

MODELACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE PELÍCULAS DE QUITOSANA

Alicia Casariego^{1*}, Raúl Díaz¹, Yadira Sergrañes¹, Olga M. Nieto¹, Carmen Durán²,
Nestor López², Miguel Rodríguez², Juan González³

¹ Instituto de Farmacia y Alimentos, Universidad de La Habana, Ave. 23 No. 21425,
La Habana C.P. 13600, Cuba.

E-mail: alicia@ifal.uh.cu

² Facultad de Química, PIQAYQA, Paseo de la Invest. Cient. s/n, Lab. E-301, 04510
UNAM, México D.F., México

³ Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia. Carretera al Guatao, km 3 1/2,
La Habana, CP 19200, Cuba.

RESUMEN

Se elaboraron películas a partir de disoluciones a 3 % (m/v) de quitosana en ácido láctico a 1% (v/v), empleando glicerina, sorbitol o polietilenglicol como plastificante en concentraciones de 0,25 a 0,50 mL/g de quitosana. Se midieron el esfuerzo tensil, elongación, fuerza de ruptura, deformación y el espesor de las películas, con el objetivo de evaluar la influencia de la masa molar y concentración de plastificante sobre sus propiedades mecánicas. Se obtuvieron los modelos matemáticos que relacionan estos factores. Las películas con polietilenglicol, presentaron mayor esfuerzo tensil y fuerza de ruptura normalizada que las plastificadas con glicerina o sorbitol, pero resultaron menos elásticas y deformables, además, mientras mayor fue la concentración de plastificante, más elásticas resultaron las películas y menor fue el esfuerzo necesario para su ruptura.

Palabras clave: quitosana, biopolímero, elasticidad, propiedades mecánicas, plastificante, película comestible.

ABSTRACT

Modelling of mechanical properties of chitosan films

Films were obtained preparing 3% (w/v) chitosan solutions in 1% (v/v) lactic acid using glycerol, sorbitol or polyethylene glycol at 0.25 to 0.50 mL/g of polymer as plasticizers. Film thickness, tensile strength, force at break, deformation and elongation were measured in order to evaluate the effect of molar mass and plasticizers concentration on mechanical properties values. Mathematical models with these factors were proposed. Films with polyethylene glycol had higher tensile strength and normalized force at break than those which glycerol or sorbitol, but less elongation or normalized deformation. In addition, the films were more elastic and with lesser force at break with the increase of plasticizer concentration.

Key words: chitosan, biopolymer, elasticity, mechanical properties, plasticizer, edible film.

INTRODUCCIÓN

La aplicación de películas y coberturas comestibles está dirigida principalmente a mejorar la calidad y estabilidad de los productos y de esta forma alargar su vida de anaquel gracias a las propiedades de barreras a los gases y vapor de agua que estas presentan (1). También pueden ser utilizadas como vehículos para antioxidantes, preservantes y saborizantes. Además, reducen los daños mecánicos

*Alicia Casariego Año: Licenciada en Ciencias Alimentarias (U.H., 1991), Máster en Ciencia y Tecnología de los Alimentos (U.H., 1999). Profesora asistente del Dpto. de Alimentos del Instituto de Farmacia y Alimentos de la Universidad de La Habana. Ha trabajado en la conservación de frutas por métodos combinados y en la evaluación de películas y coberturas de quitosana para la conservación de alimentos. Actualmente se desempeña como Jefa del Dpto. de Alimentos del Instituto de Farmacia y Alimentos.

y en el caso de las frutas retardan la maduración y senescencia mediante el control de la respiración al reducir la entrada o salida de gases o vapores (2).

Las películas comestibles son finas capas de material comestible que son formadas en la superficie de los alimentos como una cubierta protectora o decorativa o puestas entre los componentes de los alimentos para separarlos y se obtienen generalmente a partir de una disolución polimérica, la cual da lugar a un material visco-elástico luego de la evaporación del disolvente (3), pero las películas así obtenidas no presentan buen comportamiento mecánico, por lo que se les adicionan sustancias plastificantes que disminuyan su fragilidad y aumenten su elasticidad.

