

Actas del Congreso de Ingeniería de Procesos y Productos

Sonia Benz. - 1a ed. - Rosario : Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Rosario. Secretaría de Ciencia y Tecnología, 2016.

Memoria USB, PDF

ISBN 978-950-42-0170-0

1. Ingeniería. 2. Ingeniería de Procesos. 3. Tecnología de Productos. I. Título.
CDD 620.4



Decano

Ing. Rubén F. Ciccarelli

Secretaria Académica

Dra. Sonia J. Benz

Secretario de Ciencia y Tecnología

Dr. Nicolás J. Scenna

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Rosario
Zeballos 1341, (2000) Rosario, Santa Fe, Argentina

Obtención de películas de quitosano con ácido gálico para conservación de alimentos

Matías A. RASPO^(1,2), Cesar G. GOMEZ^(1,3), Alfonsina E. ANDREATTA^(1,2)

⁽¹⁾ Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos y Química Aplicada (IPQA) – CONICET-UNC, Av. Vélez Sarsfield 1611, Córdoba, Argentina

⁽²⁾ Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Francisco, Av. de la Universidad 501, San Francisco, Argentina

⁽³⁾ Departamento de Química Orgánica – Facultad de Ciencias Químicas – Universidad Nacional de Córdoba, Av. Medina Allende y Haya de la Torre, Córdoba, Argentina

E-mail de contacto: aandreatta@plapiqui.edu.ar

Resumen

El interés en el desarrollo de películas para la conservación de alimentos se encuentra en aumento debido a la gran disponibilidad de recursos y métodos de síntesis para generarlas. Entre los polisacáridos naturales, quitosano es un biopolímero con amplio uso producido por la desacetilación de quitina, el cual presenta una buena capacidad para formar películas adecuadas como envoltorios de alimentos. Por su parte, los antioxidantes naturales tales como ácido gálico, presentes en muchos alimentos vegetales, actúan como inhibidores de la actividad oxidante de radicales libres, los cuales aceleran la descomposición de alimentos. Por ese motivo, en este estudio se planteó la preparación de películas de quitosano modificadas por adición de ácido gálico, para el posterior análisis de su factibilidad como película envoltorio con actividad antioxidante en la preservación de alimentos.

Palabras Claves: Quitosano; Ácido Gálico; Antioxidantes; Películas.

Abstract

The interest in the development of food preservation films is increasing due to the wide availability of resources and methods of synthesis to generate them. Among natural polysaccharides, chitosan is a widely available biopolymer obtained from the deacetylation of chitin, which has a good ability to form suitable films for food packaging. Meanwhile, natural antioxidants such as gallic acid, available in many vegetable foods, acts as an inhibitors for the oxidant activity of free radicals, which accelerate the decomposition of food. For this reason, in this study modified chitosan films with gallic acid were obtained. Further feasibility analyses of packaging films with antioxidant activity for food preservation are being performed.

Keywords: Chitosan; Gallic Acid; Antioxidants; Films

[Ver Trabajo Completo](#)

Obtención de Películas de Quitosano con Ácido Gálico para Conservación de Alimentos

Matías A. RASPO ^(1,2), **Cesar G. GOMEZ** ^(1,3), **Alfonsina E. ANDREATTA** ^(1,2)

⁽¹⁾ Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos y Química Aplicada (IPQA) – CONICET-UNC, Av. Vélez Sarsfield 1611, Córdoba, Argentina

⁽²⁾ Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Francisco, Av. de la Universidad 501, San Francisco, Argentina

⁽³⁾ Departamento de Química Orgánica – Facultad de Ciencias Químicas – Universidad Nacional de Córdoba, Av. Medina Allende y Haya de la Torre, Córdoba, Argentina.

E-mail de contacto: aandreatta@plapiqui.edu.ar

Resumen

El interés en el desarrollo de películas para la conservación de alimentos se encuentra en aumento debido a la gran disponibilidad de recursos y métodos de síntesis para generarlas. Entre los polisacáridos naturales, quitosano es un biopolímero con amplio uso producido por la desacetilación de quitina, el cual presenta una buena capacidad para formar películas adecuadas como envoltorios de alimentos. Por su parte, los antioxidantes naturales tales como ácido gálico, presentes en muchos alimentos vegetales, actúan como inhibidores de la actividad oxidante de radicales libres, los cuales aceleran la descomposición de alimentos. Por ese motivo, en este estudio se planteó la preparación de películas de quitosano modificadas por adición de ácido gálico, para el posterior análisis de su factibilidad como película envoltorio con actividad antioxidante en la preservación de alimentos

Palabras Claves: Quitosano; Ácido Gálico; Antioxidantes; Películas

Abstract

The interest in the development of food preservation films is increasing due to the wide availability of resources and methods of synthesis to generate them. Among natural polysaccharides, chitosan is a widely available biopolymer obtained from the deacetylation of chitin, which has a good ability to form suitable films for food packaging. Meanwhile, natural antioxidants such as gallic acid, available in many vegetable foods, acts as an inhibitors for the oxidant activity of free radicals, which accelerate the decomposition of food. For this reason, in this study modified chitosan films with gallic acid were obtained. Further feasibility analyses of packaging films with antioxidant activity for food preservation are being performed.

