

TEMA 4

Nanoestructuras naturales en alimentación

Nanotecnología en Alimentos

OpenCourseWare

UPV/EHU OCW-2016

Idoia Ruiz de Larramendi



CONTENIDOS

- ❖ **Introducción**
- ❖ **Nanoestructuras naturales en los alimentos**
 - Carbohidratos
 - Proteínas
- ❖ **Estudios “nanocientíficos” sobre la estructura de los alimentos**
- ❖ **Diseñando nanoestructuras en los alimentos**
 - Almidones de diseño
 - Diseño de (nano)espumas y emulsiones
- ❖ **Estatus de las nanoestructuras naturales en los alimentos**



INTRODUCCIÓN

- Alimento → estructura biológica altamente compleja
 - Principales constituyentes: proteínas, carbohidratos y grasas ⇨
NANOSUSTANCIAS
 - Estas nanosustancias son susceptibles de autoensamblarse dando lugar a nuevas estructuras de mayor orden.
- Las moléculas de los alimentos y las estructuras que forman han sido estudiadas mediante muchas técnicas fisico-químicas.
 - La microscopía puede ofrecer una idea de la conformación de las moléculas y sus interacciones en los alimentos:
 - » Microscopía electrónica: visualizar las estructuras complejas
 - » Microscopía de fuerza atómica: investigar las estructuras a escala sub-molecular



NANOESTRUCTURAS NATURALES EN LOS ALIMENTOS

- **CARBOHIDRATOS**

- Los **polisacáridos** son biomoléculas formadas por la unión de una gran cantidad de monosacáridos.
- Se encuentran entre los glúcidos, y cumplen funciones diversas, sobre todo de reservas energéticas y estructurales.
- Los polisacáridos son polímeros, cuyos monómeros constituyentes son monosacáridos, los cuales se unen repetitivamente mediante enlaces glucosídicos. Estos compuestos llegan a tener un peso molecular muy elevado, que depende del número de residuos o unidades de monosacáridos que participen en su estructura.
- Las cadenas que forman presentan diámetros de unos pocos nanómetros ➡ **nanosustancias naturales**
- La estructura química de los polisacáridos depende de la fuente y del método de extracción e influirá en:
 - Determinar la funcionalidad del biopolímero y la calidad de los productos finales.
 - Muy pocos homopolímeros en alimentos



NANOESTRUCTURAS NATURALES EN LOS ALIMENTOS

• CARBOHIDRATOS

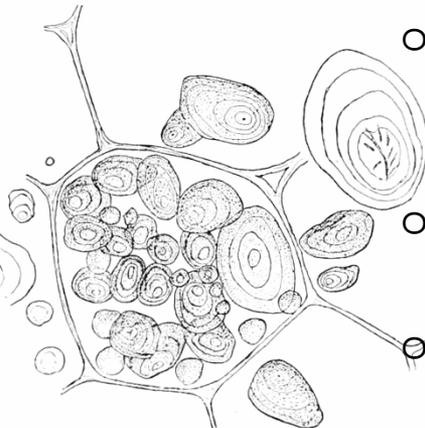
– Suelen ser componentes estructurales principales de tejidos vegetales y de sistemas de almacenamiento vegetales como el almidón

• Almidón \Rightarrow polisacárido más complejo empleado como agente gelificante en alimentos

○ Se obtiene principalmente de los vegetales que sintetizan el dióxido de carbono que toman del suelo y la atmósfera. El almidón está básicamente formado por amilosa y amilopectina.

○ La fórmula química del almidón es $C_6H_{10}O_5$ y sus características dependen de su origen.

○ Se produce en las plantas como una sustancia granular semi-cristalina compleja.