La quitosana [(1-4)-2-amino-2-deoxi- β -D-glucano] es un polisacárido natural catiónico, producto de la desacetilación de la quitina; a diferencia de ella es hidrofílico y considerado como uno de los polímeros más empleados desde el punto de vista de los recursos naturales. Está formada por unidades de D-glucosamina, algunas de las cuales se encuentran acetiladas y unidas todas entre sí por enlaces (1-4) glicósidos (4).

El objetivo de este trabajo fue obtener modelos matemáticos que permitan analizar la influencia que ejercen sobre las propiedades mecánicas de las películas obtenidas a partir de quitosana de alto grado de desacetilación, la masa molar y concentración del agente plastificante.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se empleó como materia prima quitosana, obtenida en el laboratorio farmacéutico Mario Muñoz, para elaborar películas mediante una tecnología establecida (5). Para ello se disolvieron 3 g de quitosana en disoluciones de ácido láctico a 1 % (v/v) y las disoluciones fueron agitadas durante 1 h a 1 500 rev/min y calentadas a 40 °C. Posteriormente se añadió glicerina, sorbitol o polietilenglicol en concentraciones de 0,25; 0,375 y 0,50 mL/g de polímero, las disoluciones fueron vertidas en placas Petri de 11 cm de diámetro y se secaron en estufa a 30 °C con circulación de aire.

El esfuerzo tensil y la elongación se midieron con un texturómetro universal Instron (Mod. 4500, Instron Corp., Canton, MA, USA) siguiendo las normas del método estándar D 882-91 de la ASTM (6). Además se calculó la fuerza en el punto de ruptura en kg, la deformación en mm y el módulo de deformabilidad en kg/mm de deformación. Los valores normalizados de estos parámetros fueron calculados dividiendo entre el espesor de la película correspondiente en cada caso. Para ello se tomaron muestras circulares de 10 cm de diámetro y se colocaron sobre un soporte con un orificio de 71,8 mm y sujetados mediante un anillo de presión con un orificio de 21,0 mm. Las muestras fueron probadas con un vástago cilíndrico plano de 4,8 mm de diámetro utilizando un texturómetro universal Instron (Mod. 1140) a una velocidad de penetración de 50 mm/min y una velocidad en la carta registradora de 100 mm/min. El espesor de las películas fue medido con un micrómetro ocular en 10 posiciones diferentes. Los resultados fueron procesados estadísticamente mediante el paquete de programas Statistica para Windows (StatSoft Inc., Tulsa).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las Figs. 1 y 2 indican que el análisis de los resultados de las propiedades mecánicas de las películas mostró como tendencia general una disminución del esfuerzo tensil y un incremento de la elongación, con el aumento de la concentración de plastificante, independientemente del tipo de plastificante, y que los menores valores de esfuerzo y mayores valores de elongación se correspondieron con las películas plastificadas con glicerina. Esto puede ser atribuido al hecho de que la adición de agentes plastificantes provoca un debilitamiento de las fuerzas intermoleculares a lo largo de las cadenas poliméricas, lo que causa una disminución del esfuerzo tensil y un aumento en la flexibilidad de las películas (7). Además se plantea que los plastificantes reducen la atracción molecular producto de la solvatación de los grupos polares de las cadenas poliméricas (8). Sin embargo, la diferencia en cuanto al comportamiento de los plastificantes puede deberse a que por sus diferencias en cuanto a estructura presentan diferentes grados de interacción con la quitosana. Por otro lado, las películas elaboradas con

elaboradas con polietilenglicol presentan los mayores valores de esfuerzo tensil y menores valores de elongación a la misma concentración de plastificante, lo cual pudiera explicarse por la menor disponibilidad de los grupos OH para reaccionar con la quitosana, teniendo en cuenta que su masa molar es muy superior a la de glicerina y sorbitol, o sea, las películas plastificadas

con polietilenglicol tienen menos plastificante por mol que aquellas que contienen sorbitol o glicerina, de manera que la masa molar de los plastificantes afecta sus propiedades mecánicas. Además las moléculas de glicerina poseen una alta constante dieléctrica y debido a esto, mayor polaridad en disolución que las de polietilenglicol y aún más que las de sorbitol (9).

