

Determinación de las condiciones óptimas en la obtención de películas plásticas biodegradables a partir de quitosano en función de la ductilidad del producto

Ilianeth Godoy, Elena Padilla y Waldo Urribarri.

Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo, Venezuela.

Correo electrónico: ichgodoy@hotmail.com / elhapidillam@gmail.com

Recibido: 14-01-2019 **Aceptado:** 22-10-2019

Resumen

El trabajo tuvo como objetivo determinar las condiciones óptimas en la obtención de películas plásticas biodegradables a partir de quitosano en función de la ductilidad del producto. El estudio fue de tipo descriptivo, con diseño experimental. Se utilizó la técnica de observación directa. Como instrumento se utilizaron las tablas de registros de datos así como el software Statgraphics Centurion XVI.II. Con base en estos elementos se comprobó la pureza del quitosano comercial utilizado, debido a que se determinó que este cuenta con un grado de desacetilación de 67.2175%, valor que se encuentra dentro de los rangos designados para quitosano. Así mismo, se constató que las variables con un efecto significativo sobre la ductilidad de las películas son la concentración de quitosano con efecto positivo lineal, la concentración de almidón y glicerina en forma lineal, así como sus interacciones no fueron significativas estadísticamente, en cambio en las concentraciones cuadráticas si fueron influyentes negativamente presentando puntos máximo característico. Por último, se obtuvieron las condiciones óptimas del proceso de obtención de las películas las cuales fueron, concentración de quitosano 2,1 %p/v concentración de almidón 1,61 %p/v y concentración de glicerina 1,81 %v/v generando un % de elongación de 11.2333 ± 1.25 con error experimental de 19.8862% al ser comparado con el valor arrojado por el software, pero manteniéndose dentro de los límites, con un coeficiente de determinación de 91.0475.

Palabras claves: Películas plásticas biodegradables, quitosano, ductilidad.

Determination of the optimal conditions in obtaining biodegradable plastic films from chitosan depending on the ductility of the product

Abstract

The objective of the work was to determine the optimal conditions in obtaining biodegradable plastic films from chitosan based on the ductility of the product. The study was of a descriptive type, with an experimental design. The technique of direct observation was used. As an instrument, the data record tables were used as well as the Statgraphics Centurion XVI.II software. Based on these elements, the purity of the commercial chitosan used is verified, since it was determined that it has a degree of deacetylation of 67.2175%, a value that is within the ranges designated for chitosan. Likewise, it was verified that the variables with a significant effect on the ductility of the films are the concentration of chitosan with linear positive effect, the concentration of starch and glycerin in linear form, as well as their interactions were not statistically significant, however in the quadratic concentrations if they were negatively influential presenting characteristic maximum points. Finally, the optimal conditions of the film obtaining process were obtained, which were chitosan concentration 2.1% w / v starch concentration 1.61% w / v and glycerin concentration 1.81% v / v generating a% elongation of 11.2333 ± 1.25 with experimental error of 19.8862% when compared to the value thrown by the software, but remaining within the limits, with a coefficient of determination of 91.0475.

Key words: Biodegradable plastic films, chitosan, ductility.

Introducción

En Venezuela de 20 a 24 mil toneladas de residuos que se producen diariamente en el país, solo entre 10% y 15% se reciclan, los plásticos y la materia orgánica generada en el país son pocos reciclables en comparación con los demás desechos Espinoza [1]. Con respecto a la materia orgánica; la industria procesadora de mariscos (camarones, cangrejos, etc.), es altamente generadora de desechos sólidos.

En la actualidad, existen diversas alternativas tecnológicas que permiten el aprovechamiento de estos desechos. Según Pastrana [2], estos residuos contienen en general un 14%-35% de quitina asociada con proteínas, lípidos, pigmentos y depósitos de calcio.

La quitina no posee una amplia gama de usos en la industria química debido a su insolubilidad en agua, disolventes orgánicos y ácidos diluidos, el uso más importante de la quitina es su modificación quitina a quitosano, la cual consiste en eliminar en un grado entre 70% y 90% los grupos acetilos unidos a los grupos aminos de la molécula, mediante un procedimiento denominado desacetilación Márquez et al; [3]. El quitosano posee mejores propiedades de reactividad y solubilidad que la quitina. Se ha descrito como un polímero catiónico lineal, biodegradable de alto peso molecular de fácil aplicación y es ambientalmente amigable Lárez, [4].