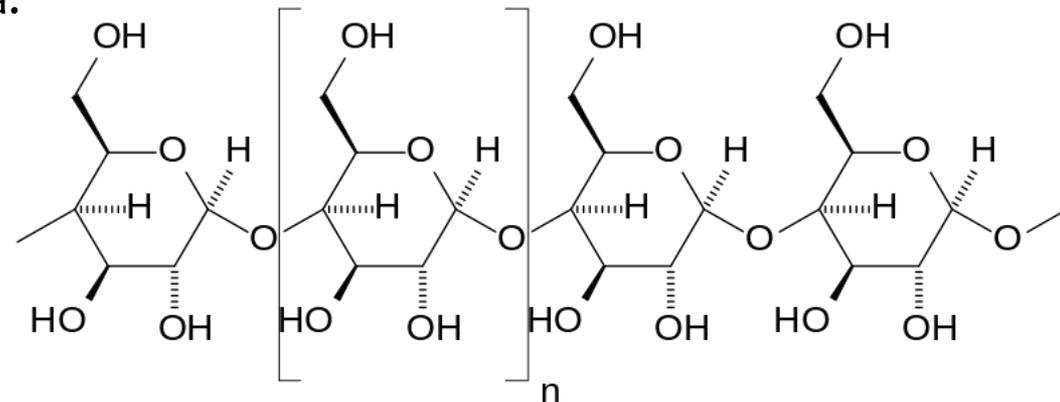


Estructura granular del almidón

Imagen de Ineuw - Popular Science Monthly Volume 56
(Wikimedia Commons con licencia dominio público)

Estructura química de la amilosa

Imagen de Sunridin (Wikimedia Commons
con licencia CC BY-SA 3.0)





NANOESTRUCTURAS NATURALES EN LOS ALIMENTOS

- CARBOHIDRATOS

- El almidón y la producción de alimentos:

- El almidón presenta una estructura granular (5 – 50 μm) donde la amilopectina se ordena en capas de espesor de alrededor de 10 nm y la amilosa se mantiene entre dichas capas.
- Al cocinarlo en presencia de un exceso de agua, esta estructura colapsa y se liberan ambos polímeros \Rightarrow la estructura laminar se pierde de forma parcial o completa para, posteriormente, en la producción o el almacenamiento volverse a recuperar \Rightarrow **RETROGRADACIÓN**
- La retrogradación es el proceso responsable de la textura y el valor nutricional del alimento.
- El empleo de la microscopía de fuerza atómica (AFM) nos aporta información sobre este tipo de estructuras, permitiendo el diseño de nuevos sistemas que repliquen dicho comportamiento.



NANOESTRUCTURAS NATURALES EN LOS ALIMENTOS

- PROTEÍNAS

- Son polímeros lineales de alto peso molecular compuestos por una cadena de aminoácidos.
 - La composición y secuencia de los aminoácidos determinan la estructura final de la proteína
 - En solución acuosa, los **residuos hidrofóbicos** de las proteínas se acumulan en el **interior** de la estructura, mientras que **en la superficie** aparecen diversos **grupos con carga** eléctrica, en función del pH del medio.
 - En torno a los grupos cargados, los dipolos del agua se orientan conforme a la carga eléctrica de cada grupo, de tal manera que la proteína presenta una **capa de solvatación** formada por el **agua de hidratación**, que es el agua retenida por las cargas eléctricas de la superficie de las proteínas.



NANOESTRUCTURAS NATURALES EN LOS ALIMENTOS

- **PROTEÍNAS**

- Proteínas alimenticias (de plantas, sangre o leche) son estructuras globulares (decenas de nm de diámetro) o coloidales
 - Las micelas pueden disociarse como por ejemplo las micelas de caseína
- Proteínas con estructuras tipo barra (miosina o colágeno) con diámetros de unos pocos nm.
 - Miosina: proteína fibrosa, cuyos filamentos tienen una longitud de 1,5 μm y un diámetro de 15 nm
- Durante el procesado de los alimentos, las proteínas pueden agregarse
 - Tratamiento térmico \Rightarrow aumento de la viscosidad e incluso llegar a la formación de geles
 - En el proceso de gelación podemos obtener:
 - Geles opacos: elevada fuerza iónica o pH cercano al **punto isoeléctrico de la proteína**
 - Geles transparentes: pH neutro o baja fuerza iónica