1. Introducción y Objetivos

El creciente interés por el cuidado del medio ambiente hace que actualmente las industrias alimenticias, entre otros tipos de industrias, se encuentren frente al desafío de reemplazar sus tradicionales envases por otros que sean de origen natural como los biopolímeros, biocompuestos, etc. Por otra parte, en la actualidad existe en general una mayor exigencia por parte de la sociedad respecto de las propiedades del producto de consumo. La generación de envases biodegradables con el agregado de principios activos es una de las tecnologías que se encuentran en constante estudio en diferentes campos de investigación e industrias.

Dentro de todo el universo de alternativas posibles, la utilización de biopolímeros como precursores de envases y/o películas, es la quien lleva la ventaja, debido a que éstos son naturales y biodegradables. Quitosano (Qs) es un polisacárido lineal, derivado de quitina presente en el caparazón de insectos y crustáceos, y está compuesto por cadenas de β -1,4-D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina aleatoriamente distribuidas (Xie, Hu, Wang, & Zeng, 2014). Es insoluble en agua y soluble en ácidos orgánicos tales como acético o láctico (Pillai, Paul, & Sharma, 2009; Rinaudo, 2006).

El ácido gálico o ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico es un metabolito secundario presente en diversas especies vegetales tales como arándanos, manzanas, lino y té. Se lo conoce por su natural actividad antioxidante, además de su actividad antimicrobiana (Aruoma, Murcia, Butler, & Halliwell, 1993; Chanwitheesuk, Teerawutgulrag, Kilburn, & Rakariyatham, 2007).

El presente trabajo aborda el estudio de la preparación de películas de quitosano modificadas por el agregado de ácido gálico, con el objetivo de evaluar diferentes propiedades tanto de soluciones formadoras como de películas (pH, análisis reométrico, espectrofotometría UV visible, medición de la actividad antioxidante), como de las películas sólidas (espesor, análisis FTIR) y el estudio de la factibilidad de éstas últimas como envoltorio de alimentos.

2. Metodología

2.1. Materiales

Los reactivos fueron utilizados sin previa purificación después de su adquisición. Quitosano (Qs) con un 92% de desacetilación (Parafarm, Argentina); ácido acético glacial (AA) 99,5% (Cicarelli, Argentina); ácido gálico anhidro (GA) (Pureza: 98,0%, Biopack, Argentina); 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH) (Aldrich Chemistry, EEUU); ácido clorhídrico (HCl) pro-análisis (Pureza: 36,5-38%, Anedra, Argentina); hidróxido de sodio (NaOH) pro-análisis (Pureza: 97%, Cicarelli, Argentina).

2.2. Preparación de la mezcla de reacción y formación de películas

La mezcla de reacción se preparó disolviendo 0,10 g de Qs en buffer de ácido acético/acetato 0,10 M a pH 4, a la cual se le incorporó GA bajo agitación hasta alcanzar su disolución a 25°C. Las mezclas finales obtenidas presentaron una concentración final de Qs al 1% p/p, mientras que las concentraciones de GA fueron variadas en 1; 0,75; 0,50; 0,25 y 0,125 % p/p.

Posteriormente, cada mezcla de reacción se vertió en una cápsula de Petri donde se logró la formación de las películas a partir de la evaporación del solvente a 25°C, en un proceso denominado "casting".

2.3. Caracterización de reactivos y películas

Para verificar el grado de desacetilación de Qs (DD%) informado por el proveedor, se cuantificó el contenido de grupos aminos por unidad de masa de las muestras a partir de una titulación potenciométrica. El mismo se determinó a partir del método propuesto por (Dima, Sequeiros, & Zaritzky, 2015), donde Qs (0,5 g) se disolvió en HCl 0,30 M (50 mL) bajo agitación a 25 °C. Esta solución fue titulada con NaOH 0,10 M, utilizando un pHmetro Altronix TPX-I.

