

MEJORA DE PROPIEDADES DE PELICULAS DELGADAS DE XILANO QUITOSANO MEDIANTE ENTRECruzAMIENTO QUÍMICO.

Camaño Erhardt, Martina

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

Director/a: Mocchiutti, Paulina

Codirector/a: Inalbon, María Cristina

Área: Ingeniería

Palabras claves: Propiedades mecánicas, humedad de equilibrio, hinchamiento.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, es necesario mejorar aspectos ambientales y de sostenibilidad en la industria del embalaje. Numerosas investigaciones buscan reemplazar polímeros sintéticos, por polímeros naturales y biodegradables, utilizando hemicelulosas, alginato, almidón, quitosano, entre otros. La formación de películas delgadas con hemicelulosas presentan resistencia mecánica relativamente baja, una alta permeabilidad a los gases, y además son solubles en agua. La combinación de hemicelulosas (más precisamente xilano) con quitosano, permite la obtención de películas delgadas con estas propiedades mejoradas. En este trabajo se propone mejorar, aún más, las propiedades de películas basadas en xilano/quitosano mediante el uso de un agente de entrecruzamiento, el ácido cítrico y temperatura.

OBJETIVOS

- Mejorar las propiedades de películas delgadas de xilano/quitosano, mediante el entrecruzamiento químico utilizando ácido cítrico y temperatura.
- Evaluar el efecto de la cantidad de agente entrecruzante en las propiedades de las películas xilano/quitosano.
- Evaluar el efecto del tiempo de tratamiento térmico en las propiedades de estas películas.

Título del proyecto: MEJORA DE PROPIEDADES DE PELICULAS BASADAS EN XILANO EXTRAIDO DE MADERA DE ALAMO. MODIFICACION QUIMICA Y/O AGREGADO DE CELULOSA NANOFIBRILAR.

Instrumento: PICT 03246

Año convocatoria: 2019

Organismo financiador: AGENCIA NACIONAL DE PROMOCION DE LA INVESTIGACION, EL DESARROLLO TECNOLOGICO Y LA INNOVACIÓN

Director/a: Mocchiutti, Paulina

METODOLOGIA

Formación de las películas

Se prepararon películas basadas en xilano (Xil), hemicelulosa extraída de madera de álamo, y quitosano (Q), polisacárido proveniente de la quitina presente en crustáceos, en una relación 70 Xil/30 Q (p/p)% a pH 4,0. Las películas fueron obtenidas por el método de volcado/evaporación de las suspensiones de complejos de polielectrolitos (PECs) formadas con un polielectrolito catiónico (quitosano) y otro aniónico (xilano). Estas suspensiones se obtuvieron mediante el agregado lento de una solución de 4g/L

de xilano a una solución de quitosano (2,5g/L) que se encontraba en continua agitación; ambas soluciones a pH 4.

En la solución de xilano, previo a la obtención de los PECs, se agregó ácido cítrico (AC) como agente entrecruzante, y de hipofosfito de sodio (NaPO_2H_2) que se utilizó como catalizador; luego se ajustó el pH a 4,0.

Para evaluar el efecto de la cantidad de ácido cítrico, se utilizaron diferentes dosajes: 0%, 2,5%, 5%, 7,5% y 10% de AC respecto al peso de PECs de la película. La cantidad de catalizador en cada caso correspondió a la mitad del AC utilizado.

Las suspensiones de PECs se volcaron en moldes rectangulares de silicona y se evaporaron en estufa de circulación forzada a 45°C hasta obtener una película delgada seca.

Posteriormente se realizó un tratamiento térmico de las mismas a 155°C y distintos tiempos (30 min y 60 min). A altas temperaturas, ocurren reacciones de entrecruzamiento (crosslinking) covalente entre las cadenas poliméricas de xilano y quitosano por formación de enlaces imina. Asimismo, en las películas con el agregado de ácido cítrico (agente de entrecruzamiento no tóxico) a altas temperaturas y en presencia de un catalizador, ocurren además reacciones de esterificación.

Luego las películas se lavaron en agua a pH 4,0 y 23°C durante 1 hora y se secaron bajo tensión.

Determinación de propiedades de las películas

Las películas fueron caracterizadas mediante la determinación de la humedad de equilibrio en un ambiente de 75%HR, capacidad de hinchamiento y la resistencia a la tracción en húmedo.

