

OPTIMIZACIÓN DEL DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA GENERACIÓN DE PELÍCULAS BIODEGRADABLES MEDIANTE EL USO DE LA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

M.A. Raspo¹, C.G. Gomez^{2,3}, A.E. Andreatta¹

¹Facultad Regional San Francisco – UTN – CONICET, Av. de la Universidad 501 (2400), San Francisco, Argentina – mraspo@sanfrancisco.utn.edu.ar

²Universidad Nacional de Córdoba, Fac. de Ciencias Químicas, Dpto. Química Orgánica, Haya de la Torre y Medina Allende (X5000), Córdoba, Argentina

³Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos y Química Aplicada (IPQA), Córdoba, Argentina, Av. Vélez Sarsfield 1611 (X5016), Córdoba, Argentina

ABSTRACT

En este estudio se aborda la optimización de la preparación de películas de quitosano-ácido gálico-sorbitol con actividad antioxidante y propiedades elastoméricas. A partir de gráficos de superficies de respuesta basado en el modelo de Doehlert se propuso desarrollar el diseño experimental para la obtención de estas películas. El incremento del tiempo y/o la temperatura de procesado produce un aumento del entrecruzamiento de cadena de quitosano con ácido gálico, generando películas menos permeables y con propiedades fisicoquímicas variables. Claramente existe una relación de compromiso entre la condición utilizada de procesado y las propiedades finales del material obtenido. Este interrogante pudo ser predicho a partir del modelo propuesto, siendo 50 minutos a 61 °C la condición óptima para el procesado de la mezcla. La evidencia obtenida a partir de las tendencias alcanzadas resulta ser prometedora para la aplicación de este tipo de metodología para el desarrollo de materiales con propiedades particulares

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de recubrimientos para la conservación de alimentos es una estrategia cuyo uso ha tenido un creciente interés en los últimos tiempos (Zhu, 2021). Actualmente, existe una participación creciente de productos naturales en la obtención de envoltorios donde se destaca a quitosano, un biopolímero soporte, al cual se le ha incorporado componentes bioactivos (Elsabee & Abdou, 2013). En ese sentido, Raspo y colaboradores desarrollaron una película a base de quitosano formulada con ácido gálico y sorbitol, la cual presentó adecuadas propiedades antioxidantes, mecánicas y físicas (Raspo et al., 2018). Continuando con esa línea, el presente trabajo aborda el estudio de la optimización de las condiciones de preparación de películas de quitosano-ácido gálico-sorbitol y su repercusión sobre sus propiedades mecánicas, antioxidantes y físicas. En este estudio se propone la implementación del modelo de Doehlert para el desarrollo del diseño experimental a partir de gráficos de superficies de respuesta (Doehlert, 1970).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Una solución de quitosano (100 g) se preparó disolviendo 1.0 g de polímero en una solución buffer de ácido acético (0,1 M) a pH 4 con agitación a temperatura ambiente. Posteriormente, a la solución de quitosano se le incorporó 1 g de ácido gálico y 3.62 g de sorbitol, agitando esta mezcla a

una temperatura y tiempo dado. Finalmente, cada película se obtuvo a partir del método “casting” después que la mezcla de reacción (10 mL) extendida sobre una placa de Petri (10 cm), se le evaporó el solvente a 20 °C y 50% de humedad relativa durante 48 horas usando una incubadora refrigerada VELP-FTC 90.

El diseño experimental para el desarrollo del presente trabajo se realizó utilizando la metodología de superficie de respuesta según el modelo de dos factores de Doehlert. Este modelo matemático fue seleccionado para identificar la interacción entre las variables de respuesta estudiadas: Contenido de Polifenoles Totales TPC, Capacidad Antioxidante mediante DPPH, Resistencia a la tracción (TS), Módulo de Young (E), Tasa de Transferencia del Vapor de Agua (WVT) y Permeabilidad (P) y las variables independientes donde la temperatura se definió como un factor con cinco niveles (30, 40, 50, 60, 70 °C) y el tiempo como factor con tres niveles (30, 45 y 60 minutos). La superficie de respuesta se estimó a partir de datos experimentales con un intervalo de confianza del 95% donde se maximizó la capacidad antioxidante y se minimizaron las propiedades mecánicas con el objeto de obtener películas elastoméricas. Utilizando las condiciones óptimas predichas por el modelo se prepararon estas películas y sus propiedades fisicoquímicas se evaluaron frente a los valores teóricos, lo cual permitió validar el desempeño de respuesta del modelo.

