

ÁCIDO CÍTRICO COMO AGENTE ENTRECruzANTE DE PELÍCULAS BIOBASADAS

Moro, María Sol

Instituto de Tecnología Celulósica ITC -Facultad de Ingeniería Química-UNL

Director/a: Inalbon, María Cristina

Área: Ingeniería

Palabras claves: xilano, quitosano, propiedades mecánicas.

INTRODUCCIÓN

El consumo creciente de materiales para envases, muchas veces de un solo uso, genera una problemática ambiental asociada, no solo, a los recursos no renovables utilizados, sino también, a su disposición final. La utilización de materias primas renovables y biodegradables, contrarresta ambas problemáticas¹. Investigaciones actuales proponen la utilización de hemicelulosas² (segundo polisacárido vegetal más abundante) para la obtención de películas delgadas, sin embargo, las películas obtenidas son fuertemente afectadas por la humedad y tienen baja resistencia mecánica. Una manera de mejorar estas propiedades es mediante la combinación con otro polielectrolito como el quitosano. Esto último ha permitido obtener películas delgadas con propiedad interesante. En este trabajo se propone obtener las películas delgadas de xilano/quitosano y estudiar el efecto de un agente entrecruzante natural y no tóxico, el ácido cítrico, y tratamiento térmico, para mejorar las propiedades de estas películas.

OBJETIVOS

- Mejorar la resistencia a la tracción de películas delgadas basadas en xilano/quitosano, mediante entrecruzamiento químico utilizando un agente entrecruzante natural y no tóxico, el ácido cítrico y temperatura.
- Evaluar el efecto de la cantidad de ácido cítrico en la resistencia a la tracción de las películas.
- Evaluar el efecto del tiempo de tratamiento térmico en la resistencia a la tracción de las películas.

Título del proyecto: PELÍCULAS BIODEGRADABLES Y BIOACTIVAS OBTENIDAS A PARTIR DE XILANO Y QUITOSANO.

Instrumento: PIP 11220210100627CO

Año convocatoria: 2022

Organismo financiador: CONICET

Director/a: Inalbon, María Cristina

METODOLOGIA

Obtención de películas delgadas

Las películas fueron obtenidas a partir de suspensiones estables de complejos de polielectrolitos (PECs). Los mismos están formados por la combinación de polielectrolitos naturales; uno catiónico, el quitosano (obtenido a partir de la quitina de crustáceos), y otro aniónico, el xilano, extraído de madera de álamo³. Se utilizó una relación de masa 70/30, es decir 70% de xilano y 30% de quitosano. Para la obtención de las suspensiones de PECs se prepararon soluciones de quitosano de 2,5 g/L a pH 4 (con ácido acético), y soluciones de xilano de 4g/L. El agente de entrecruzamiento, ácido cítrico (AC) se agregó a la solución de xilano en diferentes proporciones. En esta solución se agregó además un catalizador, el hipofosfito de sodio. Se evaluó el uso de AC en las siguientes concentraciones: 0%, 2,5%, 5%, 7,5% y 10% referidas al peso seco de PECs de la película y se utilizó una cantidad de catalizador igual a la mitad de AC en cada caso. Luego, se ajustó el pH de la solución a 4,0. Las suspensiones de PECs se obtuvieron mediante el agregado lento de la solución de xilano sobre la de quitosano que se encontraba en continua agitación. Estas suspensiones fueron sonicadas con un sonicador ultrasónico durante dos minutos y luego se colocaron, en un molde de silicona, en una estufa con circulación forzada a 45°C donde se evaporó el agua y se obtuvieron las películas. Estas películas se llevaron a una estufa a 60°C y se realizó vacío de 650mmHg para completar la evaporación del agua.

Las películas se trataron térmicamente a 155°C durante 30 ó 60 minutos; para permitir que a esta temperatura se produzcan reacciones de entrecruzamiento iónico entre el xilano y el quitosano, mediante la formación de enlaces imina. Además, las reacciones de esterificación con el ácido cítrico también se ven favorecidas a elevadas temperaturas.

Posteriormente las películas se dejaron enfriar y se lavaron en agua a pH 4,0 durante 1 hora para eliminar las sales y se secaron bajo tensión entre dos telas absorbentes.