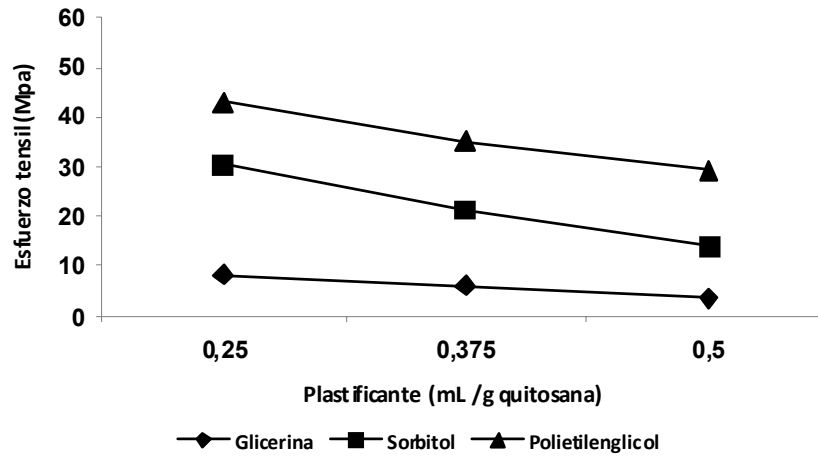


Fig. 1. Esfuerzo tensil a la ruptura de películas de quitosana a 3 % (m/v) plastificadas con glicerina (▲), sorbitol (■) y polietilenglicol (◆).

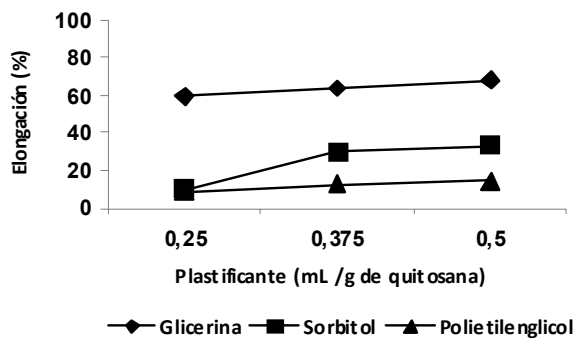


Fig. 2. Elongación a la ruptura de películas de quitosana plastificadas con glicerina (◆), sorbitol (■) y polietilenglicol (▲).

La Tabla 1 presenta que el ajuste de los datos experimentales permitió obtener los modelos que complementan los aspectos discutidos anteriormente. El análisis de los modelos sugiere que un aumento de la masa molar del plastificante traerá como consecuencia mayores esfuerzos y menos elongación de las películas. Se encontró una correlación negativa entre esfuerzo tensil y elongación con un valor de

$r=-0,90$ (significativo para $p\leq 0,05$). Lo que indica que en sentido general, las películas menos elásticas presentaron mayores esfuerzos. Para tener mayor criterio del comportamiento mecánico de las películas plastificadas, se evaluó la fuerza de ruptura, deformación y módulo de deformabilidad.

Tabla 1. Modelos ajustados para el esfuerzo tensil y la elongación

Modelo	R ² (%)
Esfuerzo tensil = $0,28 A - 0,0004 A^2$	91,02*
Elongación = $78,63 - 0,735 A + 0,001 A^2$	94,95*

A: masa molar del plastificante

*coeficiente de correlación significativo para $p\leq 0,05$

La Tabla 2 muestra los valores normalizados para la fuerza de ruptura, deformación y módulo de deformabilidad, que debido a que el espesor es una variable que influye sobre las características mecánicas de las películas biodegradables (10), se calcularon con fines de comparación.