Se han desarrollado estudios del quitosano como materia prima en la generación de productos químicos en distintos tipos de industrias, sin embargo, son pocos los estudios realizados para su uso como polímero para la producción de películas plásticas biodegradable.

Es por ello que con la presente investigación se pretende aportar un estudio en el área de la producción de películas plásticas biodegradables de origen natural, con buenas propiedades mecánicas, estableciendo las influencias de las variables manipuladas como lo son concentración de quito sano, almidón de maíz y glicerina para la determinación de las óptimas para su obtención basadas en su ductilidad.

Metodología

Determinación del grado de desacetilación.

La determinación del grado de desacetilación del quitosano utilizado con el fin de corroborar su pureza. El quitosano es de origen comercial y fue donado por la empresa Innovaquito.

Se realizó por medio de una valoración potenciométrica. En la cual se disolvió el quitosano en 0.3M HCl y luego se valoró con 0,1 M NaOH. La valoración se llevó a cabo midiendo el cambio de pH por mL de base añadida. La adición se realizó de forma lenta y con agitación continua para homogenizar la solución y evitar la precipitación del quitosano, luego se obtuvo una curva de pH con dos puntos de inflexión correspondientes al ácido consumido para la protonación de los grupos amino libres; para determinar el grado de desacetilación del quitosano se utilizó la ecuación 3.2

$$\%NH_2 = \frac{16.1(V_2 - V_1)}{W} f \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

V_1 = Es el punto de inflexión menor (mL)

V_2 = Es el punto de inflexión mayor (mL)

f = Es la molaridad de la solución NaOH (mol/L)

W = La masa de la muestra (g)

16.1 = Valor del miliequivalente entre el ácido clorhídrico y el quitosano.

Obtención de películas plásticas biodegradables.

El procedimiento de la obtención de las películas se realizó de acuerdo al método expuesto en Zamudio et al. [5] con algunas modificaciones necesarias para la adaptación a este trabajo de investigación tomando en consideración a Gonzales [6].

Primeramente, se elaboró la solución de formación de películas (SFP) cada solución se formó utilizando un contenido de almidón y glicerina de acuerdo con los valores determinados por el programa *Statgraphics Centurion XVI.II* y el resto con agua destilada para formar lotes de 25ml. Después de elaborada la mezcla, se sometió a un calentamiento y a agitación por 30 min a una temperatura de 90 °C

Luego se disolvió quitosano necesario según concentraciones determinadas por el programa *Statgraphics Centurion XVI.II* en un volumen de solución de ácido acético de 25 mL a una concentración no variable de 5%. Se agitó en una plancha magnética a 40°C durante un periodo de 30 min.

Se adicionó a la SFP y se homogenizó, mezclando durante 15 min. Las soluciones se vertieron en placas Petri donde se dejaron reposar durante 48 horas a temperatura ambiente. Seguidamente, fueron colocadas en un horno a 80° C por aproximadamente 2 horas.

Posteriormente se procedió a la determinación de la ductilidad de las diferentes películas plásticas obtenidas siguiendo el procedimiento según Infante y González [7].

1. Se midió el índice de longitud inicial (L_0) del material alrededor del punto de quiebre intencionado.
2. Se aplicó una fuerza de tracción al material lentamente hasta el quiebre.
3. Se acoplaron las piezas rotas y se midió la longitud del quiebre (L_f).
4. Se procedió a realizar el cálculo del porcentaje de elongación utilizando la ecuación 3.1

$$\%Elongacion = \frac{L_f - L_0}{L_0} \times 100 \quad \text{Ec 2}$$

Finalizados los ensayos con la obtención de su % de elongación se procede a determinar el efecto que tienen los factores concentración de quitosano, glicerina y almidón para la obtención de las películas plásticas, para ello se utilizó el programa estadístico *Statgraphics Centurion XVI.II* y de los resultados obtenidos se generó el diagrama de Pareto para la respuesta estudiada, utilizando un nivel de confianza del 95% con el fin de determinar si los factores son estadísticamente significativos, además de presentar el comportamiento gráfico de los principales factores influyentes y una ecuación predictiva ajustada a los datos experimentales.

Determinación de las condiciones óptimas.