Para la determinación de la humedad de equilibrio, las películas se acondicionaron durante 24 hs a 50% HR y 23°C y se cortaron en muestras de aproximadamente 1,2 x 1,2 cm². Se colocaron en estufa de vacío a 60°C y 660 mmHg por 48 horas, y se registró el peso seco (inicial) de cada muestra. Luego, se colocaron en desecador a 75% HR y 23°C. Se registró el peso de todas las muestras a las 24, 48, 72 y 192 horas de estar expuestas a dichas condiciones. El contenido de humedad de equilibrio (%) para cada tiempo, se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Humedad de equilibrio (\%)} = 100 * \frac{\text{Peso } x \text{ horas} - \text{Peso seco}}{\text{Peso seco}}$$

Para la determinación de la capacidad de hinchamiento, también se obtuvieron muestras de aproximadamente 1,2 x 1,2 cm². Se colocaron en estufa de vacío a 60°C y 660 mmHg por 48 horas, y se registró el peso seco (inicial) de cada una. Luego, se sumergieron en agua destilada durante 4 horas. Se retiraron del agua, se eliminó el exceso de líquido presionándolos ligeramente entre dos secantes, y se registró el peso nuevamente (*peso húmedo final*). Utilizando estos datos se calculó la capacidad de hinchamiento (%) con la siguiente ecuación:

$$\text{Capacidad de hinchamiento (\%)} = 100 * \frac{\text{Peso húmedo final} - \text{Peso seco inicial}}{\text{Peso seco inicial}}$$

Las películas fueron caracterizadas mediante el ensayo de resistencia a la tracción en húmedo y elongación hasta la ruptura, utilizando una máquina de ensayos universal INSTRON 3340, con celda de carga de 1000 N y en condiciones de 23 °C y 50 % HR. Para cada tratamiento, se cortaron muestras en forma de rectángulo. Y se determinó la resistencia a la tracción en húmedo luego de la inmersión de las películas en agua destilada a 23°C por 1 hora, siguiendo la norma ISO 3781:1983 con una distancia inicial entre las mordazas de 22 mm.

RESULTADOS

El espesor de las películas obtenidas varió entre 45 y 55 μ m.

No se encontraron diferencias significativas en el contenido de humedad de equilibrio de las diferentes películas con ácido cítrico y luego del tratamiento térmico. El valor promedio de la humedad de equilibrio fue de 24% a las 24 hs. y se mantuvo constante durante los 8 días.

La figura 1 muestra la capacidad de hinchamiento de las películas. Considerando que las películas sin el agregado de AC y sin el tratamiento térmico presentaron una capacidad de hinchamiento de 292%, se puede comprobar 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 capacidad de hinchamiento disminuye a 176 con 30 minutos de tratamiento y a 149 con 60 minutos. Además, se puede observar que el AC también actuó como agente entrecruzante ya que disminuyó aún más la capacidad de hinchamiento de las películas.

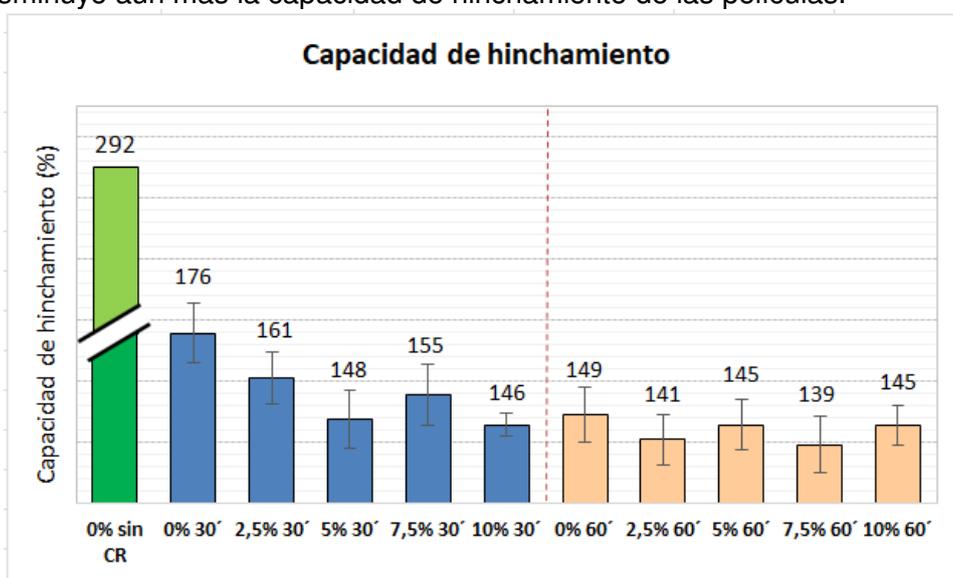


Figura 1: capacidad de hinchamiento (%) de las películas de xilano/quitosano con diferentes cantidades de ácido cítrico y tratadas a 155°C diferentes tiempos (30 y 60 minutos)

La figura 2 y 3 muestran la resistencia a la tracción en húmedo y la elongación de las películas tratadas a 155°C durante 30 y 60 minutos respectivamente. De la misma forma que para el hinchamiento, esta propiedad muestra que el tratamiento térmico mejora la interacción entre los polielectrolitos aumentando la resistencia a la tracción, aunque la elongación se reduce. El agregado del ácido cítrico permite aumentar aún más la resistencia a la tracción pero solo si se encuentra en una concentración menor al 2,5% para el tratamiento de 30 minutos, no produciendo cambios significativos en la elongación. Sin embargo, cuando se realizó el tratamiento durante 60 minutos, dosajes de 5% mostraron mejores resultados ya que la resistencia alcanzada aumenta significativamente, disminuyendo levemente la elongación.

