

# INFLUENCIA DEL AGREGADO DE PLASTIFICANTE EN PELÍCULAS DE QUITOSANO

María V. Debandi, Celina R. Bernal, Nora J. François  
Grupo de Aplicaciones de Materiales Biocompatibles, ITPN (UBA – CONICET)  
Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires. Paseo Colón 850. C1063ACV.  
Buenos Aires. ARGENTINA  
mdebandi@fi.uba.ar

## Introducción

El quitosano es un biopolímero que ofrece un gran espectro de aplicaciones gracias a sus propiedades físico-químicas, su capacidad antimicrobiana así como a la posibilidad de generar materiales compuestos.

Como las películas preparadas con biopolímeros resultan frágiles y quebradizas se utilizan plastificantes. Estas sustancias incrementan la flexibilidad de la película modificando las propiedades mecánicas y físicas.

Se prepararon películas de quitosano en las que se analizó la influencia del agregado de glicerol como plastificante sobre el comportamiento mecánico, de barrera y la capacidad de absorción de agua.

## Materiales y Métodos

Se utilizó quitosano (Q) de peso molecular medio y 85% de grado de deacetilación (Aldrich Chemistry), glicerol (G) 87%*m/m* (Cicarelli), ácido láctico (AL) 85-90%*m/m* (Cicarelli) p.a. y agua desionizada (Sistema Simplicity UV, Millipore).

Se obtuvieron las películas por casting y evaporación de solvente de las dispersiones poliméricas preparadas con 3%*m/m* de Q en AL 1%*m/v*.

La concentración de plastificante se varió en relación 2:1; 1:1; 0,5:1 y 0:1 respecto al contenido másico de quitosano.

Se utilizaron placas de polipropileno manteniendo una relación masa de dispersión polimérica/superficie de placa de 230mg.cm<sup>-2</sup>. El secado se realizó en estufa a 50±1°C y finalmente a 25±1°C hasta peso constante.

El espesor de las películas se determinó con un espesímetro digital (SCHWYZ), precisión 0.001mm.

### Transmisión de vapor de agua

Se realizaron los ensayos gravimétricos por el método desecante según la norma ASTM E96:00.

Se utilizaron celdas de acrílico de 7,07.10<sup>-4</sup>m<sup>2</sup> de área de transferencia. Las experiencias se llevaron a cabo a 25±1°C y 75% de humedad relativa. Se calculó para cada tipo de película la velocidad de transmisión de agua (WVT) según la ecuación (1).

$$WVT = \frac{(G/t)}{A} \quad (1)$$

Siendo  $G/t$  la pendiente de la recta obtenida al representar la masa de agua absorbida en las celdas en función del tiempo y  $A$  área de transferencia de la celda.

Hinchamiento (“swelling”)

El grado de hinchamiento másico ( $Q_m$ ) por incorporación de solvente se determinó a  $25\pm 1^\circ\text{C}$ . Se midió la masa de agua absorbida en función del tiempo y se calculó  $Q_m$  según la ecuación (2).

$$Q_m(t) = \frac{m_{\text{película húmeda}} - m_{\text{película seca}}}{m_{\text{película seca}}} \quad (2).$$

Siendo  $m_{\text{película húmeda}}$  la masa de la película a tiempo  $t$  y  $m_{\text{película seca}}$  la masa inicial de la película.

Ensayos de tracción uniaxial

Se estudió el comportamiento mecánico de los materiales por medio de ensayos de tracción uniaxial sobre muestras tipo halterio en una máquina de Ensayos Universales INSTRON modelo 5982 (norma ASTM D 882 – 02). Los ensayos se realizaron a una velocidad de 10mm/min.

Se obtuvieron las curvas tensión-deformación. Se determinaron la tensión a la rotura ( $\sigma_{rot}$ ) y la deformación a la rotura ( $\epsilon_{rot}$ ).

### Resultados y discusión

Las películas resultaron homogéneas y transparentes. El agregado de glicerol aumenta su flexibilidad porque disminuye las atracciones intermoleculares aumentando la movilidad de las cadenas poliméricas [1].