Mediante el uso del software *Statgraphics Centurion XVI.II* se construyeron las superficies de respuesta para de las películas plásticas a partir de quitosano en función de la ductilidad. Las condiciones arrojadas por el programa se validaron experimentalmente, realizando un ensayo triplicado a las condiciones óptimas obtenidas y comparando con el valor de la ductilidad predicho por software mediante el cálculo del % de error promedio para el ensayo triplicado y su desviación estándar.

Resultados

Corroborar la pureza del quitosano comercial mediante la determinación del grado de desacetilación.

El grado de desacetilación indica el contenido de grupos amino que se encuentran presentes en una muestra de quitosano siendo determinado por titulación potenciométrica, la cual define las propiedades fisicoquímicas que diferencian la quitina del quitosano Parada et al. [8]. En la figura 1 se puede apreciar que la curva de titulación obtenida presenta dos puntos de inflexión, este mismo comporta-

miento fue reportado por Parada et al, [8]. La diferencia existente entre los puntos de inflexión en la curva de titulación corresponde a la cantidad de ácido requerido para protonar los grupos aminos del quitosano Parada et al. [8].

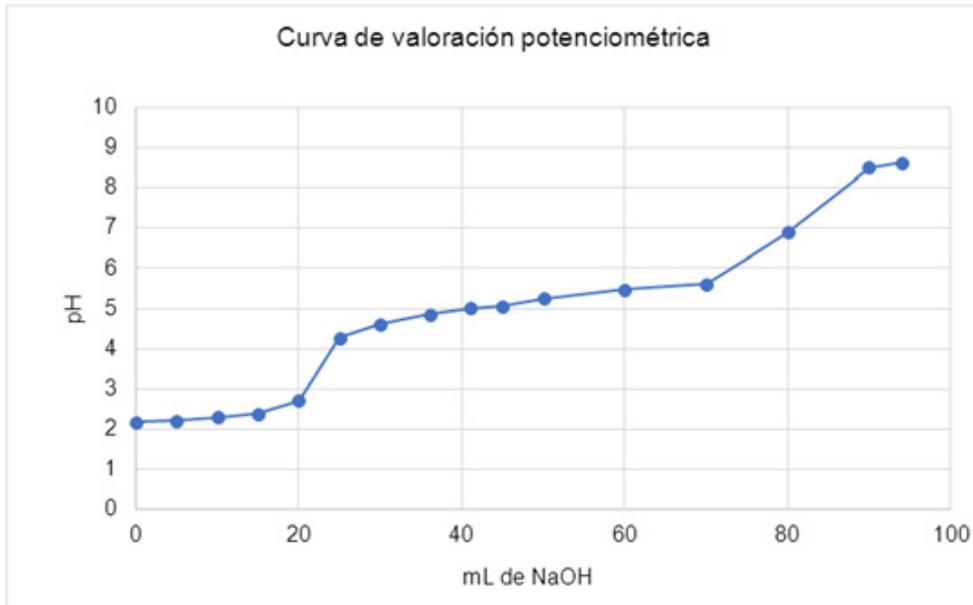


Figura 1. Curva de valoración potenciométrica del quitosano para la obtención del grado de desacetilación

Como se reporta en la Tabla 1 el grado de desacetilación obtenido fue de 67.2175%, cifra que es muy aproximada a valores anteriormente reportados en determinaciones de grado de desacetilación para muestras de quitosano comercial tal como se evidencia en la Tabla 2, además, este valor deja en evidencia que el quitosano comercial utilizado en la investigación se encuentra entre los valores de grado de desacetilación comúnmente establecidos para quitosano los cuales van desde 60 a 98% (Benhabiles, 2012)

Tabla 1. Datos obtenidos para determinar el grado de desacetilación.

Muestra	NH ₂	V ₁	V ₂	
1g	67.2175%	70ml	20ml	0.1M

Tabla 2. Grado de desacetilación obtenido para quitosano Innovaquito y comercial

Grado de desacetilación	
Quitosano obtenido	Quitosano comercial (Parada et. al, 2004)
67.2175%	67.20%

Describir el efecto de las variables a ser manipuladas en la ductilidad de las películas plásticas.

