

INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE MEZCLAS DE ZEOLITA Y BENTONITA EN LA PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA DE PELÍCULAS DE QUITOSANA

Mario A. García^{1*}, Brian Morejón², Daliannis Rodríguez² y Alicia Casariego²

¹Facultad de Ciencias Agropecuarias y Recursos Naturales, Universidad Técnica de Cotopaxi. Av. Simón Rodríguez s/n Barrio El Ejido, Sector San Felipe, Latacunga, Ecuador.

²Instituto de Farmacia y Alimentos, Universidad de La Habana, Calle 222 No. 2317, CP 13600, La Habana, Cuba.
E-mail: marioifal@gmail.com

Recibido: 01-11-2018 / Revisado: 20-11-2018 / Aceptado: 10-12-2018 / Publicado: 08-01-2019

RESUMEN

Se evaluó el efecto de la adición de mezclas de micropartículas de zeolita natural y bentonita en la permeabilidad al vapor de agua (WVP) de películas de quitosana obtenidas a partir de quitina de langosta común (*Panulirus argus*). Las disoluciones formadoras de películas se prepararon disolviendo la quitosana (1,5 y 2,0 % m/v) en una disolución al 1 % (v/v) de ácido láctico y posterior mezcla con las dispersiones de zeolita y bentonita entre 1 y 3 % (m/m de quitosana). Existió una tendencia al aumento de la WVP con la adición de zeolita y bentonita, mientras que su empleo combinado la disminuyó, independientemente de la concentración de polímero. Las concentraciones de zeolita y bentonita en las mezclas optimizadas fueron 0,31 y 2,69 % (m/m de quitosana) y 0,64 y 2,36 % (m/m de quitosana) para las películas de quitosana al 1,5 y 2 % (m/m), respectivamente.

Palabras clave: zeolita, bentonita, permeabilidad al vapor de agua, películas de quitosana.

ABSTRACT

Influence of the addition of mixes of zeolite and bentonite in the water vapor permeability of chitosan films

The effect of the addition of microparticle mixtures of natural zeolite and bentonite on the water vapor permeability (WVP) of chitosan films obtained from chitin of common lobster (*Panulirus argus*) was evaluated. The film-forming solutions were prepared by dissolving chitosan (1.5 and 2.0 % w/v) in a 1 % (v/v) solution of lactic acid and subsequent mixing with the dispersions of zeolite and bentonite between 1 and 3 % (w/w of chitosan). There was a tendency to increase the WVP with the addition of zeolite and bentonite, while their combined use decreased it, regardless of the polymer concentration. The concentrations of zeolite and bentonite in the optimized mixtures were 0.31 and 2.69 % (w/w of chitosan), and 0.64 and 2.36 % (w/w of chitosan) for the chitosan films at 1, 5 and 2 % (w/w), respectively.

Keywords: zeolite, bentonite, water vapor permeability, chitosan films.

INTRODUCCIÓN

A pesar de que la mayoría de los productos poliméricos sintéticos derivados del petróleo garantizan la protección deseada en términos de costo, conveniencia, formato, marketing y características físicas, químicas y ópticas, tienen la desventaja de que no son biodegradables, siendo responsables de gran parte de los residuos contaminantes que se acumulan en la naturaleza. El reemplazo de los envases sintéticos convencionales por materiales biodegradables puede

***Mario A. García Pérez:** Licenciado en Ciencias Alimentarias (IFAL, Universidad de La Habana, 2006). Master en Ciencia y Tecnología de los Alimentos (IFAL, Universidad de La Habana, 2009). Doctor en Ciencias de los Alimentos (IFAL, Universidad de La Habana, 2015). Honoris Causa como Benemérito de la Investigación y de la Innovación (2016), Centro de Investigaciones en Agricultura y Protección Ambiental, Universidad de Nápoles «Federico II», Italia. Su área de investigación está relacionada con el empleo de productos naturales en la industria alimentaria y desarrollo de materiales biodegradables como método de envasado activo de alimentos.

reducir el uso de recursos no renovables y disminuir los desechos ambientales a través del reciclado biológico del sistema (1).

