



Nanomechanical properties in edible films of banana starch - gellan gum

Propiedades nanomecánicas en películas comestibles de almidón de plátano-goma gelana

Lucero Soto-Ochoa, Jorge Yáñez-Fernández.*

Instituto Politécnico Nacional, Laboratorio de Biotecnología Alimentaria, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, – Av. Acueducto S/N Col. Barrio La Laguna Ticomán, Ciudad de México, CP 07340, México – Teléfono +52 55 572960 00 ext. 56477.

*jyanezfe.ipn@gmail.com

<https://doi.org/10.29267/mxjb.2016.1.2.67>

ABSTRACT

The use of new materials for produce edible films has grown in recent years but, these new materials must have good barrier properties and acceptable mechanical characteristics (flexible and stretchable structure) for an easy application. In food packaging materials, mechanical and barrier properties are the main criteria for selection them. Therefore, the target was to study the effects of composition on hardness properties and elastic modulus using nanoindentation atomic force microscopy. Three-factor Box-Behnken design at three levels was employed to evaluate the effect of gellan gum-banana starch (0.25-0.75%) and glycerol (1- 3%) concentration on mechanical properties. Edible films exhibited roughness values between 35.2 and 110.8 nm and hardness values between 0.8979 and 3.0777 MPa. Elastic modulus was 0.0473 to 0.2687 GPa, these values allow suggest that have soft, flexible edible films from blends of rubber banana starch and gellan gum. Hardness and elastic module properties of edible films of banana starch-gellan gum were influenced by the glycerol concentration; this concentration was inversely proportional to the hardness and elastic module. The lowest roughness values were obtained with 0.5% gellan gum, 0.5% starch and 2% glycerol.

Keywords: Gellan, Banana Starch, Elastic Module, Hardness and Rugosity.

RESUMEN

El uso de nuevos materiales para generar películas comestible ha crecido en los últimos años, pero estos nuevos materiales deben tener buenas propiedades de barrera y aceptables características mecánicas (flexibles y una estructura elástica) para facilitar su aplicación. En la industria de empaques para alimentos las propiedades de barrera y mecánicas son los principales criterios de selección de estos. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue

estudiar los efectos de la composición sobre las propiedades de dureza y módulo elástico utilizando nanoindentación y microscopía de fuerza atómica. Un diseño experimental Box-Behnken de tres factores en tres niveles fue empleado para evaluar el efecto de almidón de plátano- goma gelana (0.25 - 0.75%) y concentración de glicerol (1- 3%) en las propiedades mecánicas. Los valores de rugosidad fueron de entre 35.18 y 120.8 nm y se encontró una dureza entre 0.8979 y 3.0777 MPa. El módulo elástico fue 0.0473 a 0.2687 GPa, estos valores sugieren la formación de películas comestibles suaves y flexibles a partir de mezclas de almidón de plátano y goma gelana. Las propiedades de dureza y el módulo elástico de las películas comestibles de almidón de plátano- goma gelana fueron influidas por la concentración de glicerol; esta concentración fue inversamente proporcional a la dureza y el módulo elástico y los valores de rugosidad más bajos se obtuvieron con 0,5% de goma gelana, 0,5% de almidón y 2% de glicerol.

Palabras claves: Dureza, Modulo Elástico y Rugosidad.

1. INTRODUCCIÓN

Las películas comestibles son capas delgadas de un material comestible (proteína, polisacárido y/o lípido), que son aplicadas en la superficie de un alimento en adición o remplazo de la corteza natural, y que se comporta principalmente como barreras que reducen la difusión de gases (O₂, CO₂) y vapor de agua, permitiendo extender la vida útil del alimento (Carrasco *et al.*, 2002). Generalmente, su espesor es menor que 0,3 mm. (Embucado Milda, 2009). Los materiales que se han usado para elaborar recubrimientos comestibles y películas comestibles, por lo general, caen en las categorías de polisacáridos, proteínas, lípidos y mezclas de estos (Guevara-Arauz, 2009).