La obtención de las películas se realizó de acuerdo al procedimiento previamente planteado, luego se procedió a la medición del porcentaje de elongación, donde se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 3. Porcentaje de elongación de películas plásticas

Ensayo	Quitosano (%p/v)	Almidón (%p/v)	Glicerina (%v/v)	Porcentaje de elongación		
				L _r (mm)	L _o (mm)	Elongación (%)
1	1.0	1.0	2.0	48	47	2.1276
2	0.66	1.5	1.8	-	-	0
3	2.0	1.0	2.0	83	78	6.4102
4	1.5	1.5	1.3	78	77	1.2982
5	1.0	1.0	1.5	41	39	5.1282
6	2.0	2.0	2.0	81	76	6.5789
7	1.5	1.5	1.8	77	71	8.4507
8	2.0	2.0	1.5	45	48	6.6667
9	1.0	2.0	1.5	30.5	30	1.6667
10	2.3	1.5	1.8	45.5	42	8.3333
11	1.5	2.3	1.8	61	60	1.6667
12	1.0	2.0	2.0	30	30	0
13	1.5	1.5	1.8	65.1	60	8.5001
14	1.5	0.66	1.8	28	27	3.7037
15	2.0	1.0	1.5	29	28	3.5714
16	1.5	1.5	2.2	51	50	2.0000

Los datos reportados en la Tabla 3. se procesaron en el software *StatgraphicsCenturion XVI.II*, obteniendo el análisis de la varianza (ANOVA) que se muestra en la Tabla 4, con el que se determinó la significancia de cada efecto. El análisis se llevó a cabo con un nivel de significancia de 0.05, determinado si el factor estudiado es estadísticamente significativo o no. Si el valor - $P \leq 0.05$, el factor tiene un efecto directo sobre la respuesta estudiada, en este caso la ductilidad. Si el valor- $P > 0.05$ no hay relación entre el factor y la respuesta.

Tabla 4. Análisis de Varianza para el % de elongación

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Q	58,6827	1	58,6827	28,73	0,0017
B:A	2,40747	1	2,40747	1,18	0,3193
C:G	0,0403944	1	0,0403944	0,02	0,8928
AA	12,4485	1	12,4485	6,10	0,0485
AB	9,81245	1	9,81245	4,80	0,0709
AC	6,88205	1	6,88205	3,37	0,1161
BB	26,2234	1	26,2234	12,84	0,0116
BC	0,32	1	0,32	0,16	0,7059
CC	38,8709	1	38,8709	19,03	0,0048
Error total	12,254	6	2,04234		
Total (corr.)	136,879	15			

Nota: Q: quitosano, A: almidón, G: glicerina.

Se observó cuatro efectos estadísticamente significativos (Valor - $P \leq 0.05$) sobre el % de elongación en los rangos de valores estudiados para cada factor (resaltados en negrita), los cuales corresponden a la concentración de quitosano y los términos cuadráticos para la concentración de quitosano, almidón y glicerina.

En base a los resultados obtenidos del análisis ANOVA se construyó el diagrama de Pareto, el cual se presenta en la Figura 2. Este demuestra la magnitud e importancia de los efectos; En el diagrama

se visualizan distintas barras las cuales representan los distintos factores e interacciones entre ellos, la línea vertical representa la línea de significancia, indicando que si alguna barra pasa dicha línea este factor o interacción tiene un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95%, sobre el % de elongación de las películas obtenidas.