Uno de los materiales biodegradables más usados es la quitosana, polisacárido que ha tomado mucho auge por su poco impacto ambiental y su infinidad de aplicaciones (2), especialmente en la industria alimentaria. Una de las dificultades que presentan las películas de quitosana está relacionada con su permeabilidad al vapor de agua (WVP), por lo que para disminuir la WVP de estas películas de naturaleza hidrofílica se han incorporado en su estructura materiales hidrófobos como lípidos neutros (3), ácidos grasos y ceras. Otra forma para mejorar sus propiedades de barrera, es aumentar la tortuosidad a la difusión mediante la adición de micro y nanopartículas (4, 5).

En este contexto, el presente trabajo evaluó la influencia de la concentración de polímero y mezclas de micropartículas de zeolita y bentonita en el espesor, contenido de humedad y permeabilidad al vapor de agua de películas de quitosana.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se emplearon quitosana, obtenida en el Centro de Investigación y Desarrollo de Medicamentos (La Habana, Cuba) por N-desacetilación de la quitina de langosta común (*Panulirus argus*) con un grado de desacetilación aproximadamente del 74 %, Tween 80 (Acros Organics, Bélgica), glicerol (Merck, Alemania), zeolita natural (Clinoptilolita, $\text{Ø} < 32 \mu\text{m}$) y bentonita natural ($\text{Ø} < 32 \mu\text{m}$), suministradas ambas por el Instituto de Ciencia y Tecnología de los Materiales (Universidad de La Habana, Cuba), ácido láctico al 90 % (Merck, Alemania) y agua destilada.

Las disoluciones formadoras de películas de quitosana se prepararon disolviendo la quitosana en una disolución al 1 % (v/v) de ácido láctico con agitación magnética durante 2 h a temperatura ambiente. Las micropartículas de zeolita y bentonita se añadieron a 10 mL de disolución de ácido láctico al 1 % (v/v), agitando vigorosamente por un tiempo de 24 h. Posteriormente, se adicionaron lentamente 110 mL de la disolución de quitosana a la dispersión de zeolita y bentonita. La mezcla se agitó continuamente durante 1 h y se añadió Tween 80 al 0,1 % (v/v) y glicerol en una proporción de 25 mL/g de quitosana, luego se vertió en

moldes de vidrio de 400 cm². Las disoluciones se secaron en estufa a 60 °C durante 18 h sin circulación de aire (6).

Con el objetivo de evaluar la influencia de la adición de mezclas de zeolita y bentonita en la WVP de las películas se empleó el programa Design Expert 8.0.6 (Stat-Ease Inc., Minneapolis, EE.UU.) para el diseño de mezcla IV Óptimo para la formulación de las películas. Se utilizó el método de optimización numérica para generar modelos matemáticos que describan las variaciones de la WVP. Para la optimización se aplicaron las siguientes restricciones: menor porcentaje de zeolita, mayor porcentaje de bentonita y menor WVP.

Los porcentajes de zeolita (A) y bentonita (B), ambos entre 1 y 3 % (m/m de quitosana), fueron los factores seleccionados, mientras que la WVP fue la variable de respuesta para dos concentraciones de quitosana (1,5 y 2,0 % m/v).

La WVP se determinó gravimétricamente (7). La medición del espesor se realizó con un micrómetro manual digital (Mitutoyo, Japón) al final para evitar el efecto de los daños mecánicos debidos a la propia medición. Se realizaron seis mediciones a cada muestra en diferentes puntos y el valor medio se usó en los cálculos para estimar la WVP. El contenido de humedad se determinó por gravimetría indirecta de volatilización (7).

Se realizó análisis de varianza mediante el programa Statistics (ver. 7, 2004, StatSoft. Inc., Tulsa, EE.UU.) y la prueba de los rangos múltiples de Duncan para comparar las diferencias entre las muestras evaluadas. El nivel de significación a utilizar fue $p \leq 0,05$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para las películas de quitosana con la adición de mezclas de zeolita y bentonita, el espesor osciló entre 44 y 104 μm (Tabla 1), valores similares a los reportados (15 a 160 μm) para películas de quitosana al 1 y 2 % con la adición de diferentes plastificantes (8), mientras que en otro trabajo se informaron valores de 64 a 70 μm para películas de quitosana al 5 % (m/v) en disolución de ácido acético al 1 % con la incorporación de cuatro nanoarcillas diferentes (4).

