

ESTUDIO DEL ENVEJECIMIENTO DE PELICULAS ACTIVAS BASADAS EN GELATINA DE PESCADO Y CARVACROL

Laura. Neira, Josefa Martucci, Roxana Ruseckaite

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Ecomateriales, Av. J.B. Justo 4302, 7600, Mar del Plata, Argentina.

*e-mail: roxana@fi.mdp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

La gelatina es una proteína de origen animal que se obtiene de la desnaturalización del colágeno del tejido conectivo de mamíferos y peces. La gelatina se ha utilizado intensamente en el desarrollo de películas para el envasado activo de alimentos debido a su naturaleza renovable y calificación de GRAS (FDA), su capacidad formadora de películas, su procesabilidad, su excelente barrera a los gases y aromas y sus adecuadas propiedades mecánicas a humedades relativas bajas o intermedias¹. Desde el punto de vista tecnológico, el uso de las películas de gelatina como reemplazo de las derivadas de polímeros sintéticos dependerá fuertemente de asegurar la invariabilidad de sus propiedades funcionales con el tiempo ya que las películas proteicas, en estado vítreo, sufren de envejecimiento químico y físico². El envejecimiento químico está asociado a reacciones químicas que pueden tener lugar con el tiempo, como la formación de agregados, enlaces disulfuro, etc^{2,3}. Los cambios físicos se asocian con la evolución desde un estado vítreo de no equilibrio hacia el de equilibrio acompañado por reordenamientos moleculares^{2,3,5} que pueden provocar la migración de plastificante, antioxidante u otros aditivos, lo que impactará en la estabilidad de las propiedades finales de las películas a largo término. En el presente trabajo se propone estudiar el efecto del tiempo de almacenamiento sobre las propiedades funcionales de películas activas de gelatina de pescado aditivadas con carvacrol.

1. MATERIALES

Gelatina de pescado comercial Rousselot, Argentina (FG) bloom 208 y punto isoionico 5,6. Glicerol (Gly, 99.5%) DEM, Argentina, carvacrol ($\geq 98\%$) Sigma Aldrich, Argentina 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH), metanol, solución buffer pH 7.00 ± 0.02 , ferricianuro de potasio P.A ($\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$) (1% p/v), ácido tricloro acético (10%p/v), cloruro férrico (0.1%p/v) P.A, cloruro de calcio P.A.

2. EXPERIMENTAL

Las películas se prepararon por *casting* con una solución acuosa al 10%p/v de gelatina y 20%p/p glicerol (en base seca de gelatina) (300 rpm a 36°C por 15 minutos) de acuerdo con trabajos previos^{1,3}. Las películas se denominaron control (sin carvacrol, FG-0CARV) y activa (FG-6000CARV). Las mismas se acondicionaron en una cámara ambiental a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ y $65 \pm 2\%$ humedad relativa (HR) para el estudio de envejecimiento.

Se evaluaron las siguientes propiedades en el tiempo: absorción de humedad a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ y $65 \pm 2\%$ HR; permeabilidad al vapor de agua (WVP, ASTM E96-95), espesor, propiedades mecánicas en tracción (ASTM D638-94b) y actividad antioxidante (poder reductor de hierro (FRAP) y la capacidad para desactivar radicales (RAS))⁴. Se analizaron los datos con ANOVA. Las diferencias entre pares de medias se evaluaron con la prueba de Tukey ($p \leq 0.05$).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las películas perdieron masa con el tiempo de almacenamiento (Fig.1) lo que permite inferir que los componentes con mayor movilidad molecular han difundido y abandonado la matriz proteica. La adición de carvacrol no indujo variaciones en los valores de contenido de humedad, y ambas películas se comportaron de manera análoga respecto de este parámetro con el tiempo (Fig. 1). El contenido de humedad se redujo durante la primera semana para ambas formulaciones, este comportamiento se asoció a la pérdida de plastificante y humedad en ambas películas y de carvacrol en las activas. Durante la segunda semana las películas reabsorbieron humedad en concordancia con la menor concentración de carvacrol (hidrófobo) en la matriz o a la exposición de grupos polares debido a reordenamiento molecular inducidos por el envejecimiento. Resultados similares han sido informados por otros autores para películas proteicas obtenidas por casting^{2,3,5} y han sido adjudicados a la pérdida del plastificante hidrofílico y la concomitante pérdida de humedad.

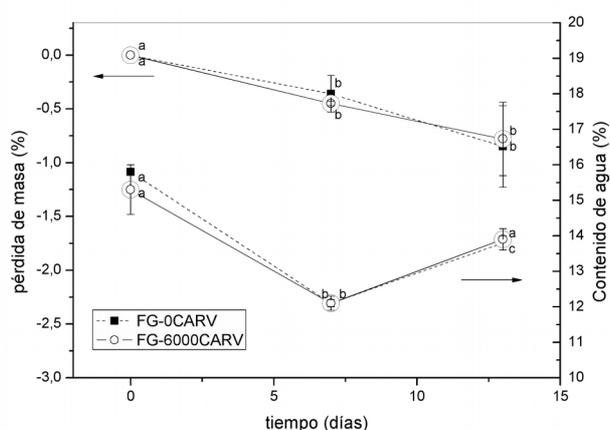


Figura 1. Pérdida de masa y contenido de humedad de las películas durante el almacenamiento