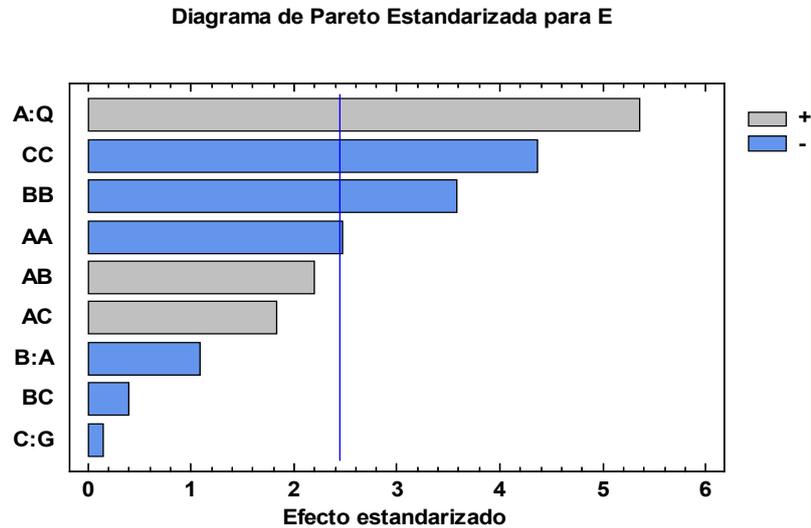


Figura 2. Diagrama de Pareto

En la Figura 2 se observó los efectos estandarizados de los factores independientes que afectan la ductilidad de las películas obtenidas, reflejando como principal variable influyente el quitosano en su forma lineal positiva indicando a medida que la concentración de quitosano aumenta, el % de elongación también lo hace; mientras que el término cuadrático tanto para la concentración de almidón como para la glicerina ejerce un efecto negativo, a medida que la concentración disminuye el % de elongación aumenta, pero como el término es cuadrático significa que llega un punto en la disminución de la concentración en donde el % de elongación empieza a disminuir también, resultando en que el incremento no es lineal sino que hay un punto máximo después del cual no hay mejoría en la ductilidad.

Se puede considerar que el término cuadrático para la concentración de quitosano no tuvo un efecto estadísticamente significativo en el rango de valores estudiados, teniendo un efecto negativo en la respuesta. Tanto las interacciones de las variables como los términos lineales de almidón y glicerina no fueron estadísticamente significativos.

En la Figura 3 se confirma lo expuesto pues se ve un aumento prácticamente lineal para la concentración del quitosano pudiéndose observar una pequeña curvatura, también deja expuesto el comportamiento cuadrático de la concentración de almidón y glicerina, teniendo ambos un punto máximo.

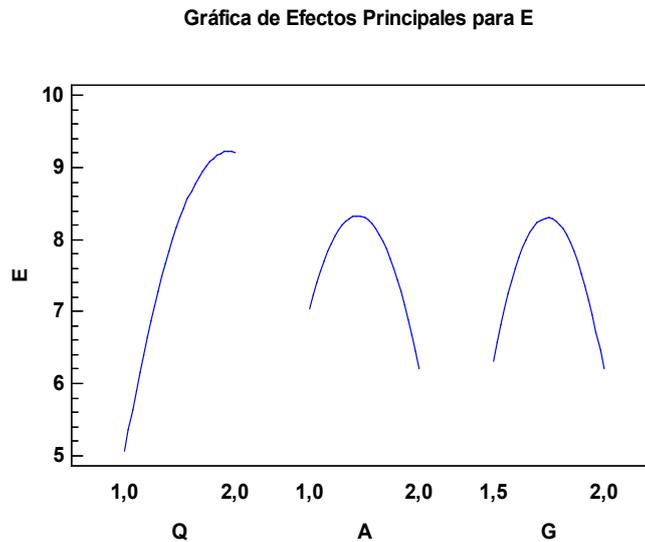


Figura 3. Gráfico de efectos principales para el % de elongación

Los valores obtenidos se ajustaron a un modelo matemático para el porcentaje de elongación (E) en términos de cada factor estudiado, el cual se muestra en la Ecuación 3, cuyas variables se presentan en sus unidades originales, donde Q es concentración de quitosano (%p/v), A es concentración de almidón (%p/v) G es concentración de Glicerina (%v/v)

$$E = -96,9755 - 1,57388Q + 15,5047A + 105,761G - 4,63677Q^2 + 4,43QA + 7,42QG - 6,72979A^2 - 1,6AG - 32,7739G^2 \quad \text{Ec. 3}$$

El modelo posee un coeficiente de determinación (R^2) de 91.0475 de la variabilidad presentada en % de elongación de las películas plásticas obtenidos experimentalmente y los predichos por el modelo, indicando que el modelo presentado es adecuado para describir el comportamiento de los datos observados en el proceso de obtención en el rango de valores estudiados.

Determinar las condiciones óptimas para la obtención de películas de plástico biodegradable a partir del quitosano en función de la ductilidad de la película plástica obtenida utilizando la metodología de superficie de respuesta

A partir de los datos obtenidos y suministrados al software *StatgraphicsCenturion XVI.II*, se construyeron las superficies de respuesta para el porcentaje de elongación las cuales se presentan en la Figura 4, 5 y 6 en donde se presenta el comportamiento de las variables dentro de la región de valores estudiada y en ellas se puede visualizar la región en donde la respuesta es maximizada.

Las superficies de respuesta indican de forma gráfica el comportamiento discutido en la fase anterior, donde se nota una relación proporcional entre la concentración de quitosano y porcentaje de elongación, donde la región óptima se encuentra dentro del rango de 2 a 2,4 %p/v. Con respecto a la concentración de almidón y glicerina se evidencia un comportamiento de parábola donde sus puntos máximos se encuentran en los rangos de 1,4 a 2%p/v y 1,5 a 1,9%v/v respectivamente.