El contenido de humedad varió entre 9,30 y 18,86 %. En el caso de las películas formuladas con una relación de zeolita/bentonita de 0,33 y 0,50, respectivamente,

Tabla 1. Espesor y contenido de humedad de películas de quitosana con mezclas de micropartículas de zeolita y bentonita

Quitosana (% m/v)	Zeolita (% m/m de quitosana)	Bentonita (% m/m de quitosana)	Espesor ¹ (μm)	Humedad ² (% m/v)
1,5	1,5	1,5	89 (5) abc	18,9 (0,2) a
	1,0	2,0	48 (7) g	14,7 (0,2) bc
	2,25	0,75	54 (5) efg	14,6 (0,6) bc
	0	3,0	73 (9) cde	11,4 (1,1) ef
	3,0	0	104 (1) a	11,8 (1,8) def
	1,5	1,5	54 (1) efg	11,7 (0,5) def
	2,0	1,0	49 (1) fg	12,9 (0,4) de
	1,5	1,5	76 (3) cd	12,8 (1,7) de
	0,75	2,25	59 (4) defg	11,7 (0,7) def
	0	3,0	87 (1) abc	15,1 (0,7) bc
2,0	3,0	0	91 (2) abc	11,9 (0,6) def
	1,5	1,5	70 (5) cdef	9,3 (0,6) g
	1,0	2,0	84 (4) abc	11,5 (1,1) ef
	2,25	0,75	71 (1) cde	12,5 (1,2) de
	0	3,0	78 (4) bcd	11,9 (0,9) def
	3,0	0	44 (2) g	10,2 (0,1) fg
	1,5	1,5	56 (8) defg	10,4 (1,2) fg
	2,0	1,0	98 (3) ab	13,4 (0,6) cd
	1,5	1,5	88 (9) abc	13,6 (0,9) cd
	0,75	2,25	102 (1) a	12,4 (0,7) de
0	3,0	76 (2) bcd	15,8 (0,9) b	
	3,0	0	73 (5) cde	11,9 (0,8) def

Media (desviación estándar); ¹: n = 11; ²: n = 3.

Letras diferentes indican diferencias significativas (p ≤ 0,05) según la prueba de rangos múltiples de Duncan.

se observó que al aumentar la concentración de quitosana, se incrementó tanto el espesor como el contenido de humedad, lo que coincidió con los valores entre 11,33 y 27,15 % informados para películas de quitosana al 1,0; 1,5 y 2,0 % (m/v) en disolución de ácido láctico al 1 % (v/v) con la incorporación de nano/micro arcilla al 1 y 3 % (m/m de quitosana) (5).

La Tabla 2 muestra valores de WVP entre 0,39 y 0,83 mm/m² h kPa para las películas de quitosana con mezclas de micropartículas de zeolita y bentonita. Las películas al 1,5 % (m/v) de quitosana, en las que se adicionó la mezcla con 1 % (m/m de quitosana) de zeolita y 2 % (m/m de quitosana) de bentonita, presentaron menor WVP; mientras que en las películas al 2 % (m/v) de quitosana, solo con la adición de 3 % (m/m de quitosana) de zeolita, se obtuvo la menor WVP, aunque de forma general, para ambas concentraciones de

quitosana, cuando se adicionó solamente zeolita o bentonita, no existieron variaciones con los valores de WVP reportados para películas de quitosana sin adición de micropartículas (7), lo cual debe estar relacionado con la formación de tactoides por las micropartículas, estructuras menos eficientes que las exfoliadas o intercaladas, lo que pudo deberse a la menor laminación de las micropartículas durante su dispersión en la matriz polimérica y formación de la película.