Los materiales a base de proteínas pueden ser utilizados como materia prima en la elaboración de películas comestibles, ya que le confieren al polímero amplias propiedades debido a al potencial que tienen para formar enlaces intermoleculares (Boutoom, 2009). Para la elaboración de películas comestibles también se utilizan ceras, lípidos, triglicéridos y resinas. Dentro de las ventajas que ofrecen estos materiales, es que forman una buena barrera a la pérdida de humedad (Pérez-Gago & Krochta, 2001), también ofrecen una mejora superficial en cuanto al brillo. Estas películas pueden retardar la maduración e incrementar la vida de anaquel del producto, sin crear condiciones anaerobias severas que afecten la calidad sensorial del producto (Baldwin *et al.*, 2010). Entre los polisacáridos más utilizados son el quitosano (Arzate-Vázquez & Chanona-Pérez, 2011), alginatos (Xiao *et al.*, 2011), celulosa (Georgea, 2011), carrageninas (Paula, *et al.*, 2015), *Aloe vera* (Khoshgozaran-Abras *et al.*, 2012) y almidón (Santacruz, 2015). El emplear mezclas entre biopolímeros para la elaboración de películas y recubrimientos comestibles tiene como finalidad, disminuir las deficiencias propias de cada elemento y mejorar las propiedades y características del material resultante (Tharanathan, 2003).

Entre las propiedades que se desean mejorar con el uso de mezclas entre biopolímeros, son las propiedades mecánicas. Las propiedades mecánicas de películas comestibles dependen principalmente del componente utilizado y de su cohesión estructural, según Guilbert *et al.* 1996, la cohesión es el resultado de que una película tenga la habilidad de formar enlaces moleculares fuertes entre cadenas poliméricas.

Las interacciones entre polisacáridos y el efecto mecánico han sido estudiados en algunas películas comestibles, sin embargo entre almidón de plátano y goma gelana no se han presentado estudios al respecto, por lo que el presente estudio pretende aportar información para el aprovechamiento de estos dos biopolímeros.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Reactivos

Para la elaboración de las películas comestibles se utilizó almidón nativo de plátano macho (*Musa balbisiana*), Gelana grado reactivo (CP Kelco, USA.) y como agente plastificante Glicerol grado reactivo (High purity, USA.).

2.2. Formación de Películas comestibles mediante el método de Casting

Para la preparación de las dispersiones se empleó un diseño de experimentos de superficie de respuesta tipo Box-Behnken, con 17 corridas experimentales y un modelo cuadrático (Tabla 1), empleando el software Design-Expert V7.0. Cada dispersión fue preparada de acuerdo al método propuesto por Mali *et. al.*, (2002) modificado, el cual consistió en utilizar una concentración de almidón (p/p) en base seca y una concentración de glicerol (p/p). Se adicionó el almidón en 100 mL de agua destilada a 70 °C en agitación constante, después de 10 minutos se agregó la goma gelana hasta alcanzar una temperatura de 90 ± 2 °C y posteriormente se adicionó el glicerol y se dejó en agitación 15 minutos, en una parrilla de calentamiento con agitación constante. Después se tomaron 15 ml de dispersión y se vaciaron en cajas Petri de 9 cm de diámetro, estas se colocaron en una estufa (Modelo HCBA-A45, marca Teni-Lab, México) a una temperatura de 40 ± 2 °C por 24 horas. Las películas fueron despegadas y almacenadas en un desecador con sílica gel a una HR de 17 ± 5 % y temperatura ambiente.

Tabla 1. Condiciones de elaboración de películas.