NANOESTRUCTURAS NATURALES EN LOS ALIMENTOS

- **PROTEÍNAS**

- MICROSCOPIA Y GELES:

- Geles opacos están formados por precipitados de tamaño coloidal que se asocian formando estructuras de “gel particulado”.
- Geles *claros* están constituidos por estructuras fibrosas con diámetros de decenas de nanómetros ⇒ nanoestructuras auto-ensambladas

- Las proteínas también se emplean para estabilizar espumas y emulsiones:

- Determinado por las estructuras formadas en las interfases aire/agua y aceite/agua
 - » Cuando las proteínas son adsorbidas en una interfase, se produce en algún grado un desplegamiento parcial de su estructura, de forma que las regiones hidrofóbicas quedarán expuestas a la fase no acuosa (aire o aceite)
 - » El grado de desdoblamiento dependerá de la naturaleza de la fase no acuosa y de la propia estructura de la proteína
- El desdoblamiento da lugar a una red ordenada de monocapas en la interfase aire/agua → nanoestructura bidimensional auto-ensamblada



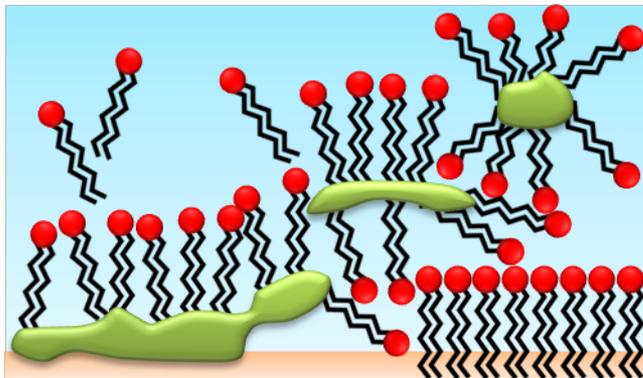
NANOESTRUCTURAS NATURALES EN LOS ALIMENTOS

• SURFACTANTES

- Otro grupo importante de moléculas con superficies activas presentes en los alimentos son los surfactantes.
- Pequeñas moléculas tipo *renacuajo* compuestas de una cabeza hidrofílica y una o varias colas hidrofóbicas
- Al ser adsorbidas → ordenamiento
- Las moléculas de surfactante de pequeño tamaño pueden difundirse y adsorberse en las interfases más rápidamente que las proteínas → más eficientes en la disminución de la tensión interfacial.

🔔 Cuidado con las situaciones en las que se mezclan surfactantes y proteínas:

➡ Desplazamiento de las proteínas desestabilizando las espumas o emulsiones



➡ Control de la coalescencia y textura en alimentos como helados

➡ Las proteínas y el surfactante compiten por ocupar la interfase y cuando el surfactante se encuentra en altas concentraciones es capaz de desplazar a las proteínas.

Representación esquemática del desplazamiento de proteínas por la presencia de surfactantes