Las mayores variaciones en los valores de WVP se observaron entre películas con la incorporación de la mezcla de ambos minerales, por lo que existió una sinergia entre ambos componentes que disminuyeron la WVP de las películas, lo que favoreció la formación de capas de micropartículas dispersas y ordenadas en la matriz polimérica, que obliga al vapor de agua que se difunde a través de la película, a seguir un camino

Tabla 2. Efecto de la adición de mezclas de zeolita y bentonita en la permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas

Quitosana (% m/v)	Zeolita (% m/m de quitosana)	Bentonita (% m/m de quitosana)	WVTR (g/h m ²)	WVP (mm/m ² h kPa)
1,5	1,5	1,5	22,75	0,67
	1,0	2,0	24,54	0,39
	2,25	0,75	20,25	0,42
	0	3,0	24,47	0,60
	3,0	0	23,79	0,83
	1,5	1,5	26,21	0,56
	2,0	1,0	21,12	0,40
	1,5	1,5	26,08	0,64
	0,75	2,25	25,38	0,50
	0	3	26,22	0,74
	3,0	0,0	25,31	0,77
	2,0	1,5	1,5	24,55
1,0		2,0	24,47	0,65
2,25		0,75	28,23	0,57
0		3,0	24,07	0,61
3,0		0	26,45	0,49
1,5		1,5	26,87	0,58
2,0		1,0	27,69	0,59
1,5		1,5	28,15	0,59
0,75		2,25	24,75	0,57
0		3,0	28,85	0,64
3,0		0	29,15	0,49

tortuoso por la matriz que rodea a las micropartículas, lo que aumenta la longitud de la trayectoria eficaz para la difusión (4).

El análisis de varianza (Tabla 3) mostró que las interacciones concentración de zeolita-concentración de bentonita (AB) resultó no significativo ($p \leq 0,05$) en el modelo cuártico propuesto para las películas de quitosana al 1,5 % (m/v), mientras sí lo fue en el modelo cúbico para las películas de quitosana al 2 % (m/v). La ecuación del modelo cuártico que describió la influencia de las concentraciones de zeolita y bentonita sobre la WVP de las películas al 1,5 % (m/v) de quitosana fue:

$$WVP = 0,799 A + 0,671 B - 0,516 AB - 0,554 AB (A-B) - 4,940 AB (A-B)^2$$

Para las películas al 2 % (m/v) de quitosana se obtuvo, para el modelo cúbico, la siguiente ecuación:

$$WVP = 0,500 A + 0,808 B - 0,299 AB + 0,626 AB (A-B)$$

Al analizar ambas ecuaciones, se aprecia que en el caso del modelo cuártico, la relación cuadrática ejerció la mayor influencia sobre la WVP de las películas al 1,5 % (m/v) de quitosana, mientras que en las películas de quitosana al 2 % (m/v), fue la concentración de bentonita, el factor de mayor influencia en el valor de la WVP estimado.

Para la optimización de la formulación de las películas se aplicaron como restricciones, minimizar el contenido de zeolita y maximizar el de bentonita, teniendo en cuenta que la bentonita tiene una adecuada capacidad de absorción y pudiera ser cargada con sustancias naturales con actividades antimicrobiana y antioxidante, obtenidas a partir de extractos vegetales; por otra parte, la zeolita presenta una baja dispersión en la disolución formadora de película, lo que trae consigo problemas de sedimentación.

Tabla 3. Análisis de varianza de WVP para las películas con mezclas de zeolita y bentonita

Fuente	Valor de p	
	1,5 % (m/v)	2,0 % (m/v)
Modelo	0,0266*	0,0002**
AB	0,0922	0,0165
AB (A-B)	0,3633	0,0264
AB (A-B) ²	0,0183	-
R ²	0,8	0,93
Falta de ajuste	0,0836	0,0603

A: concentración de zeolita; B: concentración de bentonita.

*Modelo cuártico; **Modelo cúbico

La Tabla 4 muestra las soluciones optimizadas para la formulación de las películas de quitosana con adición de micropartículas de mezclas de zeolita y bentonita que cumplieron con las restricciones anteriormente descritas. Se observa que aunque para ambas concentraciones de quitosana se propusieron similares concentraciones de bentonita, los valores de WVP estimados resultaron inferiores para el caso de las películas al 1,5 % (m/v) de quitosana, lo que coincide con la influencia de la concentración de este polímero en la WVP de las películas (7).