Tratamiento	No. Tratamiento	Gelana (%)	Almidón (%)	Glicerol (%)
4	1 bloque 1	0.75	0.75	2
3	2 bloque 1	0.25	0.75	2
14	3 bloque 1	0.5	0.5	2
13	4 bloque 1	0.5	0.5	2
15	5 bloque 1	0.5	0.5	2
5	6 bloque 1	0.25	0.5	1
8	7 bloque 1	0.75	0.5	3
10	8 bloque 1	0.5	0.75	1
12	9 bloque 1	0.5	0.75	3
9	10 bloque 1	0.5	0.25	1
1	11 bloque 1	0.25	0.25	2
16	12 bloque 1	0.5	0.5	2
11	13 bloque 1	0.5	0.25	3

2	14 bloque 1	0.75	0.25	2
17	15 bloque 1	0.5	0.5	2
6	16 bloque 1	0.75	0.5	1
7	17 bloque 1	0.25	0.5	3

2.3. Caracterización microestructural de las películas comestibles

2.3.1. Rugosidad

La rugosidad de las películas se determinó en un Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) Marca (Multimode IV NanoScope, Veeco, USA) conectado a un controlador (diNanoscope V, USA). Utilizando puntas de prueba marca RTEST, por medio del modo intermitente, “Tapping”.

Las películas se cortaron en forma cuadrada (1 x 1 cm), se montaron en una mica, la cual está elaborada de acero de inoxidable, pegado la película con una cinta doble cara. La muestra se coloca en la porta muestras del MFA y se calibra el cantiliver (punta) con respecto a la muestra, y comienza a trabajar en oscilaciones, las cuales van aumentando cada vez que la punta se acerca a la muestra. Las oscilaciones se seleccionaron por medio de un ordenador, en donde se obtuvieron cuatro diferentes áreas: 10, 5, 3 y 1 μm .

Las imágenes se analizaron con el programa “NanoScope analysis ver. 1.40 (Bruker, EE.UU), en donde se mostraban las imágenes tridimensionalmente, pudiendo observar de esta manera la rugosidad que presentaban las películas. Se realizó también un análisis de los parámetros de rugosidad superficial (Ra) con el software *NanoScope v 7.30* (Veeco, EE.UU).

2.4. Caracterización micromecánica de las películas comestibles

2.4.1. Dureza y Modulo Elástico

Las propiedades micromecánicas de las películas se caracterizaron por medio de un Nanoindentador, (Nanoindentation Tester NHT, CSM Instruments, Suiza).

Las películas se cortaron de 2.5 x 5 cm y se montaron en un portaobjetos de vidrio, para posteriormente colocarlo en el soporte del equipo. La técnica empleada consistió en aplicar a la superficie de las muestras una carga de 5 mN (micro Newtons), por medio de una punta de diamante sintético, en forma piramidal de base triangular “Berkovich”, en donde se mide la profundidad de penetración de la punta. El experimento se realizó, tomando el promedio de 10 muestras por cada corrida o experimento, y un intervalo de separaciones entre las indentaciones de 50 μm para evitar el efecto de interacción entre ellas; se realizaron curvas graficando fuerza con respecto a su profundidad y se analizó la parte elástica por el método de Oliver-Pharr (Fischer-Cripps, 2006), con ayuda del software Analysis Nanoindentation 4.16, Suiza.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización nanomecánica y micromecánica de las películas comestibles

3.1.1. Rugosidad

La tabla 2, muestra los resultados de la rugosidad superficial representada en Ra de las películas. El valor más alto lo obtuvo el experimento 2, con 110.83 nm, mientras que el valor más bajo lo muestra el experimento 6 con 22.83 nm. Así mismo se observó el área de escaneo (campo de visión) de los valores de Ra para dos muestras representativas, lo que corresponde con lo observado en las imágenes topográficas en 3D (Figura 1), donde se muestra el contraste de rugosidades.

3.1.2. Dureza y Modulo Elástico

La Tabla 2, muestra los resultados obtenidos en donde el tratamiento 10 se presentó el mayor valor de dureza (3.07 Mpa), en contraste con el tratamiento 8 que fue el de menor dureza (0.07 Mpa).

Tabla 2. Propiedades nanoestructurales y micromecánicas de películas comestibles de almidón de plátano y goma gelana.