Los valores de la TS se incrementaron significativamente en proporción con la pérdida de plastificante y humedad: de $6,95 \pm 0,7$ a $9,6 \pm 0,8$ MPa y de $10,5 \pm 1,8$ a $7,1 \pm 2,1$ MPa para FG-0CARV y FG-6000CARV, respectivamente, en concordancia con lo observado para otros sistemas proteicos^{2,3}. Por su parte la elongación mostró un comportamiento aparentemente anómalo ya que se incrementó 62% en ambas formulaciones (Tabla 1) debido al efecto plastificante del agua absorbida a tiempos largos. Se pudo observar una mejora en WVP con la adición de carvacrol (Tabla 1). Con el tiempo la capacidad de permear vapor de agua se redujo significativamente en ambas películas: de $8,82 \pm 0,71$ a $2,30 \pm 0,47$ para FG-0CARV y de $4,76 \pm 0,12$ a $1,61 \pm 0,44$ g/Pahcm para FG-6000CARV (Tabla 1). La mayor resistencia al pasaje de vapor de agua puede asociarse a una densificación de la matriz proteica por reordenamientos moleculares con el tiempo como se ha sugerido en la literatura^{3,5}.

Película	Tiempo (días)	Espesor (mm)	EB (%)	TS (Mpa)	WVP *10 ⁻⁹ (g/Pahcm)
FG-0CARV	0	0,22±0,04a	165,1±58,4 a	6,95±0,7a	8,82±0,71a
	7	0,22±0,02a	105,2±12,7 a	15,1±2,1b	3,38±0,84bc
	13	0,20±0,01a	238,5±37,7 b	8,9±0,7c	3,84±0,48b
	19	0,21±0,02a	269,6±30,1 b	9,6±0,8c	2,30±0,47c

FG-6000CARV	0	0,30±0,00a	139,4±43,1 a	10,5±1,8a	4,76±0,12a
	7	0,33±0,04a	126,7±40,3 a	11,5±4,2a	2,52±0,50bc
	13	0,31±0,03a	164,4±31,3 a	7,9±0,9a	2,45±0,23c
	19	0,31±0,02a	223,8±47,6 b	7,1±2,1a	1,61±0,44c

Tabla 1. Espesor, propiedades mecánicas en tracción y WVP durante el almacenamiento.

La actividad antioxidante de FG-6000CARV cayó con el tiempo mientras que FG-0CARV permaneció constante cercana a cero (Figura 2). Los valores de RSA se redujeron de 56,2±1,0 a 1,3±1,0 %, mientras que la capacidad de reducir al ion férrico cayó de 350,67±40,18 a 87.33±17,21 ppm AAE/g de película. Es resultado evidencia en forma indirecta la pérdida de carvacrol en el tiempo⁴.

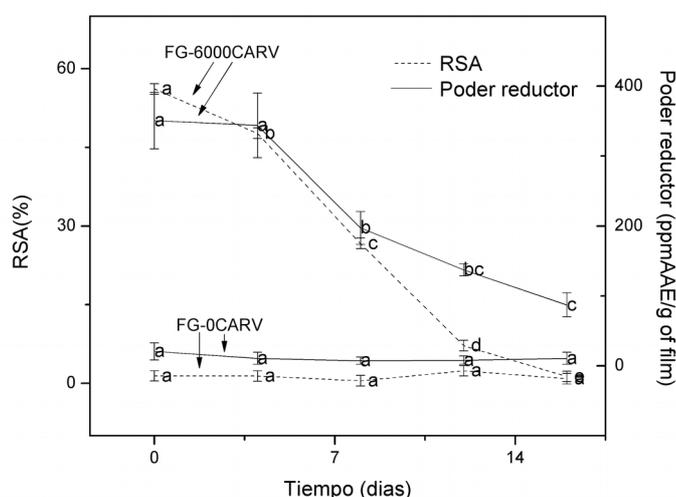


Figura 2. Actividad antioxidante de FG-0CARV y FG-6000CARV durante el envejecimiento.

3. CONCLUSIONES

La evolución de las propiedades funcionales de las películas de gelatina de pescado limita su aplicación tecnológica. El uso de plastificantes internos y antioxidantes primarios podría paliar este inconveniente y se encuentra bajo estudio.

REFERENCIAS

1. Martucci JF, Gende LB, Neira LM, Porrini MP, Ruseckaite RA. "Characterization of active gelatin-based films incorporated with Oregano and Lavender essential oils: Physical, antioxidant and antibacterial properties". Enviado a: *LWT-Food Science and Technology*
2. Anker M, Stading M, Hermansson A-M. "Aging of Whey Protein Films and the Effect on Mechanical and Barrier Properties". *J. Agric. Food Chem.* 49 (2001) 989-995.
3. Ciannamea EM, Stefani PM, Ruseckaite RA. "Storage-induced changes in functional properties of glycerol plasticized - soybean protein concentrate films produced by casting" Enviado a: *Food Hydrocolloids*
4. Wu J, Chen S, Ge S, Miao J, Li J, Zhang Q. "Preparation, properties and antioxidant activity of an active film from silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) skin gelatin incorporated with green tea extract". *Food Hydrocolloid.* 32 (2013) 42-51.
5. Tongnuanchan P, Benjakul S, Prodpran T, Songtipya P. "Properties and stability of protein-based films from Red Tilapia (*Oreochromis niloticus*) protein isolate incorporated with antioxidant during storage". *Food Bioprocess Technol.* 6 (2013) 1113-1126.