La Fig. 1 presenta la variación de la conveniencia estadística de los modelos experimentales para la estimación de la WVP de las películas de quitosana al 1,5 y 2,0 % (m/v) en función de las concentraciones de zeolita y bentonita. De forma general se observa, independientemente de la concentración del polímero, que un incremento de la concentración de bentonita, mejora los valores de este indicador.

La Fig. 2 muestra los resultados de la optimización de las formulaciones en función a la WVP con respecto a las mezclas de micropartículas de zeolita y bentonita. En el caso de la concentración de quitosana al 1,5 % (m/v), para las formulaciones con adición de solo zeolita o solo bentonita, WVP de las películas no disminuyó, mientras que para la concentración de quitosana al 2,0 % (m/v), los mayores valores de WVP se alcanzaron a las mayores concentraciones de zeolita y los menores valores, cuando la concentración de bentonita fue máxima.

La comprobación de la suposición de normalidad mediante el análisis de la probabilidad normal, mostró que los residuos se ajustaron a una recta, aunque para el caso de las películas al 2 % (m/v) de quitosana, se observan valores más dispersos (Fig. 3). En ambos casos se considera que la hipótesis de normalidad se cumplió. Para las películas al 1,5 % (m/v) de quitosana, los valores de WVP que más se alejan de la recta son 64 y 67 mm/m² h kPa y para las del 2 % (m/v) son 57 y 65 mm/m² h kPa.

Tabla 4. Soluciones propuestas según las restricciones de la optimización de la formulación de las películas de quitosana

Parámetro	Concentración de quitosana	
	1,5 % (m/v)	2,0 % (m/v)
Concentración de zeolita (% m/m de quitosana)	0,31	0,64
Concentración de bentonita (% m/m de quitosana)	2,69	2,36
WVP (mm/m ² h kPa)	0,3884	0,6322
Conveniencia estadística	0,929	0,709