Los valores de fuerza de ruptura normalizada oscilaron en un rango de 150 a 295 kg/mm para las películas plastificadas con sorbitol y en uno de 90 a 210 kg/mm para las plastificadas con glicerina; ambos rangos mayores que los obtenidos por otros autores para películas de quitosana (31,5 a 160 kg/mm (11) y 54,4 a 151,26 kg/mm (12) para sorbitol y 35,96 a 105,64 kg/mm (12) para glicerina), mientras que para polietilenglicol el rango fue de 135 a 305 kg/mm. Estas discrepancias pudieran deberse a que estos autores trabajaron con una quitosana obtenida por un proceso diferente y con un grado de desacetilación inferior y se conoce que estos parámetros, así como el tipo de ácido empleado, pueden influir sobre las propiedades de las películas obtenidas.

Para obtener más elementos que permitieran discutir los datos certeramente, estos fueron sometidos al procesamiento estadístico, observándose que efectivamente existen diferencias significativas ($p\leq 0,05$) debido a la influencia del tipo de plastificantes y

concentraciones de estos, resultados similares encontrados en otros trabajos (11, 13, 14). De manera general al aumentar la concentración de plastificante disminuyó la fuerza de ruptura, lo que coincide con lo reportado (10-16).

Los valores de deformación normalizada oscilaron en un rango de 66,75 a 76,25 cm/mm para las películas obtenidas con sorbitol y de 52,00 a 62,75 cm/mm para las plastificadas con glicerina; ambos rangos similares a los reportados 31,2 a 78,0 cm/mm (11) y 13,74 a 39,37 cm/mm (12) para sorbitol y 20,56 a 61,27 cm/mm (12) para glicerina. El rango para el polietilenglicol fue de 2,73 a 114,25 cm/mm. Se observa (Tabla 2) que las películas plastificadas con polietilenglicol difieren significativamente para $p\leq 0,05$ del resto, resultado similar al obtenido anteriormente para la elongación.

El módulo de deformabilidad es el valor de la tangente en la zona de aumento lineal de la relación tensión-deformación. Los valores del módulo de deformabilidad normalizada oscilaron en un rango de 0,13 a 0,23 kg/mcm para las películas obtenidas con sorbitol, rango similar a los reportados de 0,067 a 0,217 kg/mcm (11) y 0,046 a 0,224 kg/mcm (12) y un rango de 0,08 a 0,23 kg/mcm para las plastificadas con glicerina; en este caso, un rango superior al informado (0,028 a 0,111 kg/mcm) (12). El rango para el polietilenglicol fue de 0,08 a 0,57 kg/mcm. Las posibles razones de estas discrepancias son las mismas señaladas anteriormente.

Los mayores valores del módulo de deformabilidad se obtienen para las películas plastificadas con polietilenglicol (Tabla 2), lo que equivale a decir que estas películas son menos deformables al aplicarles igual fuerza.

Tabla 2. Valores medios normalizados de la fuerza de ruptura, deformación y módulo de deformabilidad de las películas de quitosana a 3 % (m/v)

Película plastificante (mL /g quitosana)	Fuerza de ruptura normalizada (kg/mm)	Deformación normalizada (cm/mm)	Módulo de deformabilidad (kg/cm x μm)
Glicerina			
0,250	207,81 (29,1) bc	52,00 (2,1) abc	0,23 (0,03) a
0,375	173,28 (12,1) cd	62,75 (5,3) bc	0,16 (0,01) a
0,500	88,91 (2,0) e	59,00 (2,1) c	0,08 (0,001) a
Sorbitol			
0,250	293,74 (36,7) a	65,75 (10,9) c	0,23 (0,01) a
0,375	207,87 (37,6) bc	75,50 (29,6) c	0,18 (0,02) a
0,500	150,64 (30,1) cde	76,25 (12,3) c	0,13 (0,02) a
Polietilenglicol			
0,250	266,50 (18,0) ab	27,15 (1,6) a	0,57 (0,2) b
0,375	273,95 (0,1) a	31,26 (10,5) ab	0,61 (0,09) b
0,500	121,75 (40,3) de	114,25 (4,5) d	0,08 (0,03) a

Valores medios (Desviación estándar)

Letras distintas indican diferencias significativas para $p \leq 0,05$ en una columna.