Por su parte, las películas fueron caracterizadas mediante espectroscopía UV-Visible (Shimadzu UV1800) y de infrarrojo (Nicolet 5-SXC spectrometer). Además, se utilizó un reómetro Rheoplus Physica MCR 301 (Anton Paar, Germany) para analizar las curvas de flujo de las diferentes mezclas de reacción.

El espesor de las películas se determinó mediante un espesímetro (Schwyz, Switzerland) que posee una precisión de 0,001 mm.

2.4. Análisis de la capacidad antioxidante

La capacidad antioxidante de las mezclas de reacción se determinó empleando una metodología similar a la descrita por Apak et al. (2013). Las mezclas de reacción (0,6 mL) se adicionaron con etanol (1,4 mL). El reactivo DPPH (0,004% p/p) fue utilizado como estándar de reacción, y etanol como blanco. El tiempo de reacción establecido fue de 30 minutos a 25 °C. La medición del cambio de color violeta a amarillo fue realizada a una longitud de onda de 517 nm.

3. Resultados y discusiones

3.1. Caracterización de quitosano

La Figura 1 muestra la variación del pH del sistema con la adición de solución de NaOH, donde el primer punto de inflexión corresponde al consumo de los protones de HCl en exceso, mientras que el segundo salto se adjudica a los grupos aminos de Qs presentes en la solución. Según se detalló en la sección 2.1, el proveedor informa un grado de desacetilación del 92%,

mientras que los resultados aquí obtenidos indican un valor de 83,72% (obtenido por duplicado). Esta información es de vital importancia a la hora de realizar cálculos posteriores, como por ejemplo, para conocer la cantidad de aminos disponible en Qs y compensarlos mediante el agregado de AA a la hora de formar las mezclas de reacción.

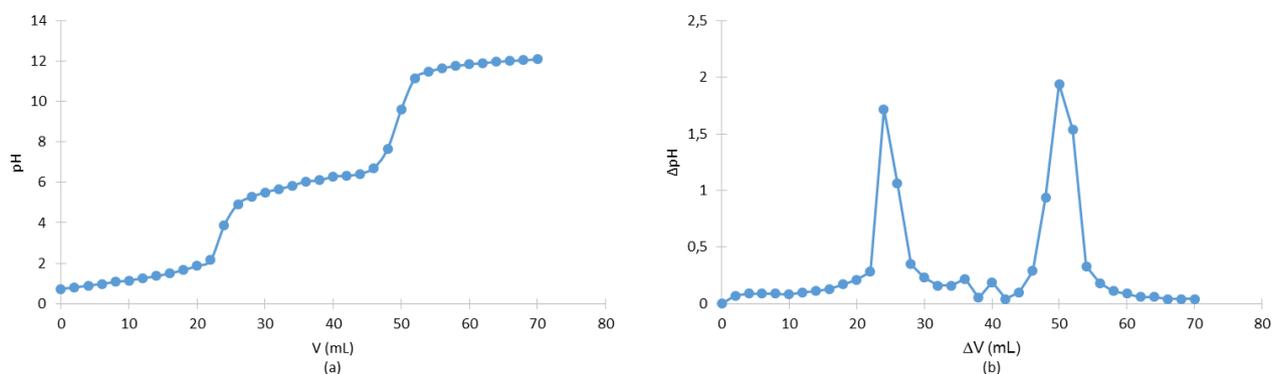


Figura 1. (a) Titulación potenciométrica de Qs con la adición de una solución de NaOH 0,10 M. (b) Derivada primera de la curva de titulación mostrada en (a).

3.2. Caracterización de las mezclas de reacción

En la Figura 2 se observa variación del pH para las diferentes concentraciones de GA en 1%p/p de Qs.

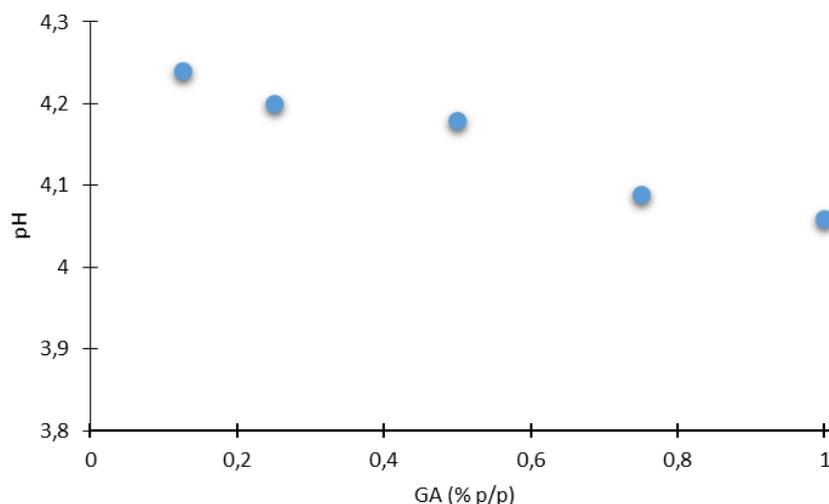


Figura 2. Variación del pH en función del contenido de GA

Como era de esperar, a medida que el contenido de GA incrementa en la mezcla de reacción el pH disminuye, puesto que la concentración de ácido es mayor. Se destaca que con

