

## Digestibilidad *in vitro* de películas comestibles a base de diferentes almidones

MIGHAY LOVERA<sup>1</sup>, OSWALDO HERNÁNDEZ<sup>2</sup>, MARÍA SOLEDAD TAPIA<sup>2</sup>,  
ELEVINA PÉREZ<sup>2</sup>, UNAI EMALDI<sup>2</sup>, ALEXANDER LAURENTIN<sup>1</sup> Y JUSCELINO TOVAR<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Polisacáridos Vegetales, Centro de Biología Celular  
Instituto de Biología Experimental, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela  
Calle Suapure, Colinas de Bello Monte. Caracas – Venezuela.

Email: alexander.laurentin@ciens.ucv.ve

<sup>2</sup> Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela

Las películas comestibles son una capa delgada de un material polimérico que puede ser ingerido directamente como una lámina o formando parte de un alimento (frutas y hortalizas). Funcionan como una barrera física que extiende la vida útil del alimento y como vehículo para la incorporación de ingredientes funcionales. El almidón puede ser empleado para la producción de películas comestibles y sus características como polímero, les confiere propiedades mecánicas y nutricionales particulares; que varían dependiendo de la fuente botánica del almidón. Los estudios realizados sobre las películas se concentran en la evaluación de los parámetros fisicoquímicos y sus propiedades mecánicas. Con el objetivo de ampliar su caracterización, el Laboratorio de Polisacáridos Vegetales ha comenzado a estudiar la digestibilidad *in vitro* de películas comestibles y sus almidones nativos. La elaboración de la película conlleva, en general, a la disminución de la fracción resistente a la digestión y a un aumento en la velocidad de hidrólisis enzimática de la fracción digerible del almidón. Estos cambios dependen en gran parte del origen botánico del polisacárido. Estos estudios permitirán identificar propiedades que incrementen el valor nutricional de este material y su empleo en tecnología de alimentos.

### Introducción

Las películas comestibles se definen como una capa delgada de un material generalmente polimérico, que puede ser ingerido y que, además, provee una barrera a la humedad, al intercambio de oxígeno y al transporte de masa a través de alimentos frescos o manufacturados (3). Adicionalmente, constituye un vehículo para la incorporación de nutrientes, lo que permite mejorar la calidad de los alimentos en los cuales se utiliza como coberturas.

El almidón es uno de los materiales poliméricos más utilizados para la elaboración de películas comestibles y coberturas. Sus propiedades como polímero pueden variar dependiendo de la fuente botánica a partir del cual se extraiga el almidón (cereales, tubérculos y frutos). En general, los almidones contienen 15–20% de amilosa y 80–85% de amilopectina (9). Sin embargo, estas relaciones son variables y pueden encontrarse almidones ricos en amilosa, así como también almidones compuestos principalmente por amilopectina (almidones *waxy*) (4, 12). Estas diferencias en la composición de los polímeros determinará la capacidad del almidón de formar películas.

Ahora bien, con la finalidad de manipular las propiedades mecánicas de las películas elaboradas con almidón, se hace necesario agregarle agentes plastificantes como, por ejemplo, glicerol (6). La acción sinérgica entre el agua y el glicerol (como también la de otros polioles), le confiere plasticidad al

almidón (13). Estos agentes disminuyen las atracciones intermoleculares entre las cadenas del polímero, lo cual reduce los puentes de hidrógenos internos y produce regiones de alta movilidad, debido a la incorporación de humedad. Como consecuencia, aumenta la flexibilidad de las películas y se reduce la fuerza ténsil (13).

A pesar de la abundante información sobre las propiedades físicas, fisicoquímicas y tecnológicas de las películas a base de almidón, poco se conoce sobre su digestibilidad *in vitro* y, aunque usualmente sólo representan una pequeña parte del alimento que recubre, conocer la digestibilidad puede proveer información útil que pudiera ampliar los usos de este tipo de material.