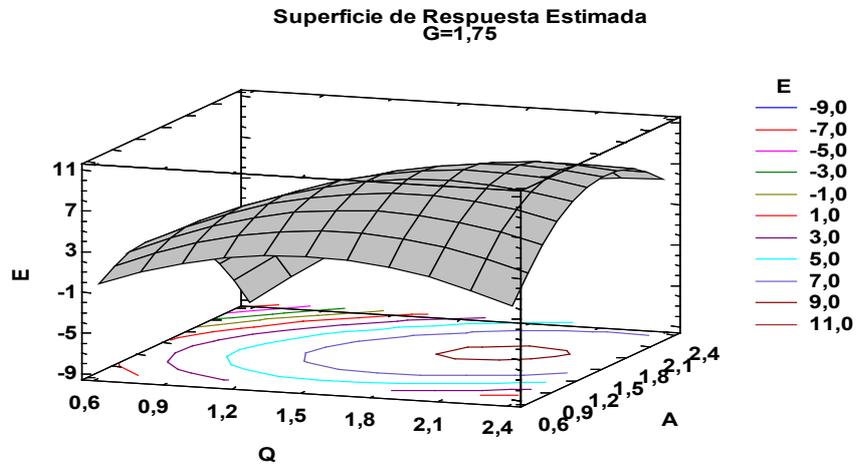


Figura 4. Superficie de respuesta con concentración de glicerina constante

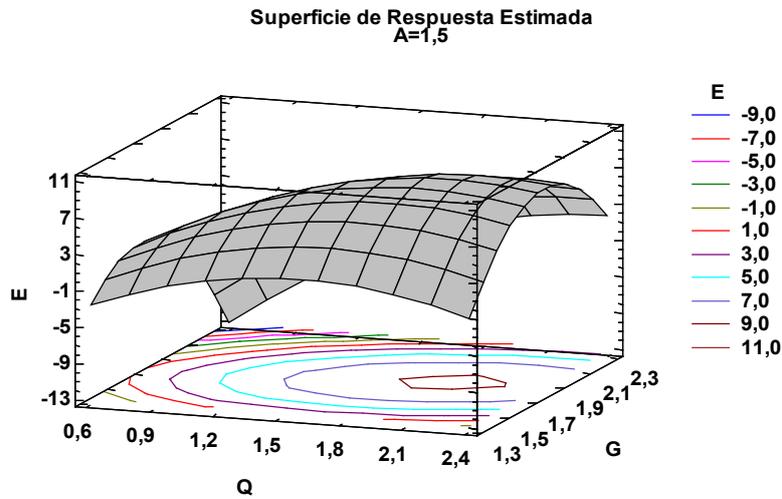


Figura 5. Superficie de respuesta con concentración de almidón constante

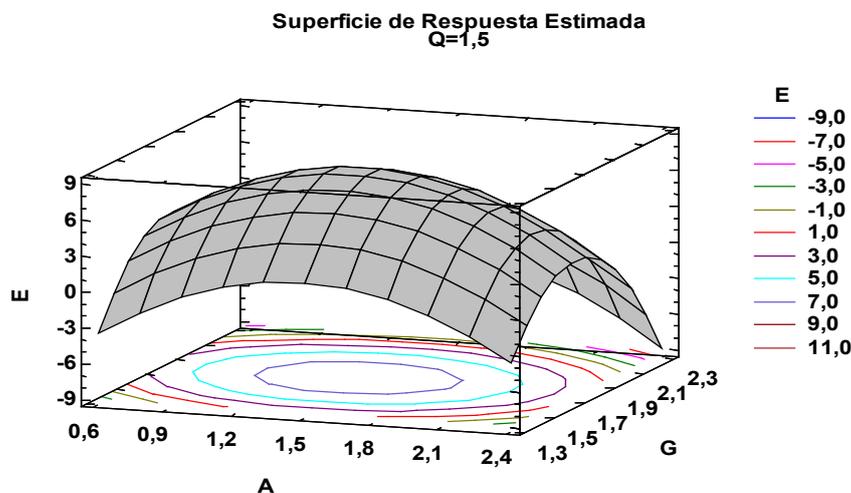


Figura 6. Superficie de respuesta con concentración de quitosano constante

En la Tabla 5 se presentan las condiciones óptimas y el valor óptimo predicho por el modelo matemático para el % de elongación. Estas condiciones se utilizaron en un ensayo de confirmación para validar experimentalmente el modelo matemático obtenido. El valor obtenido experimentalmente fue de 11.23 ± 1.25 %, cifra mayor al esperado obteniéndose así un error de 19.8862%. A pesar del porcentaje de error obtenido, el valor experimental se encuentra dentro de los límites estimados por el software.

