

Obtención de micro y nanopartículas de almidón como soporte del antimicrobiano sorbato de potasio

Zalduendo MM. (1,3), Alzate, PC. (1,2), Gerschenson L. (1,4), Flores, SK. (1,4)

(1)Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina.

(2)Becario del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET.

(3)Becario estímulo de la Universidad de Buenos Aires.

(4)Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET.

palzaticoc@gmail.com

Introducción

Los avances en el uso del almidón en nanotecnología y su aplicación en la preservación de alimentos, han incluido el desarrollo de nuevos materiales de empaquetamiento activo, estabilizantes de emulsiones, encapsulación de sabores y aromas, entre otros (Robinson y Morrison, 2010; Yusoff y Murray, 2011). Los almidones presentan como ventaja su bajo costo, ausencia de toxicidad, ser renovables y biodegradables. Se cuenta con escasa información acerca de la posibilidad de incorporar sustancias antimicrobianas a micro-nanopartículas amiláceas, a fin de lograr una mejor estabilización y retención de dichos agentes en la matriz del alimento.

El objetivo del presente trabajo fue obtener micro y nano-estructuras a partir de almidón de mandioca nativo, entrecruzado y/o acetilado, mediante los métodos de diálisis y de precipitación en etanol, y evaluar su capacidad para funcionar como material soporte del antimicrobiano sorbato de potasio (KS).

Materiales y métodos

-Almidones modificados: La acetilación se realizó suspendiendo almidón nativo de mandioca (AN) en anhídrido acético, en presencia de yodo (catalizador) y aplicando radiaciones de microondas (Biswas y col., 2008). El entrecruzamiento del AN o acetilado (AA) se realizó utilizando trimetafostafo de sodio (STMP, 1%p/p), en medio básico y a 50°C; o bien, ácido cítrico (AC, 33%p/p) en medio etanólico a 120°C. Se determinaron el grado de sustitución de grupos acetilos (GSA) mediante saponificación y titulación ácido/base; y de fosfatos (GSP), a partir del contenido de P tota (ICP-AES).

-Método de diálisis (Simi y Abraham, 2007): se disolvieron los distintos sistemas a 25°C en dimetilsulfóxido conteniendo KS y se dializaron contra agua ultrapura durante 48 hs. El precipitado obtenido se diluyó apropiadamente, filtró (poro 0,45 µm) y se caracterizó en medio acuoso.

-Método de precipitación en etanol (Ma y col., 2008): se gelatinizó AN o modificado (90-100°C) por una hora con agitación. Se agregó KS y se homogeneizó a 21500 rpm por 2 minutos. Se precipitó el almidón vaporizando la solución en etanol conteniendo 0,1% de etilcelulosa (estabilizante) con vigorosa agitación. El precipitado se caracterizó en medio etanólico.

-Caracterización de las micro-nanopartículas: tamaño de partícula y el potencial Z mediante difracción láser (estática o dinámica), espectro infrarrojo (drift-FTIR de las muestras deshidratadas). El contenido de KS de las partículas se estableció por colorimetría (AOAC, 1990).

Resultados y discusión

El GSP de los AN y AA entrecruzados con STMP fue de 1,09±0,02 y 1,51±0,02 respectivamente, mientras que el GSA del AA y del AA entrecruzado con STMP fue de 0,06±0,01 y 0,71±0,03 respectivamente.

En la **Tabla 1** se resumen los resultados obtenidos para cada técnica.

Tabla 1: Tamaño de partícula (d), diámetro de Sauter (D[3,2]), potencial Z (p-Z) y contenido de KS de las micro y nano-partículas obtenidas.

Partícula	Método				
	Diálisis			Precipitación en etanol	
	d* (nm)	p-Z (mV)	KS (ppm)	D[3,2] (μm)	KS (ppm)
Nativo	32±3 ^a	-12±2 ^c	1427±117 ^e	53±8	2010±365 ^f
Nativo entrecruzado con STMP	22±2 (80%)	-6±2 ^d	<LD	NR	NR
	187±5 ^b (20%)				
Nativo entrecruzado con AC	197±6 ^b	-12±3 ^c	<LD	70±8	1570±52
Acetilado	29±4 ^a (95%)	-5±2 ^d (90%)	1416±105 ^e	21±3	2128±350 ^f
		-27±1 (6%)			
Acetilado entrecruzado con STMP	21±2	-17±2	<LD	NR	NR

*: Índice de polidispersión: 0,20-0,35.

NR: No realizado, LD: Límite de detección, D[3,2]: Diámetro de Sauter (Diámetro de una esfera que tiene igual relación volumen/superficie que la partícula de interés). Los valores entre paréntesis indican la proporción en volumen del tamaño de partícula indicado.

Igual letra en la misma columna, indica ausencia de diferencias significativas (p>0,05).