En este sentido, el Laboratorio de Polisacáridos Vegetales, como parte de una línea de investigación realizada en colaboración con el Laboratorio de Nuevas Tecnologías y el Laboratorio de Cereales, Raíces y Tubérculos “Dra. Mercedes Baragaño de Mosqueda” del Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos de la Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, se ha propuesto caracterizar la digestibilidad *in vitro* de películas elaboradas a base de almidones nativos provenientes de fuentes vegetales convencionales [maíz (*Zea mays*), papa (*Solanum tuberosum*)] y no convencionales [plátano (*Musa paradisiaca*), sagú (*Canna edulis*)]; así como, de almidones cerosos [maíz *waxy* (*Z. mays*)].

*Películas comestibles a base de almidones de maíz, papa, plátano y sagú*

Un ejemplo de estos estudios en colaboración consistió en evaluar la influencia de la producción de las películas sobre la digestibilidad *in vitro* del almidón aislado de cuatro fuentes botánicas (maíz, papa, plátano y sagú), prestando especial atención al efecto de la incorporación del glicerol como agente plastificante.

Con la excepción del almidón de plátano (86,8%; base seca), el tenor de almidón disponible (AD) fue mayor que 91%, comparable con los niveles reportados para almidones de maíz y de sagú (10), indicando un alto grado de pureza del almidón (14). El comportamiento del almidón de plátano puede reflejar la presencia de niveles importantes de componentes no amiláceos en estas preparaciones (1). La preparación de las películas de almidón con glicerol como agente plastificante produjo una disminución importante en el contenido de AD. No obstante, cuando se calculó el AD corrigiendo por la proporción real del almidón nativo en la solución formadora de película, esa diferencia desapareció. Por lo tanto, la aparente disminución de AD puede ser explicada por la dilución causada por el glicerol, como lo reportaron Vergara-Valencia y col. (15) y Bello-Pérez y col. (1) en galletas elaboradas con fibra alimentaria concentrada a partir de mango y en galletas elaboradas con almidón de plátano, respectivamente. Más aún, el tenor de AD en las películas formuladas sin glicerol no fue diferente al de los almidones nativos ( $p > 0,05$ ).

Los almidones de papa, plátano y sagú mostraron altos niveles (34–46%; base seca) de almidón resistente total (AR), lo cual se corresponde con almidones cuya organización cristalina granular muestra un patrón de difracción de rayos X tipo B (5), como la de estos almidones. En contraste, el nivel de AR del almidón de maíz fue sólo  $0,44 \pm 0,15\%$  ( $n = 3$ ), en correspondencia con el patrón de difracción de rayos X tipo A de este almidón, característica que lo relaciona con su relativamente fácil digestión (5).

Las películas formuladas con glicerol mostraron un contenido de AR significativamente distinto ( $p < 0,05$ ) al de los almidones originales: con almidones de papa, plátano y sagú, el AR disminuyó en forma importante (7–10%). Estos cambios están relacionados con la desorganización de la estructura granular producto del proceso de gelatinización que ocurre durante la preparación de las películas.

Llama la atención que el contenido de AR fue mayor ( $5,35 \pm 0,06\%$ ,  $n = 3$ ) en la película formulada con almidón de maíz que en el almidón original (tipo A). Esto puede ser explicado en parte por el aumento del

almidón resistente retrogradado producido durante la preparación de las películas.

Las películas preparadas sin glicerol mostraron un comportamiento similar a la contraparte formulada con el polirol, a pesar que el tenor de AR fue mayor (15–17%;  $p < 0,05$ ) que en la películas con el agente plastificante. No obstante, al calcular el contenido de AR sobre la base de almidón, esas diferencias desaparecieron para papa, plátano y sagú, indicando que son consecuencia del efecto diluyente del glicerol anteriormente mencionado. Por otro lado, este efecto diluyente no es suficiente para explicar la diferencia en el contenido de AR observada en los dos tipos de películas formuladas con almidón de maíz. Este fenómeno pudiera estar relacionado con el patrón de difracción de rayos X tipo A característico del almidón nativo de este cereal.