Tabla 5. Condiciones óptimas, valor óptimo predicho por el modelo matemático para el % de elongación y valor obtenido experimentalmente

Factores	Valores óptimos	Valores estimados para E			E experimental (%)	Error (%)	DS
		Linf	Optimo	Lsup			
Q (%p/v)	2.04	7.36	9.37	11.4	11.2333	19.8862	± 1.25
A (%p/v)	1.61						
G (%v/v)	1.81						

Conclusiones

- Se comprobó la pureza del quitosano comercial utilizado, debido a que se determinó que este cuenta con un grado de desacetilación de 67.2175%, valor que se encuentra dentro de los rangos designados para quitosano.

- Las variables con un efecto significativo sobre la ductilidad de las películas son la concentración de quitosano con efecto positivo lineal, la concentración de almidón y glicerina en forma lineal, así como sus interacciones no fueron significativas estadísticamente, en cambio en las concentraciones cuadráticas si fueron influyentes negativamente presentando puntos máximo característico.

- Se obtuvieron las condiciones óptimas del proceso de obtención de las películas las cuales fueron, concentración de quitosano 2,1 %p/v concentración de almidón 1,61 %p/v y concentración de glicerina 1,81 %v/v generando un % de elongación de 11.2333 ± 1.25 con error experimental de 19.8862% al ser comparado con el valor arrojado por el software, pero manteniéndose dentro de los límites, con un coeficiente de determinación de 91.0475.

Referencias Bibliográficas

- [1]. Espinoza, G., En Venezuela solo se recicla entre 10 y 15% de la basura, El Carabobeño Diario del Centro, Valencia (2012). 22/05/2012
- [2]. Pastrana, E., Importancia industrial de la quitina. Bioquímica, facultad, USCO. (2010). Obtenido de: [http://eduardo-pastrana.blogspot.com/\(2010\)](http://eduardo-pastrana.blogspot.com/(2010))
- [3]. Márquez, M., Martínez, G., Santoni, N., Matos, M., Arnal, M., Müller, A.J., Rosales, C., Sabino, M., Ajami-Henríquez, D., (Editores: Marvelis Ramírez), Potencial uso de quitina y quitosano en materiales compuestos y nanocompuestos para aplicaciones biomédicas. Biomateriales, Polímeros Petroquímicos y sus Mezclas: Características y Nuevos Hallazgos. CDCHT- ULA., Mérida, Venezuela (2006). ISBN: 980-11-1003-1. pp. 227- 263.
- [4]. Larez, C. Quitina y Quitosano: Materiales del pasado para el presente y futuro. Avances de Química (1), (2006), 15-21
- [5]. Zamudio, P. García, L. Ramos, A. Tirado, J. Bello, L. Salgado, R., Soluciones formadoras de película a base de almidón oxidado de avena mezcladas con quitosano: caracterización reológica y propiedades mecánicas de sus películas, Revista Iberoamericana de Polímeros, 14(6), (2013).
- [6]. Gonzales, I., Efecto de la adición de quitosano en las propiedades mecánicas, permeabilidad al vapor de agua y oxígeno, brillo y microestructura en films comestibles a base de almidón de trigo. Título a obtener: máster en ciencia e ingeniería de los alimentos. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España (2018). (Recuperado el 25/09/2018)
- [7]. Infante, J. y González, M., Formulación de plástico biodegradable de la cáscara de plátano de la familia Musa Paradisiaca L. Hartón. Trabajo especial de grado para optar al título de Ingeniero Químico, Universidad Rafael Urdaneta, Maracaibo, Venezuela (2018).
- [8]. Parada, L., Crespín, G., Miranda, R., Katime, I., Caracterización del Quitosano por viscosimetría capilar y valoración potenciométrica. Revista Iberoamericana, 5 (1), Madrid. España (2014).