una concentración al 1% de GA, el pH permanece aproximadamente igual al pH original del solvente que corresponde al buffer de ácido acético/ acetato.

3.3. Propiedades de las películas

Las películas obtenidas presentan una buena apariencia, teniendo en cuenta su homogeneidad, transparencia y brillo, como se puede observar en la Figura 3.

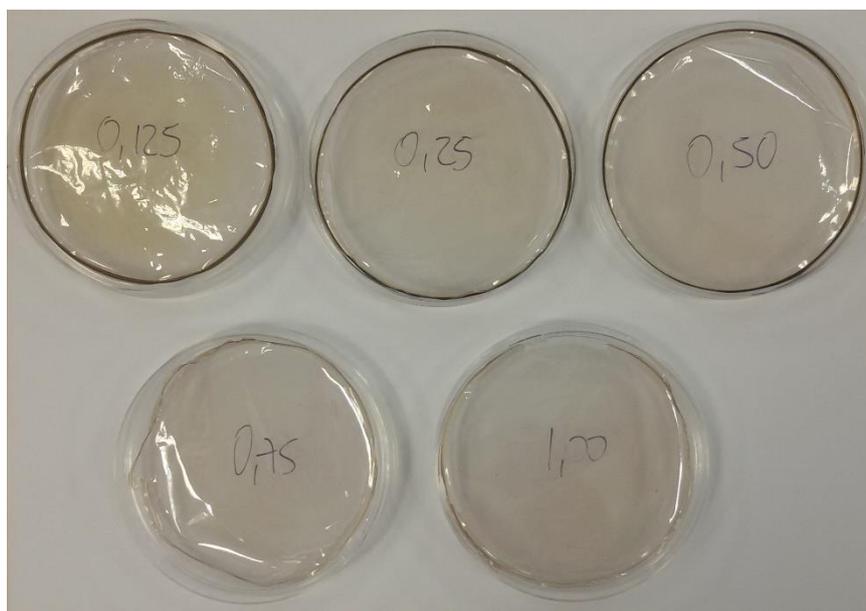


Figura 3. Películas de 1% p/p de Qs con diferentes concentraciones de GA (0,125; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00) % p/p.

Para determinar el espesor promedio de cada película se realizaron 10 mediciones aleatorias sobre la superficie de cada una de ellas y los resultados se muestran en la Tabla 2. Esta exhibe que cuando una menor concentración de GA es usada, se obtiene una película con un valor del espesor promedio menor. Este comportamiento se debe al hecho de que la masa seca resultante de la película disminuye en las primeras tres películas mencionadas junto a la masa de GA incorporada. Posteriormente se observa un incremento del espesor en las dos últimas, lo cual muy probablemente se debe a la existencia de una conformación más expandida del ovillo de Qs frente a una menor fuerza iónica aportada por GA. Estos resultados permiten inferir la existencia de películas con distintas porosidades, las cuales son de interés a la hora de analizar la permeabilidad de la película para diferentes gases.

Tabla 2. Espesor de películas sintetizadas en base a Qs 1% p/p

% p/p GA	Espesores (μm)										Promedio
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1,00	32	33	34	33,5	34,5	29,5	34,5	28	27,5	34	$32,1 \pm 2,7$
0,75	32,5	24,5	27	23,5	31	25	32,5	27,5	28	29	$28,1 \pm 3,2$
0,50	22	23	15	15	16	20	24	22	16	17,5	$19,1 \pm 3,5$
0,25	17	19	18,5	21	21	22	17,5	19	20	17	$19,2 \pm 1,8$
0,125	23	21	24	20	17	20	15	23	21	25	$20,9 \pm 3,1$

3.4. Análisis reométrico

Las mezclas de reacción se caracterizaron mediante ensayos reológicos rotacionales a 20°C , utilizando una geometría "CP50" con una separación de 0,5 mm.