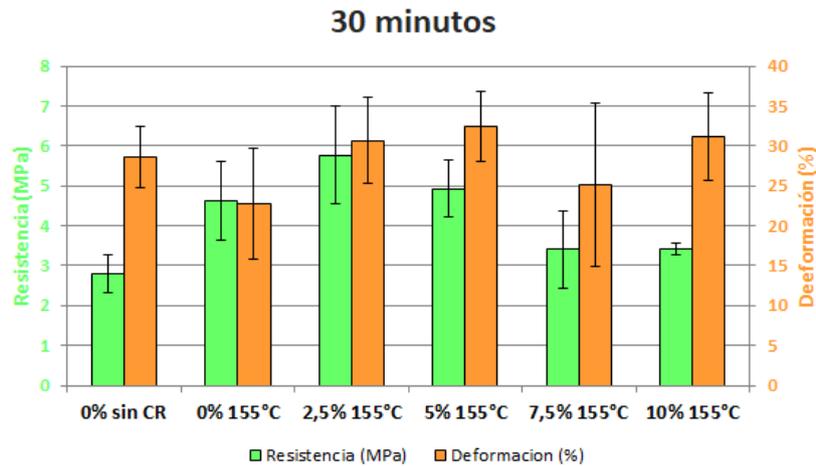


Figura 2: Resistencia a la tracción (MPa) en húmedo y elongación (%) de las películas de xilano/quitosano con diferentes cantidades de ácido cítrico y tratadas a 155°C 30 minutos

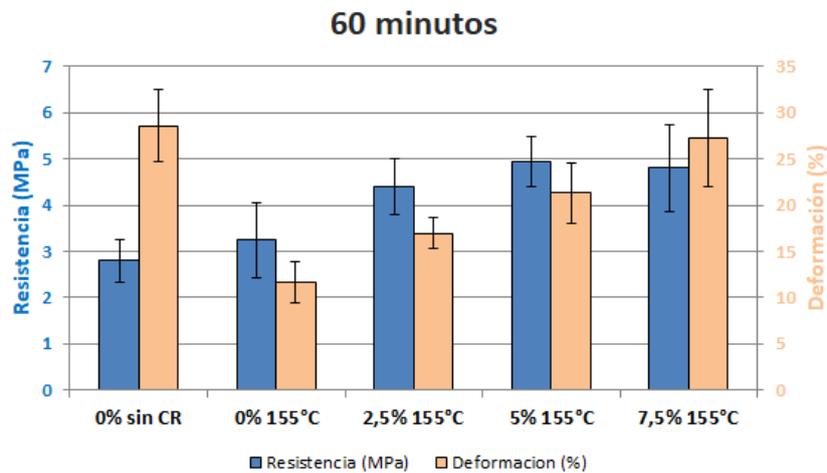


Figura 3: Resistencia a la tracción (MPa) en húmedo y elongación (%) de las películas de xilano/quitosano con diferentes cantidades de ácido cítrico y tratadas a 155°C 60 minutos

CONCLUSION

En este trabajo, fue posible mejorar las propiedades de las películas delgadas biobasadas mediante el uso de distintos dosajes de un agente entrecruzante natural y no tóxico; el ácido cítrico, seguido de tratamientos térmicos a 155°C durante diferentes tiempos. Los resultados de capacidad de hinchamiento permiten verificar que durante el tratamiento térmico se producen entrecruzamiento químico, ya que, esta propiedad disminuye un 60% con 30 minutos de tratamiento, y un 50% con 60 minutos. Particularmente cuando el tratamiento térmico es de 30 minutos, la presencia del ácido cítrico mejora aún más esta propiedad. Los valores de resistencia a la tracción en húmedo confirman esta conclusión, ya que, el tratamiento térmico aumenta esta resistencia y, para aquellos films tratados 60 minutos, cuanto mayor es el contenido de agente entrecruzante, mayor es este aumento. En cambio, para 30 minutos, el valor más alto de resistencia se obtuvo para el film con un contenido de ácido cítrico del 2.5% y luego disminuye gradualmente cuando el contenido de agente entrecruzante aumenta.