No. Experimento	Propiedades nanoestructurales	Propiedades mecánicas	
	Rugosidad Superficial (Ra)* (nm)	Dureza (MPa)**	Modulo Elástico (GPa)**
4	78.56 ±0.89	1.67 ±0.231	0.18 ± 0.002
3	94.63± 1.45	1.23 ±0.593	0.07 ±0.007
14	35.2±0.8	0.83 ±0.328	0.04 ±0.004
13	37.63±0.25	0.94 ±2.135	0.05 ±0.006
15	44.03±0.007	0.89 ±0.219	0.07 ±0.008
5	42.13±0.52	1.90 ±0.345	0.17 ±0.006
8	25.78±0.57	0.07 ±0.078	0.06 ±0.003
10	48.83±0.021	3.07 ±2.063	0.26 ±0.076
12	55.05±0.042	1.04 ±2.941	0.05 ±0.006
9	95.1±0.17	1.2 ±2.191	0.10 ±0.051
1	46.06±0.13	1.12 ±1.147	0.05 ±0.007
16	48.09±0.043	0.97 ±3.725	0.07 ±0.001
11	41.8±0.021	0.82 ±3.834	0.04 ±0.008
2	110.83±0.001	1.23 ±0.553	0.06 ±0.093
17	44.17±0.02	0.82 ±0.148	0.05 ± 0.003
6	22.83±0.01	2.26 ±2.172	0.18 ±0.009
7	62.7 ±0.28	1.22±5.133	0.061±0181

*Valores (promedio ± desviación estándar, n=3)

** Valores (promedio ± desviación estándar, n=10)

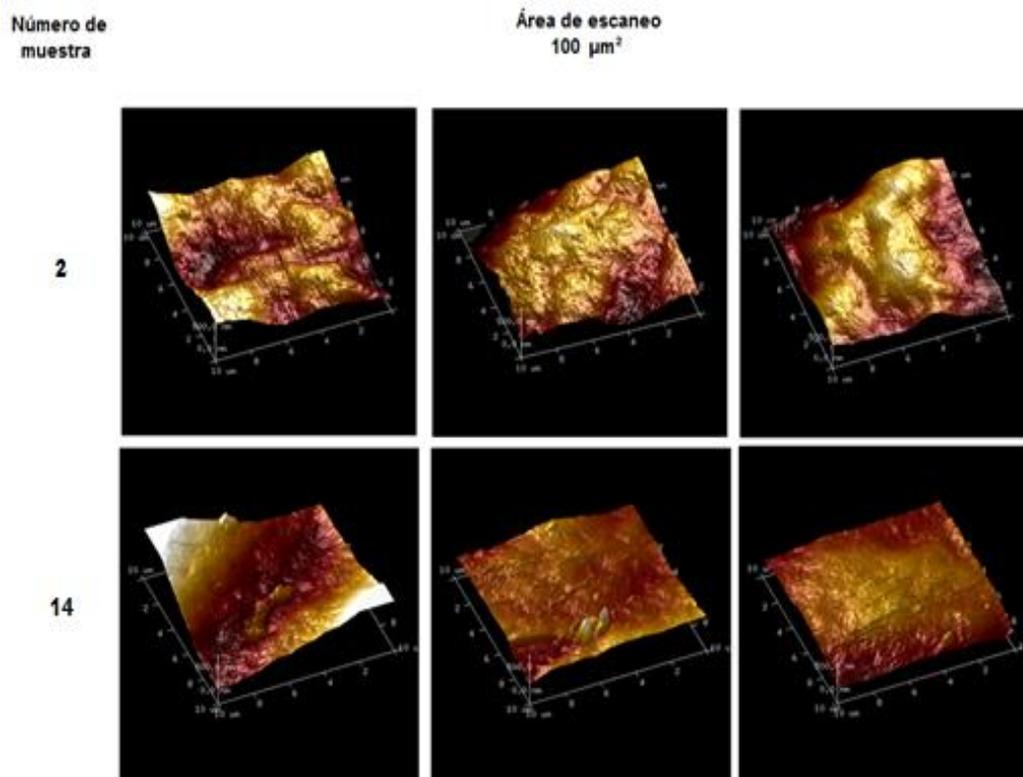


Fig. 1. Galería de imágenes topográficas 3D de la superficie de películas comestibles, obtenidas con un AFM a un área de escaneo de 100 μm^2 .