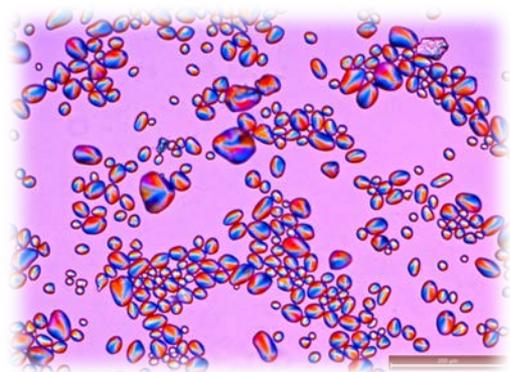
ESTUDIOS “NANOCIENTÍFICOS” SOBRE LA ESTRUCTURA DE LOS ALIMENTOS

- **ALMIDÓN: una nanoestructura parcialmente auto-ensamblada?**
 - El tamaño y la forma de las estructuras granulares dependen del tipo de planta y de su localización en el tejido vegetal.
 - **MODELO 1:** “Cruz Maltesa” → característica de la presencia de cristalitas alineados en el gránulo
 - El eje c de los cristalitas está alineado en la dirección radial
 - En cada gránulo se ha detectado la presencia de capas cristalinas amorfas
 - A nivel molecular está formado por dos componentes distintos, **amilosa** (estructura amorfa) y **amilopectina** (estructura cristalina), que se pueden aislar por fraccionamiento y ser estudiados de forma independiente.
 - Ambos componentes contienen cadenas de polímeros formados por unidades de glucosa, pero estas cadenas están vinculados de manera diferente.
 - La amilosa es principalmente lineal
 - La amilopectina tiene muchas ramas, la estructura es muy densa. La amilopectina puede contener hasta cientos de miles de residuos de glucosa y es la mayor biomacromolécula conocida.



ESTUDIOS “NANOCIENTÍFICOS” SOBRE LA ESTRUCTURA DE LOS ALIMENTOS

- **ALMIDÓN: una nanoestructura parcialmente auto-ensamblada?**
 - Estructura química:
 - Cadena polimérica compuesta por α -(1 \rightarrow 4)-D-glucosa con pequeñas ramificaciones de amilosa en la amilopectina que están unidas en la sexta posición de la glucosa
 - Cristales de aprox. 9 nm
 - La amilosa (amorfa) se *enreda* con la amilopectina (cristalina)
 - bajo el microscopio e iluminados con luz polarizada, granos de almidón teñidos con yodo presentan una "cruz de Malta" distintiva lo que indica la existencia de algún orden interno común. Al calentar en exceso de agua, la cruz comienza a desaparecer ➔ el orden molecular está perdiéndose.



- La molécula de amilopectina se organiza en grupos cristalinos de doble hélice. Los puntos de ramificación en las moléculas de amilopectina se encuentran en regiones menos organizadas (o más amorfa) entre los grupos. La amilosa se enreda con la amilopectina.
- Probablemente se organizan en una superestructura helicoidal o superhélice

Almidón bajo luz polarizada

Fotografía de Photon 400 750 (Wikipedia con licencia CC BY-SA 4.0)



ESTUDIOS “NANOCIENTÍFICOS” SOBRE LA ESTRUCTURA DE LOS ALIMENTOS

- **ALMIDÓN: una nanoestructura parcialmente auto-ensamblada?**
 - **MODELO 2: “Ladrillos”**
 - los gránulos de almidón están formados por la alternancia de depósitos amorfos y semicristalinos, entre 100 y 800 nm de espesor. Estas estructuras se denominan anillos de crecimiento
 - Bloque de 50-100 nm de longitud
 - La longitud de cadena de las ramificaciones de la amilopectina → tamaño, temperatura de fusión de los cristales ⇨ temperatura de gelificación de los gránulos
 - Alimentos con base de almidón: la amilosa y la amilopectina se pueden recristalizar parcialmente → digestión (niveles de glucosa en sangre)
 - Los residuos cristalinos pasan del estómago y del intestino delgado al colon donde pueden romperse por efecto de las enzimas → ácidos grasos de cadena corta (protección contra el cáncer de colon).