Los estudios de la cinética de hidrólisis por  $\alpha$ -amilasa pancreática mostraron que los valores de hidrólisis fueron iguales (menor que 10%;  $p > 0,05$ ) entre los almidones nativos y crudos a lo largo de la reacción enzimática (5–60 min) y similares a los reportados por Laurentin y col. (10). La gelatinización de los almidones, previa al ensayo, produjo un aumento importante en la tasa de hidrólisis a lo largo de la reacción (80–90%; a 60 min de reacción), debido a la alteración de la estructura granular por la gelatinización.

La velocidad de hidrólisis en ambos tipos de películas (con y sin glicerol) fue mayor que el correspondiente almidón nativo, lo que refleja la destrucción del gránulo de almidón durante la elaboración de la película. La tasa de hidrólisis de las distintas películas con glicerol no mostró diferencias importantes entre sí. No obstante, cuando las películas se hirvieron (20 min) antes de la digestión enzimática, mostraron tasas de hidrólisis más altas durante todo el ensayo (74–81%, a 60 min de reacción) que las correspondientes películas no hervidas antes de la digestión enzimática (57–67%; a 60 min de reacción). Esto sugiere que el proceso de elaboración de la película (donde la solución formadora de película es incubada en ebullición por 30 min) no fue capaz de producir la disociación completa de los cristalitas en los gránulos nativos. Esta hipótesis también es apoyada por el marcadamente alto contenido de AR (5,3–9,9%) comparado con el contenido de almidón resistente retrogradado (1,6–2,1%; base seca) en las películas con glicerol.

Un comportamiento similar se encontró en la tasa de amilólisis de las películas elaboradas sin glicerol; sin embargo, es importante hacer notar que estas películas se hidrolizaron más fácilmente que las correspondientes películas con glicerol (excepto la película de almidón de plátano). La tasa de hidrólisis

más lenta mostrada por las películas con glicerol sugiere que este agente plastificante afecta la cinética de la digestión del almidón. Este hallazgo merece mayor evaluación debido a que una lenta tasa de digestión del almidón puede promover una moderada respuesta glucémica *in vivo*, parámetro importante a ser considerado en el manejo dietético de la diabetes (2).

*Películas comestibles a base de almidón de maíz y de maíz waxy*

Otro ejemplo de estos estudios en colaboración ha sido el análisis de los parámetros de digestibilidad *in vitro* de los almidones nativos de maíz y de maíz *waxy*, con sus respectivas películas comestibles.

El contenido de AD de estos almidones fue mayor que 93% (Tabla 1), lo que es indicativo de un nivel satisfactorio de pureza de estos almidones (10, 14). Un mayor contenido de amilopectina en el almidón de maíz *waxy*, ocasionó una disminución significativa ( $p < 0,05$ ) del contenido de AD. Las películas comestibles presentaron un contenido de AD significativamente menor ( $p < 0,05$ ) que lo obtenido con sus respectivos almidones nativos. Esto podría deberse a la dilución del almidón en la solución formadora de película, por la presencia del glicerol como agente plastificante (8), como ya se ha mencionado. La preparación de la película de almidón de maíz *waxy* favoreció el incremento del contenido de AD.

El valor de AR para los almidones nativos fue bajo (ca. 1%), no encontrándose diferencias significativas entre ellos (Tabla 1). Estos almidones presentan un patrón de difracción de rayos X del tipo A (7), que es de alta digestibilidad en estado nativo. Por su parte, el contenido de AR aumentó con las películas de almidón de maíz (8) y no varió con la película de almidón de maíz *waxy*. El enfriamiento de la solución formadora de película luego de la gelatinización, pudiera promover primeramente la retrogradación de la amilosa y con ello, la generación de una importante fracción de almidón retrogradado en las películas comestibles, lo que contribuye con el aumento del contenido de AR encontrado para estas muestras, sin excluir la posible contribución de fracciones inaccesibles físicamente (8). Un mayor contenido de amilopectina en la película de almidón de maíz *waxy* hace que exista una menor retrogradación luego de la gelatinización del almidón, aspecto que se ve reflejado en un bajo contenido de AR, en comparación con la película de almidón de maíz.