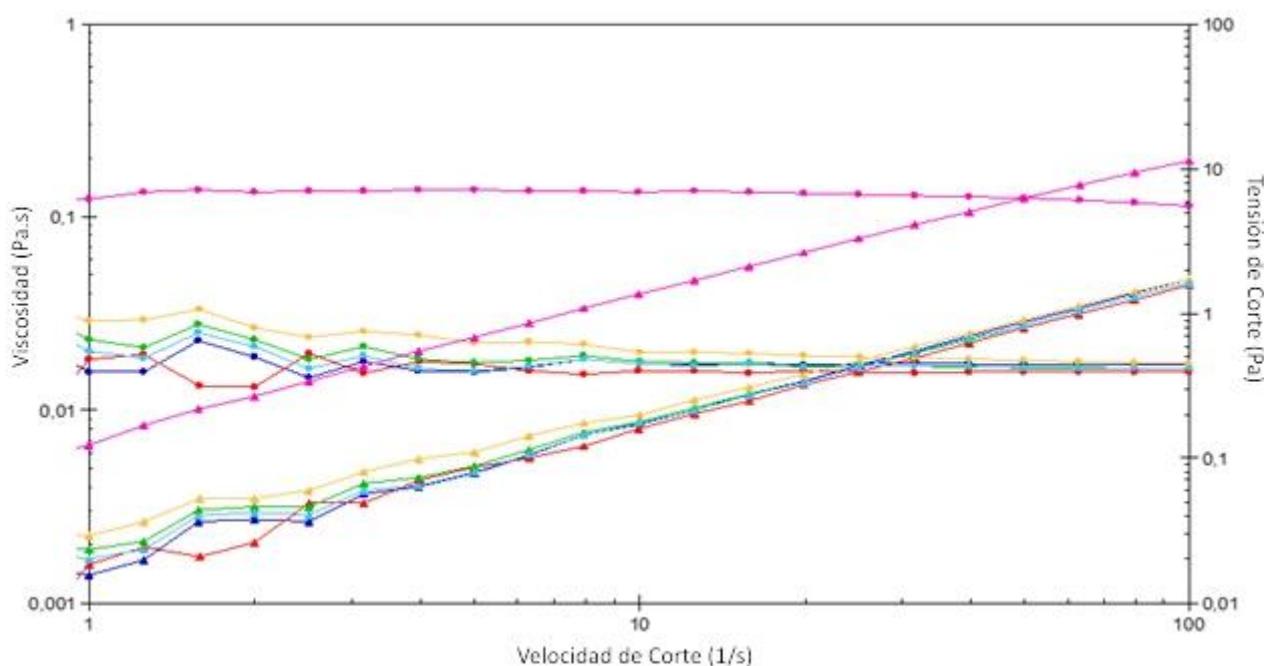


Figura 4. Curvas de flujo de las mezclas de reacción acuosas. \blacktriangle Tensión de Corte y \bullet Viscosidad. Las curvas corresponden a solución de Qs 1% p/p pura (rosa) y las modificadas con GA: 0,125% p/p (azul), 0,25% p/p (roja), 0,50% p/p (verde), 0,75% p/p (amarillo) y 1% p/p (celeste).

La Figura 4 muestra las curvas de flujo de la solución de Qs al 1% p/p sin agregado de GA, y de las diferentes mezclas de reacción planteadas anteriormente. A partir del ensayo reológico de las mezclas de reacción precursoras de las películas, se observó que éstas presentan un comportamiento visco-elástico ideal (Fluido Newtoniano) en el rango 1-100 Hz. Por otro lado, queda demostrado el cambio de la conformación de Qs inicial cuando interacciona

electrostáticamente con GA, lo cual se manifiesta con la reducción de viscosidad (η) y tensión de corte (τ) frente a la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$). Aquí claramente la presencia de GA reduce el tamaño promedio de los ovillos de Qs, lo cual seguramente afecta a la porosidad de la película formada.

3.5. Espectrofotetría UV Visible

Se realizó una caracterización mediante UV-Visible de la mezcla de reacción al 1% p/p Qs - 1% p/p GA, de la película conformada al 1% p/p Qs - 1% p/p GA, y de una solución 0,50 M de GA a partir del cual se obtuvieron las respectivas curvas espectrales. La Figura 5 exhibe la existencia de un hombro en el rango de longitud de onda entre los 330 y 400 nm, el cual viene dado por la presencia de GA en las muestras, sin encontrar diferencias importantes entre la mezcla de reacción y la película formada.