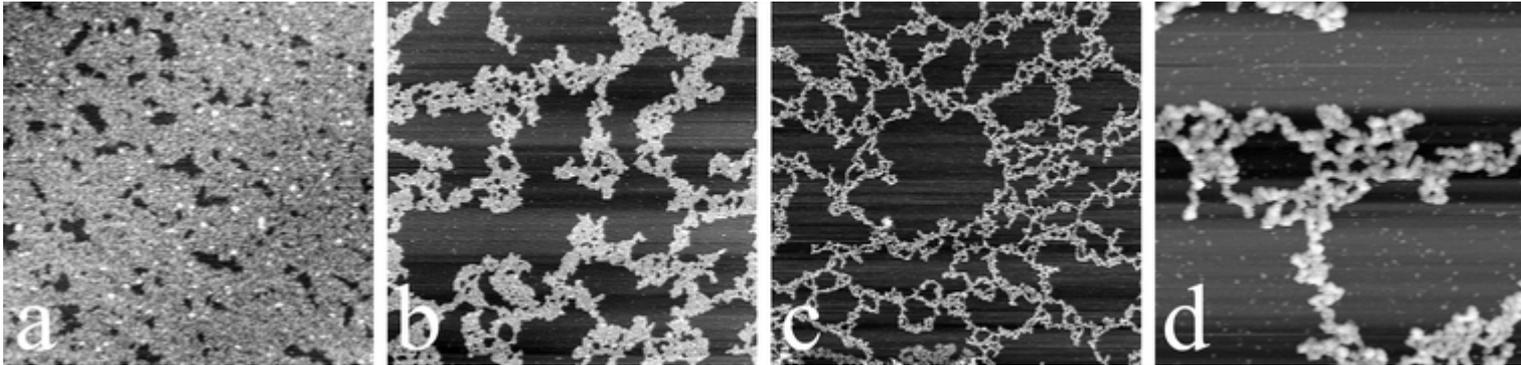
ESTUDIOS “NANOCIENTÍFICOS” SOBRE LA ESTRUCTURA DE LOS ALIMENTOS

- REDES DE PROTEÍNAS INTERFACIALES: auto-ensamblaje y desensamblaje en el procesado
 - Presencia de huecos: heterogeneidades o defectos en las redes de proteínas ➡
¿su origen?
 - » Según las proteínas son adsorbidas pueden extenderse o interactuar formando agregados y redes
 - » El espacio disponible para la adsorción va disminuyendo lo que restringe la interacción con nuevas proteínas adsorbidas
 - » Puntualmente los huecos disponibles pueden acomodar alguna otra proteína dando lugar a pequeñas interacciones con las moléculas vecinas
 - La presencia de estos huecos es importante para entender el desplazamiento de las proteínas debido a los surfactantes



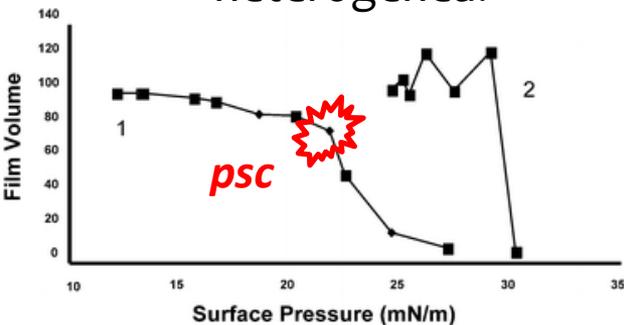
ESTUDIOS “NANOCIENTÍFICOS” SOBRE LA ESTRUCTURA DE LOS ALIMENTOS

- REDES DE PROTEÍNAS INTERFACIALES: auto-ensamblaje y desensamblaje en el procesado



Reproduced from *Soft Matter*, 2008, 4, 943-951 with permission of The Royal Society of Chemistry.

- La progresiva colonización de la interfase en presencia de surfactantes es heterogénea.



- Mediante AFM es posible monitorizar a través de modelos en 3D, la concentración efectiva de proteínas o su volumen en el proceso de desplazamiento.
- Existe un presión supercrítica (*psc*) a partir de la cual se rompe la red de proteínas, siendo éstas desplazadas por los surfactantes.

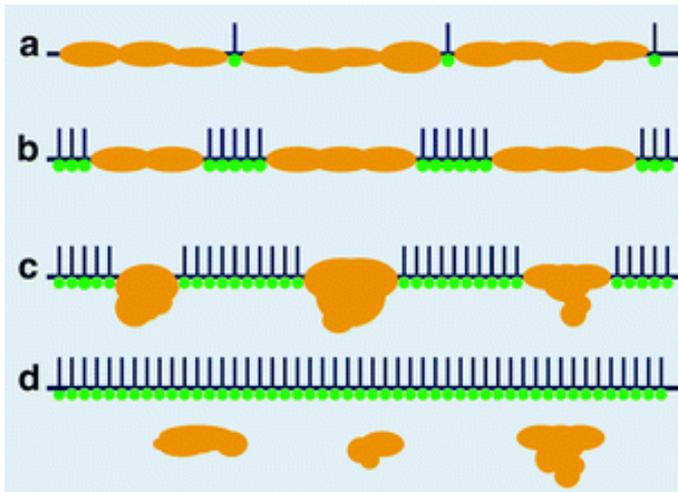
Cambios en el volumen superficial en la interfase aire/agua