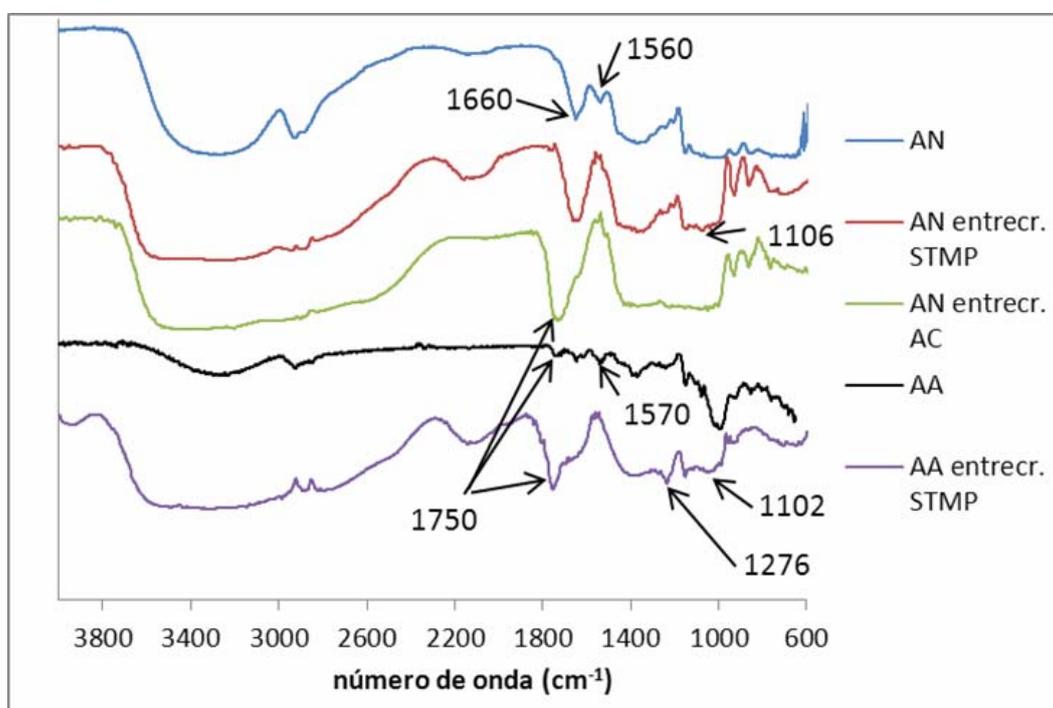
En el caso de la técnica de diálisis, la fracción nanométrica de los sistemas resultó, en general monomodal. El tamaño de partícula fue menor para las muestras de AN, mientras que los tratamientos de entrecruzamiento tendieron a generar partículas de mayor tamaño (≈192nm). Esta tendencia no se observó en los AA, posiblemente debido a las condiciones utilizadas para su obtención (pH ácido, alta temperatura), las cuales podrían erosionar los gránulos generando fracciones más pequeñas. El p-Z indicó que todas las partículas poseen carga negativa. El contenido de KS fue mayor en el caso del AN y AC frente a los almidones entrecruzados, evidenciando una interferencia en la interacción del antimicrobiano con el almidón.

En cuanto a la técnica de precipitación en etanol, los diámetros de Sauter revelaron un menor tamaño de partícula para el AA indicando una menor tendencia a la agregación en medio alcohólico debido, en parte, a la presencia de grupos acetilos en las cadenas

de almidón. El contenido de KS fue mayor en las muestras AN y AA, y éstas a su vez, soportaron, en promedio, un 45% más ($p < 0.05$) de KS que las correspondientes obtenidas por diálisis.

En la **Figura 2** se muestran los espectros FTIR de sistemas seleccionados. Principalmente, en los AA o AN entrecruzado con AC, se observa una banda a $\approx 1750 \text{ cm}^{-1}$ típica del estiramiento del C=O del grupo éster acetato. La banda a 1660 cm^{-1} es característica de la presencia de moléculas de agua fuertemente asociadas a los grupos -O-H del almidón. A $1106\text{-}1102 \text{ cm}^{-1}$ pueden observarse las bandas del estiramiento P=O y P-O de las muestras entrecruzadas con STPM. En las muestras donde fue posible incorporar el antimicrobiano (AN y AA), aparece a 1540 cm^{-1} la señal del estiramiento asimétrico del carboxilo del KS. Las correspondientes muestras obtenidas por precipitación en etanol, mostraron un espectro similar.

Figura 2: Espectros FTIR de los almidones obtenidos por las técnicas de diálisis



Conclusiones

La aplicación de las técnicas de diálisis y precipitación en etanol permitieron obtener partículas de AN y AA con tamaño nano y micrométrico capaces de soportar KS en su estructura. El tratamiento de entrecruzamiento interfirió en la captación del antimicrobiano, en las condiciones aplicadas en este trabajo. Los materiales desarrollados presentan potencial aplicación para innovaciones tecnológicas y funcionales, útiles en lograr la extensión de la vida útil de los alimentos.

Referencias

- Biswas, A., Shogren, R.L., Selling, G., Salch, J., Willett, J.L., Buchanan, C.M. (2008). Carbohydrate Polymers, 74, 137–141.
- Ma, X., Jian R., Chang P, Yu J. (2008). Biomacromolecules, 9, 3314–3320.
- Simi, C., Abraham, T. (2007). Bioprocess and Biosystems Engineering, 30, 173-180.
- Robinson D., Morrison M. (2010). Disponible en: www.observatorynano.eu
- Yusoff A., Murray, B.S. (2011). Food Hydrocolloids, 25, 42-55.