Finalmente, se compararon las propiedades finales de la película preparada en condiciones optimizadas frente a la película obtenida en condiciones normales (10 min, 25 °C) desarrollada en un estudio previo (Raspo et al., 2018).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El desarrollo del diseño experimental y la generación de las superficies de respuestas muestran que TPC y DPPH presentan un comportamiento opuesto frente al tiempo de reacción. En el caso de TPC, el modelo no presenta variación significativa con respecto a la temperatura, mientras que DPPH decrece. Esta tendencia sugiere que la cantidad de radicales generados crece con la temperatura, y alcanza su máximo contenido cerca de los 50 minutos. Por su parte, al evaluar las superficies de respuesta de las propiedades mecánicas (TS y E) y de la permeación de agua presentan un perfil tipo silla de montar, alcanzando estos parámetros su menor valor en torno a los 50 minutos. Mientras que los parámetros mecánicos aumentan con la temperatura el WVT disminuye. Estos resultados han sido asociados al incremento de los entrecruzamientos covalentes de las cadenas de quitosano con el aumento de la temperatura y a la disminución de la porosidad de la película. Estas tendencias están en consonancia con lo establecido en el análisis exploratorio desarrollado previamente (Raspo et al., 2018). Se puede concluir que a bajas temperaturas y tiempos cortos existe un predominio de ácido gálico en forma libre, y con pocas interacciones del tipo puente hidrógeno con las cadenas de quitosano. A medida que dichas variables incrementan se favorece la formación de puente hidrógeno, tomando relevancia el entrecruzamiento covalente a partir de una temperatura cercana a 50°C.

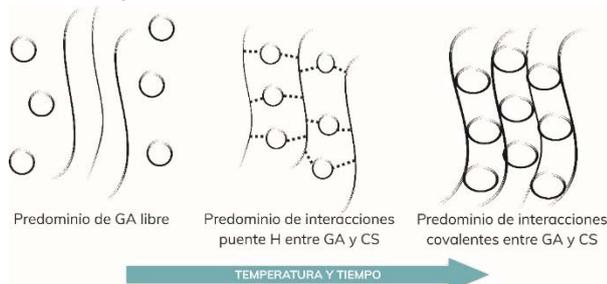


Figura 1. Interacciones entre quitosano y ácido gálico según condiciones de reacción.

A partir de este análisis, el modelo matemático determinó que las condiciones óptimas de procesamiento de la mezcla de reacción se encuentran en torno a los 50 minutos de reacción y a una temperatura de 60,7 °C. Posteriormente, se evaluó de manera comparativa los datos correspondientes a los parámetros fisicoquímicos de las películas obtenidas en condiciones normales de reacción versus las condiciones óptimas. Aunque esta última presenta una cantidad similar de polifenoles su capacidad antioxidante es menor en relación a la película obtenida en condiciones normales. Esta tendencia

se puede explicar en términos del mayor contenido de ácido gálico involucrado en el entrecruzamiento de las cadenas de quitosano que se obtiene en condiciones óptimas. Además, esta película evidencia una disminución en TS y E, sugiriendo la formación de una matriz tridimensional con puntos de entrecruzamiento que reducen las regiones cristalinas de las cadenas de quitosano. Teniendo en cuenta que la elongación a la fractura es mayor a la obtenida en condiciones normales, el escenario planteado revela la generación de una película con propiedades elastoméricas. Claramente, el incremento del tiempo y temperatura de procesamiento de las mezclas de reacción producen una disminución de WVT y P, como resultado de los entrecruzamientos de cadena y la disminución del tamaño de poro de la película, como se pudo corroborar mediante SEM.

4. CONCLUSIÓN

Este estudio evidencia el control de las condiciones de procesamiento de la mezcla de reacción sobre las propiedades antioxidantes y fisicoquímicas finales de las películas formadas. El incremento del tiempo y/o la temperatura de procesamiento produce un aumento del entrecruzamiento de cadena de quitosano con ácido gálico, generando películas menos permeables y con propiedades físicas y mecánicas variables. La implementación del modelo de Doehlert para el desarrollo del diseño experimental a partir de gráficos de superficies de respuesta permitió predecir las condiciones óptimas de procesamiento (50 minutos y 61 °C) para la obtención de películas elastoméricas. Claramente existe una relación de compromiso entre la condición utilizada de procesamiento y las propiedades finales del material obtenido. La evidencia obtenida a partir de los comportamientos alcanzados resulta ser prometedora para la aplicación de este tipo de metodología para el desarrollo de materiales con propiedades particulares.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Doehlert, D. H. (1970). Uniform Shell Designs. *Journal of the Royal Statistical Society*, 19(3), 231–239. <https://doi.org/10.2307/2346327>
- Elsabee, M. Z., & Abdou, E. S. (2013). Chitosan based edible films and coatings: A review. *Materials Science and Engineering: C*, 33(4), 1819–1841. <https://doi.org/10.1016/j.MSEC.2013.01.010>
- Raspo, M. A., Gomez, C. G., & Andreatta, A. E. (2018). Optimization of antioxidant, mechanical and chemical physical properties of chitosan-sorbitol-gallic acid films by response surface methodology. *Polymer Testing*, 70, 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2018.07.003>
- Zhu, F. (2021). Polysaccharide based films and coatings for food packaging: Effect of added polyphenols. *Food Chemistry*, 359, 129871. <https://doi.org/10.1016/j.FOODCHEM.2021.129871>