La velocidad de hidrólisis para los almidones gelatinizados fue mayor que para los almidones crudos. La baja tasa de hidrólisis en los almidones crudos está relacionada con el patrón de difracción de

**Tabla 1.** Contenido de almidón disponible (AD) y almidón resistente total (AR) de los almidones nativos y las películas comestibles formuladas a base de almidón de maíz y de maíz *waxy*.

Muestra	AD (%)	AR (%)
Almidón de maíz	97,4 (1,5) <sup>a</sup>	1,23 (0,06) <sup>a</sup>
Almidón de maíz <i>waxy</i>	93,8 (2,5) <sup>b</sup>	1,09 (0,18) <sup>a</sup>
Película de almidón de maíz	58,1 (2,4) <sup>c</sup>	4,32 (0,24) <sup>b</sup>
Película de almidón de maíz <i>waxy</i>	66,2 (0,3) <sup>d</sup>	1,09 (0,07) <sup>a</sup>

Los valores de AD y AR son el promedio (desviación estándar),  $n = 3$ , expresados sobre base seca. Los promedios en cada columna que no comparten el mismo superíndice, son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ; Prueba LSD de Fisher).

rayos X tipo A de estos almidones. Por su parte, en los almidones gelatinizados la tasa de hidrólisis aumentó debido a que el proceso de gelatinización produce un hinchamiento del gránulo y la desorganización de las moléculas de amilosa y amilopectina contenidas en él, perdiéndose la cristalinidad y el AR2 (gránulos resistentes) (11). La magnitud final de hidrólisis de los almidones crudos y gelatinizados fue más alta en el almidón de maíz *waxy* (9,4% y 76,0%, respectivamente; a 60 min de reacción). No se encontraron grandes diferencias entre los almidones gelatinizados.

Las películas comestibles en su estado crudo presentaron una mayor tasa de  $\alpha$ -amilólisis que los almidones nativos. Esto es indicativo de la destrucción de la estructura granular durante el tratamiento térmico implícito en la elaboración de las películas (8). La película de almidón de maíz *waxy* fue hidrolizada con mayor velocidad en comparación con la película de almidón de maíz. En esta última, la gelatinización ocasionó un incremento de su velocidad de hidrólisis. Estas diferencias entre películas gelatinizadas y no gelatinizadas sugieren la posible presencia de fracciones cristalinas que no pudieron ser dispersadas/disociadas durante el tratamiento térmico para la elaboración de las películas (8). Tampoco se encontraron grandes diferencias entre las películas gelatinizadas. Sin embargo, la velocidad de hidrólisis final fue menor en la película de almidón de maíz que en la elaborada con el almidón ceroso (73,0% frente a 76,2%; a 60 min de reacción), similar a lo encontrado al evaluar este parámetro en los almidones nativos gelatinizados.

Estos resultados sugieren que los gránulos de almidón *waxy* son hidrolizados más rápidamente que los gránulos que contienen cantidades significativas de amilosa. En los almidones *waxy*, la absorción de agua puede estar menos impedida que en los almidones que tienen amilosa en sus capas amorfas (4), lo que favorecería la acción de la  $\alpha$ -amilasa pancreática sobre su sustrato.

#### Conclusión

Los estudios realizados hasta ahora indican que la elaboración de películas comestibles a base de almidón tiene una marcada influencia sobre los parámetros que caracterizan la digestibilidad *in vitro* del carbohidrato. En términos generales, los cambios en la biodisponibilidad se evidencian por el descenso del tenor de la fracción granular resistente a la digestión, el incremento en el contenido de las fracciones retrogradadas resistentes y un marcado incremento en la velocidad de hidrólisis enzimática de las porciones digeribles del biopolímero. Al igual que en otros procesos de modificación del almidón, la magnitud del efecto de la formación de películas comestibles sobre la biodisponibilidad depende en gran parte del origen botánico del polisacárido.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Ministerio del Poder Popular de Ciencia, Tecnología e Innovación (Caracas, Proyecto LOCTI-25), The International Foundation for Science (Estocolmo, Proyecto E-2009/03), la Agencia Internacional de Energía Atómica (Viena). De igual manera se agradece el excelente trabajo técnico de la MSc. Luisa Mejía y la Lic. Florángel Galeno.