Determinación de solubilidad

Para la determinación de la solubilidad, las películas se cortaron en muestras de aproximadamente 1,2 x 1,2 cm². Se colocaron en estufa de vacío a 60°C y 650 mmHg por 48 horas, y se registró el peso seco (*inicial*) de cada muestra. Luego, se colocaron en agua destilada durante 4 horas. Se retiraron del agua y se colocaron nuevamente en estufa de vacío a 60°C y 650mmHg, registrando el peso nuevamente (*peso seco final*). Utilizando estos datos, se calculó la solubilidad con la siguiente ecuación:

$$\text{Solubilidad (\%)} = 100 * \frac{\text{Peso seco inicial} - \text{Peso seco final}}{\text{Peso seco inicial}}$$

Determinación de resistencia a la tracción

Las películas fueron caracterizadas mediante el ensayo de resistencia a la tracción y elongación hasta la ruptura, según la norma ASTM D882, utilizando una máquina de universal ensayos INSTRON 3340, con celda de carga de 1000 N una velocidad de 3 mm/min y condiciones de 23 °C y 50 % HR. Para cada tratamiento, se cortaron muestras en forma de rectángulo de 5 mm de ancho y el largo suficiente para utilizar una distancia inicial entre mordazas de 22mm.



RESULTADOS

Se obtuvieron películas delgadas traslúcidas de 50 μm de espesor. La solubilidad de las mismas varió entre 0,4 a 3%; sin mostrar una tendencia respecto a las condiciones de tratamiento o al contenido de ácido cítrico.

Resistencia a la tracción

La figura 1 muestra la resistencia a la tracción de las películas tratadas térmicamente durante 30 minutos. Se observa que durante el tratamiento térmico se produjeron reacciones de entrecruzamiento covalentes entre las cadenas de xilano y quitosano ya que para las películas sin el agregado de AC la resistencia a la tracción aumenta un 43%. El agregado de AC permite aumentar un poco más esta resistencia, aunque no significativamente. La elongación de las películas aumenta un 100% con el tratamiento térmico y la presencia del AC solo es favorable cuando se encuentra en un dosaje de 7,5%. El agregado de 10% de AC resulta ser excesivo ya que no aumenta la resistencia a la tracción y solo modifica la elongación de las películas.

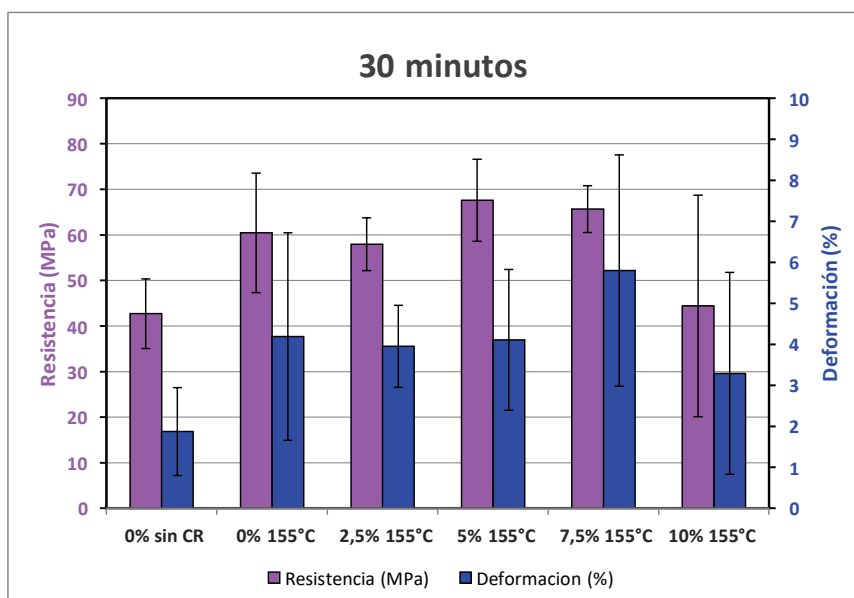


Figura 1: Resistencia a la tracción (MPa) y elongación (%) de las películas de xilano/quitosano con diferentes cantidades de ácido cítrico y tratadas a 155°C 30 minutos.