La Tabla 3 indica que el ajuste de los datos experimentales permitió obtener modelos que complementan los aspectos discutidos anteriormente y demuestran la influencia significativa para $p \leq 0,05$ de la masa molar del plastificante sobre las variables dependientes evaluadas. Se encontró una correlación entre fuerza de ruptura normalizada y módulo de deformabilidad con un valor de $r=0,68$ para $p \leq 0,05$. Los modelos obtenidos permiten evaluar el comportamiento de películas obtenidas con otras condiciones de trabajo.

Tabla 3. Modelos ajustados para la fuerza de ruptura normalizada, deformación y módulo de deformabilidad

Modelo	R ² (%)
FRN = 1,13 A – 0,0019A ²	85,1*
Deformación = 0,459 A – 0,001 A ²	79,1*
Módulo = -0,695 + 0,001 A + 4,906B- 0,004AB	78,8*

FRN: fuerza de ruptura normalizada

A: masa molar del plastificante.

B: concentración del plastificante.

*coeficiente de correlación significativo para p≤0,05.

CONCLUSIONES

Los resultados demuestran que independientemente del método empleado para la evaluación de las propiedades mecánicas hay una influencia significativa de la masa molar del plastificante y que las películas plastificadas con glicerina son las más elásticas y deformables, aspectos importantes en la selección de una cobertura para la conservación de alimentos.

REFERENCIAS

1. Baldwin, E.; Nisperos-Carriedo, M.; Sahw, P. y Burns, J. J. *Food Chem.* 43: 1321-1331, 1995.
2. Choi, W.; Kim, K. y Park, H. J. Institute of Food Technologists Annual Meeting, Dallas, TX 2000.
3. Payne, N. *Frontiers in Packaging: Edible Films as an Environment-Friendly Alternative. Part one.* GFTC, [en línea]. Consultado 18 septiembre 2001 en www.gftc.ca/newslett/edible.htm.
4. Nieto, J. Estudio de la quitosana de langosta: obtención, caracterización e interacción con el Fe (III) (tesis doctoral, Universidad de La Habana, La Habana,) 1992. 130 pp.
5. Vodjani, F y Torres, J.A. *J. Food Proc. Eng.* 58: 33-48, 1989.
6. ASTM Standard Method D 882-91, 1995 ASTM. (1995a). Procedure ASTM D 882-91. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. In Annual book of ASTM standards. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
7. Banker, G.; Gore, A. y Swabrick, J. J. *Pharm. Pharmacol.* 18: 457-466, 1966.
8. Martin-Polo, M. y Voilley, A. *Sci. Aliments*, 10: 473, 1995.
9. Miranda, P.; Garnica, O.; Lara, V. y Cárdenas, G. J. *Chil. Chem. Soc.* 49 (2): 173-178, 2004.
10. Cuq, B.; Gontard, M.; Cuq, J.; Guilbert, S. J. *Food Sci.* 61: 580-584, 1996.
11. Díaz, R.; Casariego, A.; González, J.; Paredes, K.; Torres, Z.; Fernández, S. y Ramírez, A. *Alimentaria* (336): 29-31, 2002.
12. Casariego, A.; Díaz, R., González, J., Fernández, S. y Ramírez, A. *Alimentaria* (336): 21-24, 2002.
13. Kester, I. y Fennema, O. *Food Technol.* 40 (12): 47-59, 1986.
14. Butler, B.; Vergano P.; Testin, R.; Bunn, J. y Wiles, J. J. *Food Sci.* 61: 953-955, 961, 1996.
15. Rayas, L.; Hernandez, R. y Perry, K. J. *Food Sci.* 61: 160-162, 1997.
16. Gennadios, A.; Weller, M.; Hanna, M. y Fronnig, G. J. *Food Sci.* 61: 585-589, 1996.