4. DISCUSIÓN

Los resultados de rugosidad obtenidos para las películas almidón de plátano-goma gelana (110.83 nm) presentaron valores significativamente más elevados a los reportados por Alvarado-González *et al.*, (2012) (1.5 nm), quienes solo utilizan gelana en la elaboración de sus películas. Las imágenes de MFA (Figura 1) muestran el posible ordenamiento de las mezclas de almidón de plátano-gelana, observando en aquellas que tienen mayor contenido de gelana (Figura 1.2) se presenta una mayor superficie rugosa, mientras que al adicionar almidón de plátano (Figura 1.14) se observan estructuras amorfas, debido posiblemente al mayor ordenamiento en la estructura de la superficie. Pelissari *et al.*, (2013) al estudiar películas de almidón y harina de plátano menciona que las irregularidades que se presentan pueden estar relacionadas a la presencia de una o más macromoléculas en la matriz polimérica que se forma, además que puede ocurrir una microsegregación. Por su parte Cano *et al.* (2014) observaron superficies rugosas en películas comestibles de almidón de chícharo y papa, posiblemente atribuibles a la coexistencia de zonas amorfas (suaves) y cristinas (duras). Con respecto a las pruebas micromecánicas los valores más altos observados de dureza (3.07 MPa) y Modulo elástico (0.26 GPa) fueron los correspondientes

al tratamiento 10; estas películas presenta alto contenido de almidón de plátano (0.75%) y baja concentración de gelana (0.5%); estas condiciones permitieron obtener películas suaves y flexibles. Alvarado-González, *et al.*, (2012) reportan en películas comestibles elaboradas con gelana, valores bajos de elasticidad (2.02 GPa) con tendencia a agrietarse fácilmente, así como también resultados altos de dureza (171.9 MPa). Sin embargo al mezclar la gelana con el almidón de plátano las propiedades de dureza y elasticidad mejoran; esto probablemente a que el almidón al igual que el glicerol reducen los enlaces internos entre las cadenas de gelana, generando espacios intermoleculares. De igual forma *Pelissari et al.* (2013), comenta sobre la coincidencia con otros autores respecto al efecto del glicerol en las propiedades mecánicas de las películas comestibles, indicando que las películas comestibles experimentan fuerzas intermoleculares débiles o fuerzas de atracción adyacentes, que provocan la movilidad molecular y mejoran la estructura de las películas de almidón de plátano. Por otro lado también Myllärinen *et al.* (2002) mencionan que la relación amilosa-amilopectina y la concentración del plastificante pueden afectar las propiedades mecánicas de las películas. También Espinosa-Díaz, *et al.*, (2010) indica que las propiedades mecánicas en las películas pueden depender de diferentes factores entre los que se encuentran tamaño, peso molecular, asociaciones intramoleculares e intermoleculares de los biopolímeros. Resultados de flexibilidad y dureza obtenidos en este trabajo son semejantes a los reportados por Alvarado-González, *et al.*, (2012) en películas comestibles obtenidas de mezclas de goma gelana-*Aloe vera*, quien sugiere que estos valores de dureza y flexibilidad son aceptables para su aplicación en la industria de los alimentos.

Los resultados de propiedades micromecánicas de dureza y modulo de elasticidad fueron afectadas significativamente ($p < 0.05$) por la concentración de almidón de plátano y glicerol. Así mismo las mezclas con mayor concentración de almidón de plátano promueve la formación de películas suaves y flexibles, con potencial para su empleo a nivel comercial.

AGRADECIMIENTOS

Los autores Soto-Ochoa L. y Yáñez-Fernández J. expresan su agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada y al Instituto Politécnico Nacional (SIP- 20150178) por el financiamiento del trabajo de investigación.

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran no tener conflictos de intereses.

REFERENCIAS

Alvarado-González, J., Chanona-Pérez, J., Welte-Chanes, J. S., Calderón-Domínguez, G., Arzate-Vázquez, I., Gutiérrez-López, G.F. (2012). Optical, microstructural, functional and

nanomechanical properties of *Aloe vera* gel / gellan gum edible films. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 11(2): 193-210.