Se observó un incremento del espesor con el aumento del contenido de glicerol variando de  $100$  a  $250\pm 1\mu\text{m}$ . El quitosano es una macromolécula lineal hidrofílica que al formar películas se estructura en forma de capas.

Las moléculas de glicerol tienden a incrementar el espaciado entre las cadenas poliméricas ubicadas en cada capa en vez de separar las capas entre sí, porque debido a su radio hidrodinámico no podrían ubicarse en el espacio existente entre las mismas [2]. Así se reduce la densidad de empaquetamiento polimérico que afecta el comportamiento de barrera al vapor de agua.

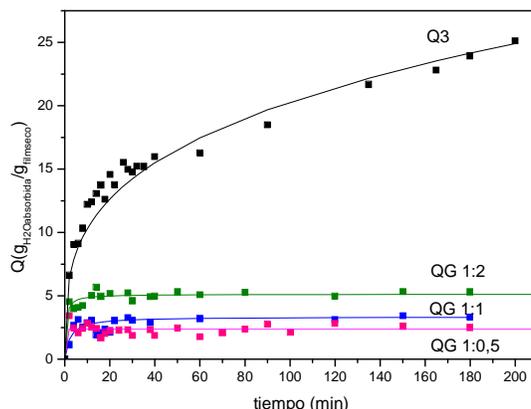
En la **Tabla 1** se observa un aumento significativo de la WVT con el agregado de glicerol.

Película(Q:G)	WVT(g/h m <sup>2</sup> )
(1:0)	11,57±0,28
(1:0,5)	21,09±0,31
(1:1)	28,53±0,55
(1:2)	40,55±2,46

**Tabla 1:** Transmisión de vapor de agua

En la **Tabla 2** se presentan los  $Q_m$  a los 60 minutos de iniciado el ensayo. Para las matrices preparadas con glicerol los valores coinciden con los valores de equilibrio. Para la matriz sin plastificante el  $Q_m$  de equilibrio no se alcanza debido a que la película no mantiene su integridad estructural (**Fig.1**).

Las moléculas de glicerol rodean a las moléculas de quitosano uniéndose a ellas mediante puentes hidrógeno en sitios específicos (-OH, -NH<sub>2</sub>). A medida que aumenta el contenido de glicerol, se generan clusters de moléculas de plastificante rodeando las primeras moléculas de glicerol unidas a las cadenas poliméricas produciendo una red de moléculas de glicerol unidas por puente hidrógeno [2]. De esta manera aumentarían las uniones intermoleculares entre capas adyacentes.



**Fig.1:** Grado de inchiamento en función del tiempo para películas de quitosano preparadas con diferentes composiciones de glicerol

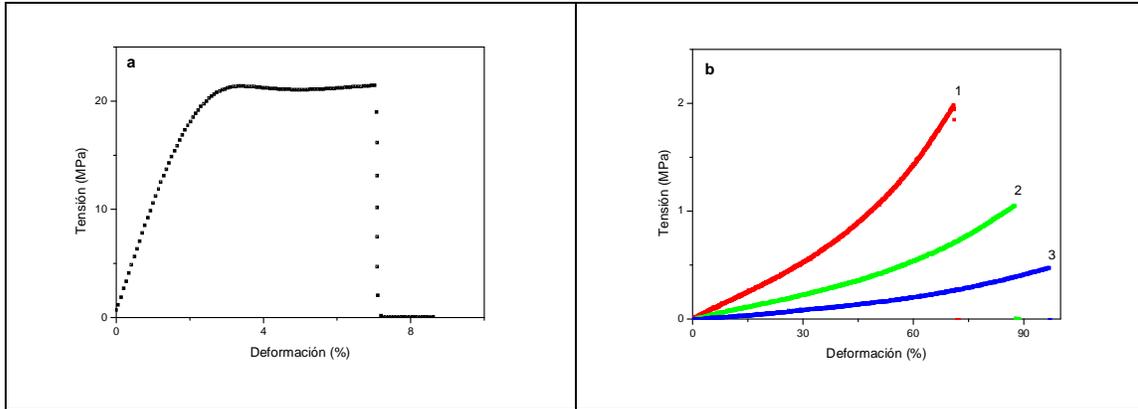
Película(Q:G)	Q <sub>m</sub>
(1:0)	17,5
(1:0,5)	2,4
(1:1)	3,2
(1:2)	5,1