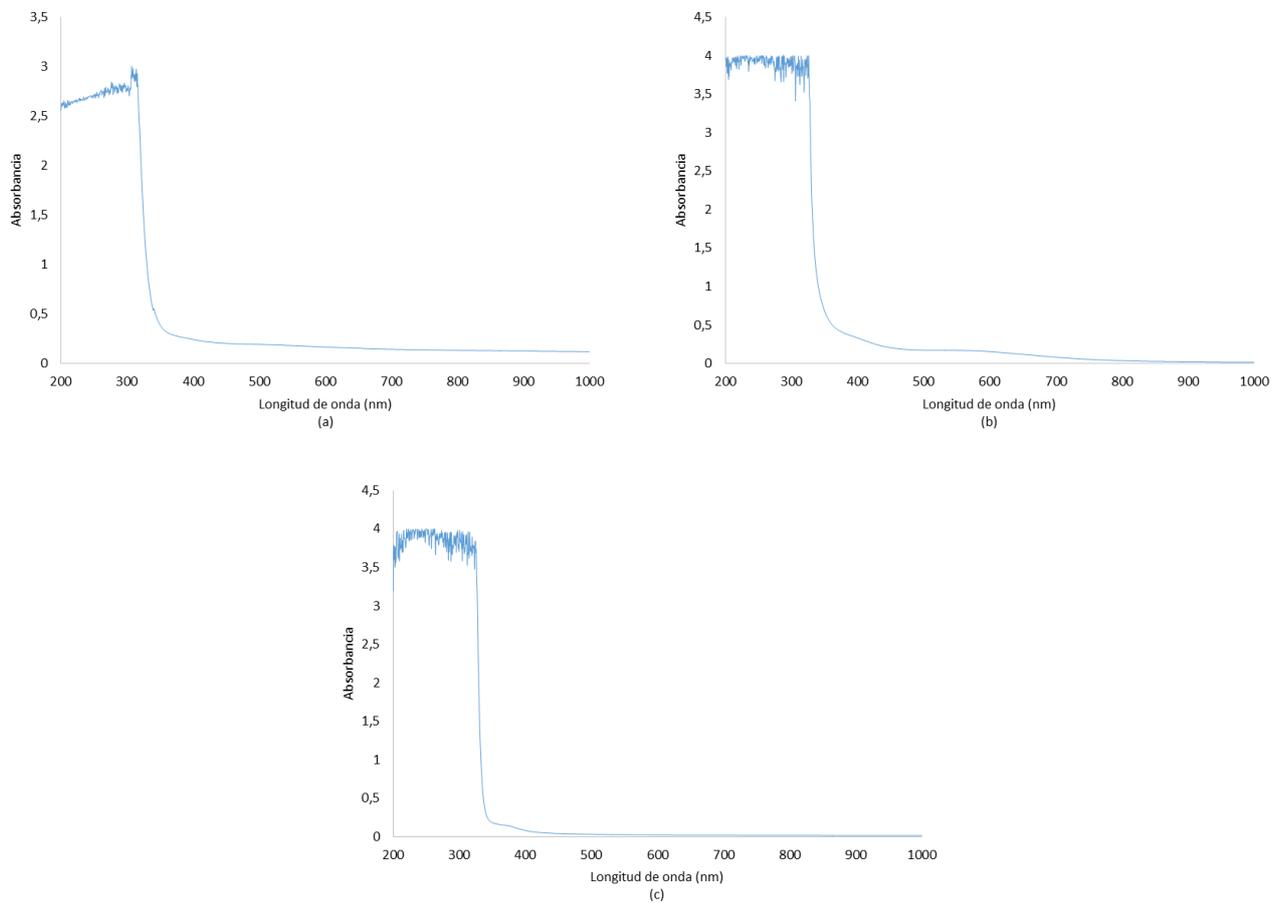


Figura 5. Curvas espectrales de la mezcla de reacción Qs 1% p/p – GA 1% p/p (a), de la película Qs 1% p/p – GA 1% p/p (b) y de la solución GA 0,50 M (c)

3.6. FTIR

La Figura 6 muestra las curvas espectrales de FTIR correspondientes a las películas de Qs modificadas con diferentes concentraciones de GA (1; 0,75 y 0,50 % p/p). Las mismas presentan una banda característica ancha e intensa entre 3600 y 2000 cm^{-1} atribuida a la tensión O-H asociada al grupo carboxilo tanto de GA como de AA. Además, cercano a 1725 cm^{-1} se visualiza la banda asignada a la tensión C=O correspondiente a los grupos carboxilos de ambos ácidos, mientras que a 1613 cm^{-1} se observa la señal de la tensión C=C correspondiente al anillo aromático de GA. Finalmente a 1530 cm^{-1} se encuentra la banda perteneciente a la tensión N-H correspondiente al grupo amino de la unidad repetitiva de quitosano.