ESTUDIOS “NANOCIENTÍFICOS” SOBRE LA ESTRUCTURA DE LOS ALIMENTOS

- REDES DE PROTEÍNAS INTERFACIALES: auto-ensamblaje y desensamblaje en el procesado

- Los defectos presentes en la red de proteínas son los responsables del desplazamiento orgénico.



*Reproduced from Soft Matter, 2008, 4, 943-951
with permission of The Royal Society of Chemistry.*

- a) Los defectos proporcionan un debilitamiento en la red que permite que los surfactantes entren en dicha red.
- b) A medida que se va adsorbiendo surfactante en la superficie, las proteínas van siendo desplazadas, comprimiéndose así la red de proteínas.
- c) Los dominios de surfactante continúan creciendo, empujando las proteínas hacia el interior de la fase acuosa.
- d) Finalmente, la red de proteínas falla, quedando restringida su existencia a la fase acuosa. La interfase queda dominada por la presencia de surfactantes.



DISEÑANDO NANOESTRUCTURAS EN LOS ALIMENTOS

- **ALMIDONES DE DISEÑO**

- Almidones Resistentes (AR): almidones que sobreviven al tránsito a lo largo del estómago y del intestino delgado y son fermentados en el colon
 - Desarrollo de almidones con valores de resistencia (AR) mejorados
 - » Si se puede elevar la temperatura de gelatinización del almidón, podría emplearse para restringir la gelatinización y aumentar la AR del almidón.
 - Manipulación de la biosíntesis en mutantes del almidón
 - » Variar la proporción amilosa/amilopectina ⇔ almidones en guisantes

- **Manipulación de la nanoestructura**



DISEÑANDO NANOESTRUCTURAS EN LOS ALIMENTOS

- DISEÑO DE (NANO)ESPUMAS Y EMULSIONES

- Mejora de la calidad del alimento como el valor nutricional
- Fortalecimiento de la red de proteínas \Rightarrow inhibir el desplazamiento por surfactantes y aumentar su tiempo de vida
 - » Influir en el aspecto de las emulsiones alimenticias
 - » Mejora en la textura y apariencia
 - La deformación de las gotas de aceite se relaciona con la tensión interfacial (presión de Laplace).
 - La adsorción de proteínas debería disminuir la tensión interfacial \rightarrow gotas más deformables
 - » Mejora de la rigidez de las gotas menos deformadas, lo que dará lugar a una mayor viscosidad \Rightarrow mejora en la textura y en el sabor en boca
- Estructuras interfaciales auto-ensambladas \rightarrow manipular el sistema cambiando la composición
- La calidad de un producto puede ser mejorada
 - La red de proteínas puede reforzarse entrecruzándola mediante tratamientos químicos, enzimáticos o físicos
- Control de la digestión de grasas



ESTATUS DE LAS NANOESTRUCTURAS NATURALES EN LOS ALIMENTOS

- Presencia de nanopartículas artificiales (NPAs) en los alimentos
 - Inclusión accidental o deliberada?
 - Pasos para monitorizar, regular y aprobar su uso en alimentos?
 - Etiquetado?
- NPAs no metabolizadas por el organismo
 - Información insuficiente
 - Ejemplo: nano-plata (agente microbial – suplemento alimenticio) ⇒
¿consecuencias de su ingestión?
- Todos los alimentos contienen nanosustancias y nanoestructuras
 - Naturales
 - Regulación de su uso
 - Productos genéticamente manipulados
 - Artificiales