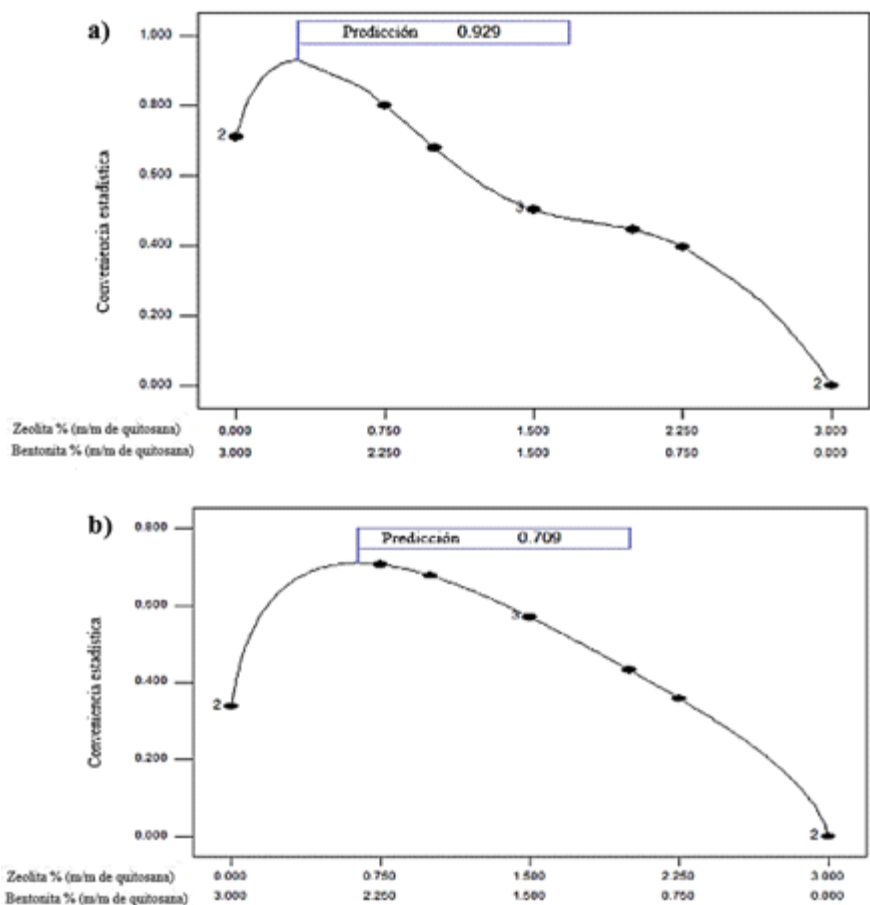


Fig. 1. Variación de la conveniencia estadística de los modelos experimentales para la estimación de la permeabilidad al vapor de agua de las películas de quitosana al 1,5 y 2,0 % (m/v) en función de las concentraciones de zeolita y bentonita.

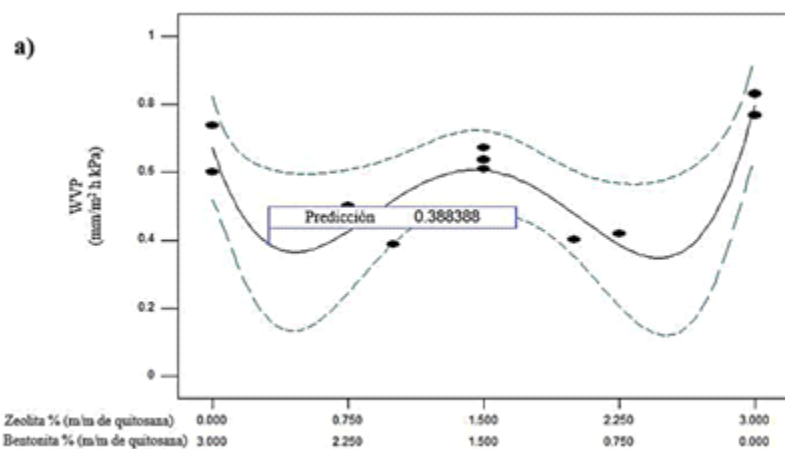


Fig. 2. Variación de la permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas de quitosana al 1,5 y 2,0 % (m/v) en función de las concentraciones de zeolita y bentonita.

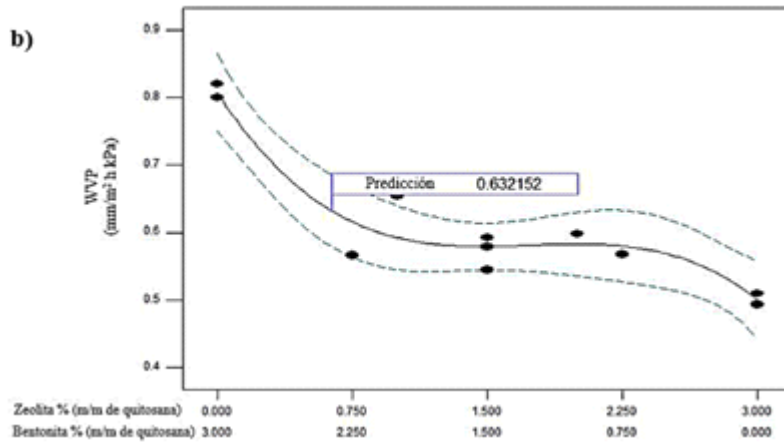


Fig. 2 Continuation. Variación de la permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas de quitosana al 1,5 y 2,0 % (m/v) en función de las concentraciones de zeolita y bentonita.