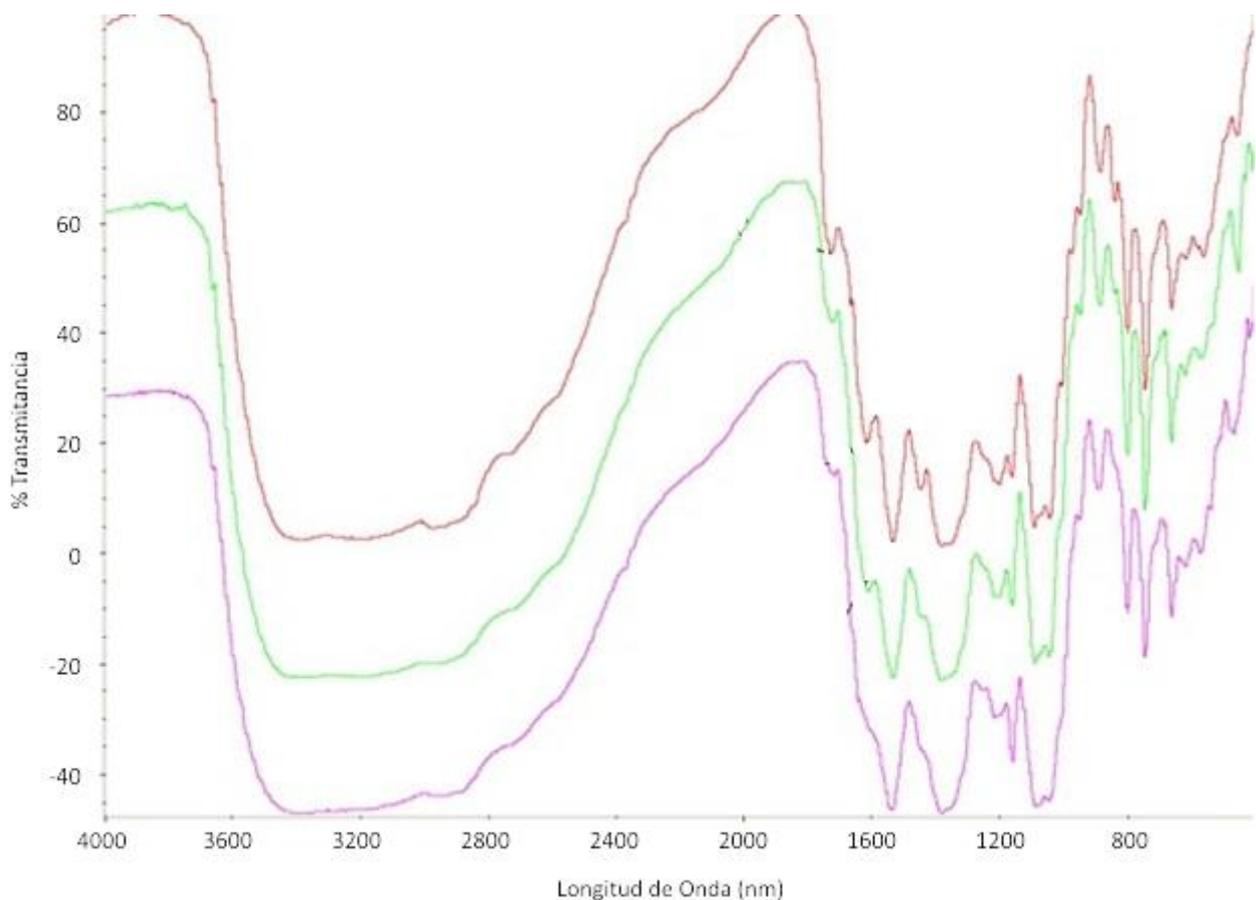


Figura 6. Espectros de FTIR correspondientes a las películas de Qs-GA con un 1% (rojo), 0,75% (verde) y 0,50% p/p de GA (rosado).

A partir de la comparación de las señales de las curvas espectrales para las respectivas muestras, se puede observar que tanto la señal de 1725 y 1613 cm^{-1} incrementan su valor respecto de aquel observado para 1530 cm^{-1} cuando el contenido de GA incrementa, lo cual corrobora el hecho de que la intensidad de las dos primeras señales está relacionado al contenido de GA como se había señalado ut supra. Estos resultados coinciden con los determinados por Sun et al. (2014)

3.7 Ensayo de actividad antioxidante de las mezclas de reacción

El ensayo del grado de inhibición del radical DPPH realizado sobre las mezclas de reacción, permite determinar la composición óptima de la mezcla precursora que dará origen a la película con el potencial más alto de actividad protectora antioxidante.

