. *J Food Process Eng.* 18:417-429.
- Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion.* Clarendon Press, Oxford, England.
- Cuq B., Gontard N., Cuq J. L., Guilbert S. (1997). Selected functional properties of fish myofibrillar protein based films as affected by hydrophilic plasticizers. *J Agric. Food Chem.* 45:622-626.
- De Leiris J. P. (1986). Water activity and permeability. In: *Food packaging and preservation. Theory and Practice.* M Mathlouthi Ed. Elsevier Applied Science Pub. London. pp 213-234.
- Donhowe I. G., Fennema O. (1994). Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions, and testing methods. In: Krochta JM, Baldwin EA, Nisperos-Carriedo NO editors. *Edible coatings and films to improve food quality.* Lancaster, Pa: Technomic Pub Co. pp 1-24.
- Gennadios A., Bradenburg A. H., Park J. W., Weller C. L, Testin R. F. (1994 a). Water vapor permeability of wheat gluten and soy protein isolate films. *Industrial Crops and Products* 2:189-195.
- Gennadios A., Weller C. L., Gooding C. H. (1994b). Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *J Food Eng.* 21:395-409.
- Gontard N., Guilbert S. (1993). Biopackaging: technology and properties of edible and /or biodegradable materials of agricultural origin. Presented at IFTEC symposium: 'Food Packaging Interactions and Packaging Disposability'. The Hague, 15-18 November 1992.
- Gontard N., Guilbert S., Cuq J. L. (1993) Water and glicerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *J Food Sci* 58(1)206-211.
- Kester J. J., Fennema O. (1989). An edible film of lipids and cellulose ethers: barrier properties to moisture vapor transmission and structural evaluation. *J Food Sci.* 54:1383-1389.
- Krochta J. M. (1992) Control of mass transfer in food with edible-coatings and films. In: *Advances in Food Engineering.* Singh RP, Wirakartakusumah MA editors. CRC Press, Florida. pp 517-537.
- McHugh T. H, Avena-Bustillos R., Krochta J. M. (1993) Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *J Food Sci* 58(4):899-903.
- McHugh T. H., Krochta J. M. (1994). Permeability properties of edible films. In: *Edible coatings and films to improve food quality.* Krochta JM, Baldwin EA, Nisperos-Carriedo NO editors. *Edible coatings and films to improve food quality.* Lancaster, Pa: Technomic Pub Co. pp139-188.

- Park H. J., Weller C. L., Vergano P. J., Testin R. F. (1993). Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible materials. *J Food Sci.* 58(6)1361-1364-1370.
- Park H.J., Chinnan M. S. (1995). Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. *J Food Eng.* 25:497-507.
- Pascat B. (1986) Study of some factors affecting permeability. In: Food packaging and preservation. Theory and Practice. M Mathlouthi Ed. Elsevier Applied Science Pub. London. Pp 7-24.
- Rogers C. E., Fels M., Li N.N. Separation by permeation through polymeric membranes. In: Recent developments in separation science. Pp 107-152.
- Schwartzberg, H. G. (1986). Modelling of gas and vapor transport through hydrophilic films. In: Food packaging and preservation. Theory and Practice. M Mathlouthi Ed. Elsevier Applied Science Pub. London. pp 115-136.
- Standard test methods for water vapor transmission of material. E96-95. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.06. (1995).
- Ventras, J. S.; Ventras, C.M. (1996). Hysteresis effects for sorption in glassy polymers. *Macromolecules*, Vol. 29, N° 12, 4391-4396.
- Wijmans J. G. (1995). The solution-diffusion model: a review. *J Membrane Sci.* 107:1-21.