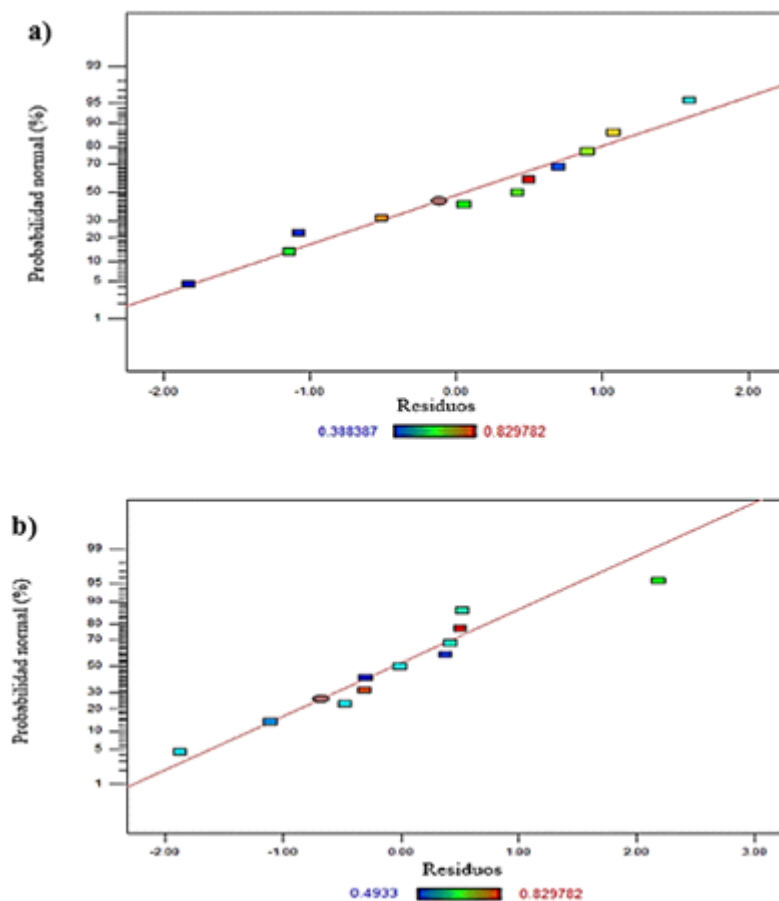


Fig. 3. Análisis de los residuos para el análisis de varianza de la permeabilidad al vapor de agua de las películas de quitosana al (a) 1,5 % y (b) 2,0 % (m/v) con adición de mezclas de micropartículas de zeolita y bentonita.

CONCLUSIONES

Existió una tendencia al aumento de la WVP con la adición de zeolita y bentonita, mientras que su empleo combinado la disminuyó, independientemente de la concentración de polímero. Las concentraciones de zeolita y bentonita de las mezclas optimizadas fueron 0,31 y 2,69 % (m/m de quitosana) y 0,64 y 2,36 % (m/m de quitosana) para las películas de quitosana al 1,5 y 2 % (m/m), respectivamente.

REFERENCIAS

1. López OV. Desarrollo, caracterización y aplicación de envases biodegradables a partir de almidón (tesis doctoral). La Plata: Universidad Nacional de La Plata; 2011.
2. Lárez C. Quitina y quitosano: Materiales del pasado para el presente y el futuro. *Avances de Química* 2006; 1(2):15-21.
3. Amarante C, Banks NH. Postharvest physiology and quality of coated fruit and vegetables. *Hortic Rev* 2001; 26:161-214.
4. Rhim J, Hong S, Park H, Perry KW. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films based on sole skin gelatin or a commercial fish gelatin. *J Food Eng* 2006; 92:78-85.
5. Casariego A, Souza BWS, Cerqueira MA, Teixeira JA, Cruz L, Díaz R, Vicente AA. Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. *Food Hydrocolloid* 2009; 23(7):1895-902.
6. García MA, Casariego A, Díaz R, Roblejo L. Effect of edible chitosan/zeolite coating on tomatoes quality during refrigerated storage. *Emir J Food Agric* 2014; 26(3):238-46.
7. García MA, Pérez L, de la Paz N, González J, Rapado M, Casariego A. Effect of molecular weight reduction by gamma irradiation on chitosan film properties. *Mater Sci Eng C* 2015; 55:174-80.
8. Trejo V, Aragón N, Miranda P. Estimación de la permeabilidad al vapor de agua en películas a base de quitosán. *Rev Soc Quím Méx* 2001; 45(1):1-5.
9. Wang L, Dong Y, Men H, Tong J, Zhou J. Preparation and characterization of active films based on chitosan incorporated tea polyphenols. *Food Hydrocolloid* 2013; 32(1):35-41.