La Figura 7 muestra que todas las mezclas de reacción presentan un grado de inhibición del radical DPPH superior al 90%, alcanzando un valor máximo cuando la mezcla de reacción contiene un 0,5 % p/p. Este comportamiento estaría relacionado a la disminución del contenido de GA libre en solución debido a su adsorción a las cadenas de Qs cuando su contenido incrementa.

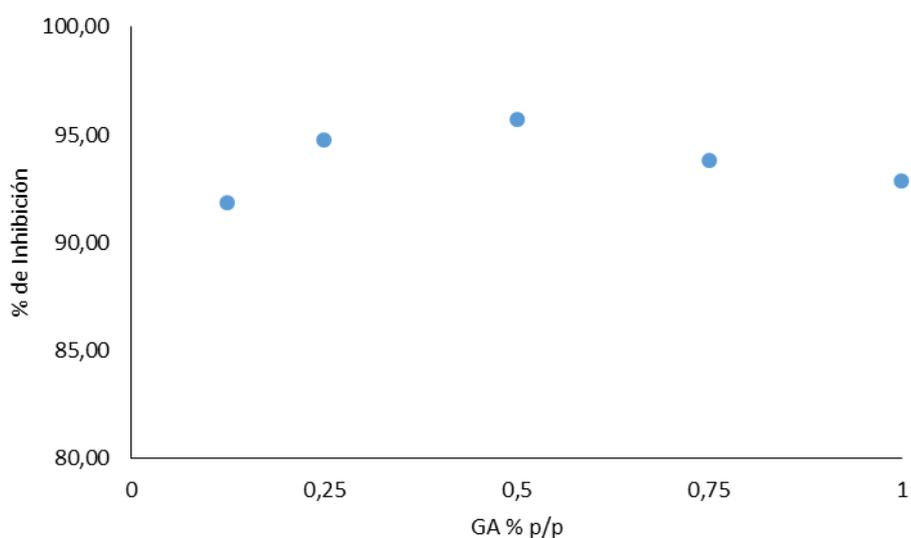


Figura 7. Ensayo de DPPH para las diferentes concentraciones de GA en mezclas de reacción con 1% p/p de Qs.

4. Conclusiones

Los resultados sugieren que una variación en la concentración de GA en la mezcla de reacción conduce a un cambio en la conformación de las cadenas de Qs, lo cual tuvo un efecto directo sobre su actividad antioxidante, siendo la película con un contenido de 1 % p/p Qs y 0,50 p/p de GA el más activo. En este sentido, el contenido de GA en esta película presentó el menor espesor, lo cual seguramente conducirá a una variación de la porosidad y propiedades mecánicas del producto final. Hasta el momento los parámetros estudiados han resultado prometedores para alcanzar películas con propiedades deseables para una futura aplicación como material para envoltorio de alimentos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, SeCyT Universidad Nacional de Córdoba, y Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por la ayuda económica recibida.

Referencias

- Apak, R., Gorinstein, S., Böhm, V., Schaich, K. M., Özyürek, M., & Güçlü, K. (2013). Methods of measurement and evaluation of natural antioxidant capacity/activity (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry: International Union of Pure and Applied Chemistry Journal*, *85*(5), 957–998. <http://doi.org/10.1351/PAC-REP-12-07-15>
- Aruoma, O. I., Murcia, A., Butler, J., & Halliwell, B. (1993). Evaluation of the antioxidant and prooxidant actions of gallic acid and its derivatives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *41*, 1880–1885. <http://doi.org/10.1021/jf00035a014>
- Chanwitheesuk, A., Teerawutgulrag, A., Kilburn, J. D., & Rakariyatham, N. (2007). Antimicrobial gallic acid from *Caesalpinia mimosoides* Lamk. *Food Chemistry*, *100*, 1044–1048. <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.11.008>
- Dima, J. B., Sequeiros, C., & Zaritzky, N. E. (2015). Hexavalent chromium removal in contaminated water using reticulated chitosan micro/nanoparticles from seafood processing wastes. *Chemosphere*, *141*, 100–111. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.030>
- Pillai, C. K. S., Paul, W., & Sharma, C. P. (2009). Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science*, *34*(7), 641–678. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.001>
- Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, *31*(7), 603–632. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
- Xie, M., Hu, B., Wang, Y., & Zeng, X. (2014). Grafting of Gallic Acid onto Chitosan Enhances Antioxidant Activities and Alters Rheological Properties of the Copolymer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *62*, 9128–9136. <http://doi.org/10.1021/jf503207s>