**Tabla 2:** Grado de inchiamento másico a los 60 minutos

En los ensayos de inchiamento se observó que el uso de glicerol mantiene la estructura fílmica y que el Q<sub>m</sub> aumenta linealmente con el contenido de plastificante.

La **Fig.2** muestra curvas tensión-deformación obtenidas en tracción uniaxial para los distintos materiales. Para QG(1:0) se observa un comportamiento dúctil con un punto de fluencia seguido de ablandamiento por deformación. Las muestras con plastificante exhiben un comportamiento elastomérico caracterizado por gran elongación a la rotura (superior al 2000% para el máximo contenido de glicerol) (**Tabla 3**). Se encontró una relación lineal entre el contenido de glicerol y el % de deformación (**Fig.3**).

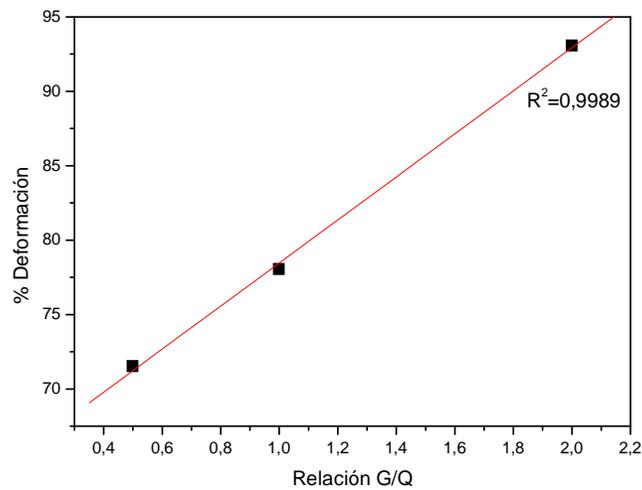
Los cambios en las propiedades mecánicas por el agregado de plastificante pueden corresponderse a la debilitación de las fuerzas intermoleculares entre las cadenas de quitosano adyacentes, aumentando el volumen libre y disminuyendo la resistencia mecánica [3]. Así, el aumento en la concentración de plastificante provoca una reducción en la  $\sigma_{rot}$  debido a menores interacciones intermoleculares, permitiendo un mayor deslizamiento de las cadenas y aumentando la elongación de las películas.



**Fig.2:** Curvas tensión-deformación **(a)**Q3; **(b-1)**QG(1:2); **(b-2)**QG(1:1); **(b-3)**QG (1:0,5)

Película(Q:G)	$\sigma_{rot}$ (MPa)	$\epsilon_{rot}$ (%)
(1:0)	20,946	4,52
(1:0,5)	1,775	71,52
(1:1)	0,958	78,04
(1:2)	0,458	93,07

**Tabla 3:** Efecto del agregado de glicerol sobre el comportamiento mecánico de las películas de Q



**Fig.3:** Efecto del agregado de glicerol sobre la deformación% de películas de quitosano

## Referencias

- [1] Ziani, K.; Oses, J.; Coma, V.; Mate, J.I.; LWT-Food Science and Technology, 2008, 41, 2159–2165.

[2] Quijada-Garrido, I.; Iglesias-González, V.; Mazón-Arechederra, V. J.; Barrales-Rienda, M.; Carbohydrate Polymers, 2007, 68, 173-186.

[3] Sobral, P. J. A.; Menegalli, F. C.; Hubinger, M. D.; Roques, M. A.; Food Hydrocolloids, 2001, 15, 423-432.