La figura 2 muestra la resistencia a la tracción de las películas tratadas térmicamente durante 60 minutos. Al igual que en el caso anterior se observa que el tratamiento térmico aumenta la resistencia de las películas logrando valores muy similares a los obtenidos con 30 minutos de tratamiento. En este caso el agregado de AC no modifica significativamente los valores de resistencia obtenidos si se comparan con las películas tratadas térmicamente sin el uso de AC. El aumento de la elongación supera el 200% para el tratamiento térmico de 60 minutos, y al igual que para el caso de la resistencia el uso del AC no cambia significativamente este valor.

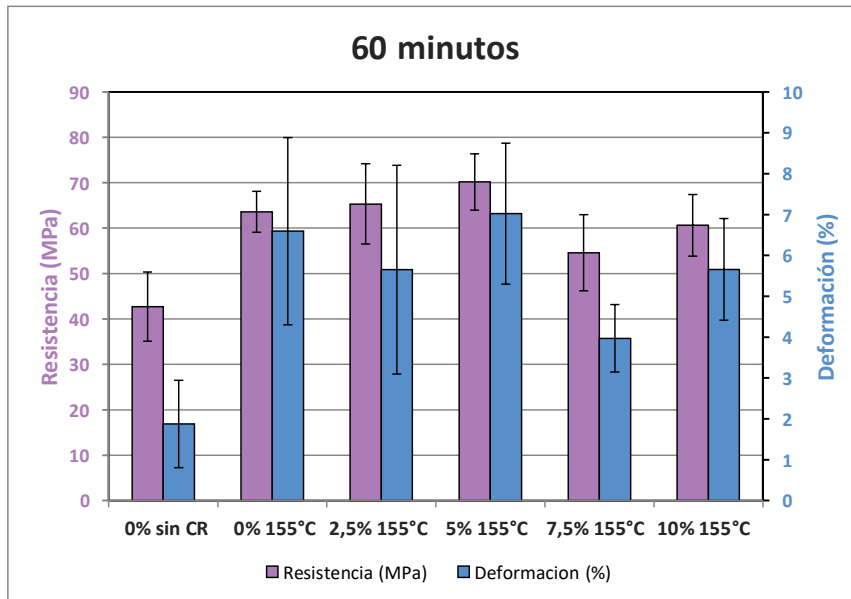


Figura 2: Resistencia a la tracción (MPa) y elongación (%) de las películas de xilano/quitosano con diferentes cantidades de ácido cítrico y tratadas a 155°C 60 minutos.

CONCLUSIONES

Fue posible obtener películas delgadas biobasadas de buen aspecto y con propiedades mecánicas interesantes. Se alcanzaron valores de resistencia a la tracción de 42 MPa que pudieron ser aumentadas un 48% mediante tratamiento térmico a 155°C durante 60 minutos. Si bien la elongación de las películas sin tratamiento solo llegaba a un 19%, el tratamiento térmico (155°C, 60 minutos) logró aumentar esta capacidad hasta 65%; obteniéndose películas con un comportamiento muy interesante para uso en envases. El uso del ácido cítrico, mejoró levemente esta propiedad, pero no en la magnitud que se esperaba. Las películas con mejores resultados de resistencias a la tracción y elongación en la rotura se obtuvieron con el 5% de ácido cítrico para ambos tiempos 30 y 60 minutos de tratamiento térmico.

BIBLIOGRAFIA

- (1) **Nechita, P., Mirela, R., Ciolacu, F.** Xylan Hemicellulose: A Renewable Material with Potential Properties for Food Packaging Applications. *Sustainability* 2021, 13, 13504. <https://doi.org/10.3390/su132413504>
- (2) **Hui S., Hui S., Biao Y., Huijuan Z., Yu H.** 2019. Facile and green preparation of hemicellulose based film with elevated hydrophobicity via crosslinking with citric acid. *RSC Adv.*, 2019, 9, 2395. <https://doi.org/10.1039/c8ra09937e>
- (3) **Schnell, C. N., Galván, M. V., Solier, Y. N., Inalbon, M. C., Zanuttini, M. A., Mocchiutti, P.** 2021. High strength biobased films prepared from xylan/chitosan polyelectrolyte complexes in the presence of ethanol. *Carbohydr. Polym.*, 273, 118602. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118602>