Arzate-Vázquez, I., & Chanona-Pérez, J. (2011). Microstructural characterization of chitosan and alginate films by microscopy techniques and texture image analysis. *Carbohydrate Polymers*, 87(1): 289-299.

Baldwin, E. A., Nispeiros, M. O., Chen, X., & Hagenmaier, R. D. (2010). Improving storage life of cut apple and potato with edible coating. *Postharvest Biology and Technology*, 7(7): 296-300.

Boutoom, T. (2009). Edible protein films: properties enhancement. *International Food Research Journal*, 16: 167-175.

Cano, A., Jiménez, A., Cháfer, M., González, C., & Chiralt A. (2014). Effect of amylose:amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. *Carbohydrate Polymers*, 111 (13): 543–555.

Carrasco, E. U., Villarroel, M., & Ceballos, L. (2002). Efecto de recubrimientos comestibles sobre la calidad enserial de pigmentos (*Capsicum annuum* L.) durante el almacenamiento. *Sociedad Latinoamericana de Nutrición*, 52(1), 84-90.

Embucado Milda E., H. K. (2009). *Edible Films and coatings for food applications*. New York: Springer.

Espino-Díaz Miguel, Ornelas-Paz J. de Jesús., Martínez-Téllez Miguel A, Santillán Carlos, Barbosa-Cánovas Gustavo V, Zamudio-Flores Paul B and. Olivas Guadalupe I. (2010). Development and characterization of edible films based on mucilage of *Opuntia ficus-indica* (L.). *Journal of Food Science*, 759 (6): 347-352

Fischer-Cripps A.C. (2003). Analysis of instrumented indentation test data for functionally graded materials. *Surface and Coatings Technology*, 168 (4): 136–141.

Fischer-Cripps, A.C. (2006). Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data. *Surface and Coating Technology*, 200, 4153-4165.

George, J. (2011). High performance edible nanocomposite films containing bacterial cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 87(3): 2031-2037.

Guevara-Arauza, J. C. (2009). *Aspectos Nutricionales y sensoriales de vegetales frescos cortados*. México: CIAD-Trillas.

Guilbert, S., Gontard, N., & Gorris, L. G. (1996). Prolongation of the shelf life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensmittel Wissenschaft and Technologie*, 29(1): 10-17.

- Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; Garcia, M. A; Martino, M. N. & Zaritzky, N. E. (2002), Microstructural characterization of yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, 50, 379-386.
- Myllärinen, P., Partanen, R., Seppälä, J. & Forssell, P. (2002). Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers* 50(1): 355-361.
- Khoshgozaran-Abras, S., Hossein, M., Hamidy, Z., & Bagheripour-Fallah, N. (2012). Mechanical, physicochemical and color properties of chitosan based-films as a function of *Aloe vera* gel incorporation. *Carbohydrate Polymers*, 87: 2058-2062.
- Paula, G., Benevides, N., & Cuhna, A. (2015). Development and characterization of edible films from mixtures. *Food Hydrocolloids*, 47: 140-145.
- Pelissari, F. M., Andrade-Mahecha, M. M., do Amaral Sobral, P. J., & Menegalli, F. C. (2013). Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas. *Food Hydrocolloids*, 30(2): 681-690
- Pérez-Gago, M., & Krochta, J. (2001). Lipid Particle size effect on water vapour permeability and mechanical properties of whey protein/beeswax emulsion films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(46): 996-1002.
- Santacruz, S. (2015). Edible films based on starch and chitosan. Effect of starch source and concentration, plasticizer, surfactant's hydrophobic tail and mechanical treatment. *Food Hydrocolloids* , 49: 89-94.
- Tharanathan, R. N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science and Technology*. 14(3): 71-78.
- Xiao, Q., Tong, Q., & Loong-Tak, L. (2011). Pullulan-sodium alginate based edible films: rheological properties of film. *Carbohydrate Polymers*, 87(2): 1689-1695.