#### Referencias

1. **Bello-Pérez, L.A., Sayago-Ayardi, S.G., Méndez-Montealvo, G. y Tovar, J.** (2004). *In vitro* digestibility of banana starch cookies. **Plant Food Hum. Nutr.** **59**: 79–83.
2. **Björck, I.M., Granfeldt, Y., Liljeberg, H., Tovar, J. y Asp, N.G.** (1994). Food properties affecting the digestion and absorption of carbohydrates. **Amer. J. Clin. Nutr.** **59**: 699S–705S.
3. **Bourtoom, T.** (2008). Edible films and coatings: characteristics and properties. **Int. Food Res. J.** **15**: 237–248.
4. **Copeland, L., Blazek, J., Salman, H. y Tang, M.C.** (2009). Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloid.** **23**: 1527–1534.
5. **Englyst, H.N., Kingman, S.M. y Cummings, J.H.** (1992). Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. **Eur. J. Clin. Nutr.** **46**: S30–S50.
6. **Forsell, P., Lahtinen, R., Lahelin, M. y Myllärinen, P.** (2002). Oxygen permeability of amylose and amylopectin films. **Carbohydr. Polym.** **47**: 125–129.
7. **Gallant, D.J., Bouchet, B., Buleón, A. y Pérez, S.** (1992). Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation. **Eur. J. Clin. Nutr.** **46**: S3–S16.
8. **Hernández, O., Emaldi, U. y Tovar, J.** (2008). *In vitro* digestibility of edible films from various starch sources. **Carbohydr. Polym.** **71**: 648–655.
9. **Jobling, S.** (2004). Improving starch for food and industrial applications. **Curr. Opin. Plant Biol.** **7**: 210–218.
10. **Laurentin, A., Cárdenas, M., Ruales, J., Pérez, E. y Tovar, J.** (2003). Preparation of indigestible pyrodextrins from different starch sources. **J. Agric. Food. Chem.** **51**: 5510–5515.
11. **Martín, V.** (2010). Digestibilidad *in vitro* y aprovechamiento por el gorgojo de arroz de almidones de plátano, variedades hartón común, cambur negro, topocho cenizo, HH-12 y cambur 012. Tesis de Grado, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
12. **Pérez, E., Gibert, O., Rolland-Sabaté, A., Jiménez, Y., Sánchez, T., Giraldo, A., Pontoire, B., Guilois, S., Lahon, M.-C., Reynes, M. y Dufour, D.** (2011). Physicochemical, functional, and macromolecular properties of waxy yam starches discovered from “mapuey” (*Dioscorea trifida*) genotypes in the Venezuelan amazon. **J. Agric. Food Chem.** **59**: 263–273.
13. **Psomiadou, E., Arvanitoyannis, I. y Yamamoto, N.** (1996). Edible films from natural resources microcrystalline cellulose, methylcellulose and corn starch and polyols – Part 2. **Carbohydr. Polym.** **31**: 194–204.
14. **Tovar, J., Melito, C., Herrera, E., Rascón, A. y Pérez, E.** (2002). Resistant starch formation does not parallel syneresis tendency in different starch gels. **Food Chem.** **76**: 455–459.
15. **Vergara-Valencia, N., Granados-Pérez, E., Agama-Acevedo, E., Tovar, J., Ruales, J. y Bello-Pérez, L.A.** (2007). Fiber concentrate from mango fruit: Characterization, associated antioxidant capacity and application as a bakery product ingredient. **LWT-Food Science Technol.** **40**: 722–729.