

## EFFECTO DE LAS VARIABLES DE PROCESO EN LA IMPREGNACIÓN SUPERCÁRICA DE PELÍCULAS DE LDPE Y PET CON R-CARVONA

M. L. Goñi <sup>(1,2)</sup>, N. A. Gañán <sup>(1,2)</sup>, A. E. Andreatta <sup>(3)</sup>, R. E. Martini <sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> IPQA (UNC-CONICET). Av. Vélez Sarsfield 1611, Córdoba, Argentina.

<sup>(2)</sup> ICTA (FCEFYN, UNC). Av. Vélez Sarsfield 1611, Córdoba, Argentina

<sup>(3)</sup> UTN-FR San Francisco. CONICET. Av. de la Universidad 501, San Francisco, Córdoba, Argentina.

E-mail: [lauragoni@gmail.com](mailto:lauragoni@gmail.com)

### INTRODUCCIÓN

La impregnación de compuestos naturales en materiales poliméricos utilizando fluidos supercríticos es una tecnología atractiva por su bajo impacto ambiental a la vez que permite preservar compuestos termolábiles por la baja temperatura de trabajo. La impregnación de compuestos activos en materiales tiene múltiples aplicaciones en la industria biomédica, farmacéutica y de alimentos, como dispositivos de liberación gradual, en donde el material es utilizado como un carrier o transportador de la sustancia de interés. Un ejemplo de este tipo de aplicaciones son los envases activos para alimentos, los cuales tienen compuestos activos incorporados dentro de la matriz del material, mejorando la capacidad de protección del alimento, presentando actividad/es específica/s como antioxidante, antimicrobiana o insecticida, entre otras (Goñi et al 2016).

R-carvona es una cetona terpénica de origen natural, presente en numerosas plantas aromáticas de la región, y actualmente es utilizada como aromatizante en la industria de alimentos. Estudios previos han demostrado que esta sustancia presenta actividad antimicrobiana e insecticida frente a numerosas plagas en alimentos (Morcia et al., 2015).

En este trabajo se evaluó el efecto de las condiciones de operación en el rendimiento de la impregnación supercrítica de R-carvona en materiales poliméricos de uso frecuente para envasado de alimentos.

### MÉTODOS

Se utilizaron películas de polietileno de baja densidad (LDPE; densidad:  $920 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; espesor:  $29.20 \pm 1.23 \mu\text{m}$ ) y tereftalato de polietileno (PET; densidad:  $1306 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; espesor:  $13.20 \pm 0.42 \mu\text{m}$ ) gentilmente donados por Converflex S.A. (Grupo Arcor, Argentina). La R-carvona utilizada (98% de pureza) fue adquirida en Sigma-Aldrich (Alemania). Como solvente se utilizó  $\text{CO}_2$  industrial extra seco de Linde (Argentina).

Los ensayos de impregnación se realizaron en una celda de alta presión de acero inoxidable con control de temperatura y agitación, de  $50 \text{ cm}^3$  de volumen interno. Se

llevaron a cabo ensayos según la metodología descrita en Goñi et al. (2016) a dos temperaturas ( $35$  y  $60^\circ\text{C}$ ) y cuatro valores de densidad de  $\text{CO}_2$  ( $240$ - $700 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), manteniendo constante el tiempo ( $2\text{h}$ ) y la velocidad de despresurización ( $0.5 \text{ MPa}\cdot\text{min}^{-1}$ ). El rendimiento de impregnación ( $Y\%$ ) se determinó gravimétricamente, según la Ec. (1):

$$Y (\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

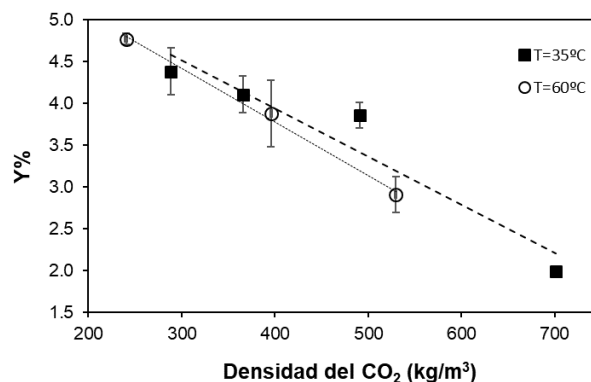
donde:  $m_f$  es la masa final del material impregnado y  $m_i$  la masa original del film antes de la impregnación.

El ensayo de impregnación se llevó a cabo por duplicado, y los resultados se informan como promedio  $\pm$  desviación estándar. Los valores promedio fueron analizados mediante un test de student ( $t$ -test), para evaluar si las diferencias observadas eran significativas.

### RESULTADOS

Los rendimientos de impregnación ( $Y\%$ ) obtenidos variaron de  $1.99 \pm 0.01 \%$  a  $4.77 \pm 0.06 \%$  para el LDPE y de  $0.65 \pm 0.31 \%$  a  $2.71 \pm 0.31 \%$  para el PET, dependiendo de las condiciones de proceso.

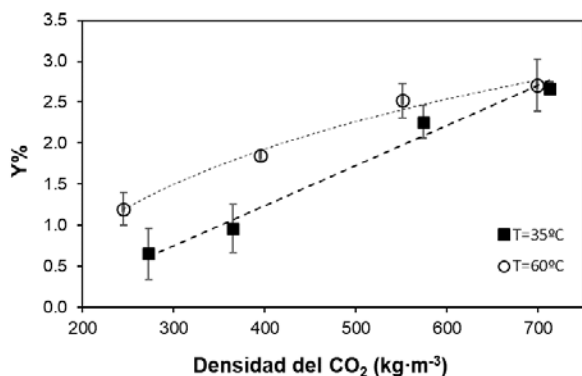
En la Fig. 1 se muestra el efecto de la temperatura y densidad de  $\text{CO}_2$  en el rendimiento de impregnación, para el caso del LDPE.



**Fig. 1.** Efecto de la densidad de CO<sub>2</sub> en el rendimiento de impregnación (Y%) de carvona en películas de LDPE, a distintas temperaturas. Las líneas son sólo para guía visual.

Puede observarse que la temperatura no tuvo efecto en la cantidad impregnada, obteniéndose valores estadísticamente iguales para un mismo valor de densidad. Por otra parte, se encontró que la cantidad impregnada disminuye a medida que aumentan los valores de densidad de CO<sub>2</sub>. Esto puede explicarse por dos efectos combinados: por un lado, el aumento del poder solvente del CO<sub>2</sub> que se incrementa a mayores densidades, lo que se traduce en una mayor afinidad del compuesto por el CO<sub>2</sub>, desplazando el equilibrio de partición hacia el solvente. Por otro lado, una mayor densidad de CO<sub>2</sub> implica un mayor grado de hinchamiento del polímero, lo cual en principio ayudaría a la penetración de la fase solvente+soluta dentro del material. Sin embargo, estos dos efectos combinados, la mayor afinidad del soluto por el CO<sub>2</sub>, sumado al mayor volumen libre dentro del polímero hinchado, provocan que durante la despresurización el compuesto activo sea arrastrado por el solvente y el material retenga menos cantidad que para valores de densidad más pequeños.

La Fig. 2 muestra los resultados de impregnación de las películas de PET a 35 y 60°C y densidad de CO<sub>2</sub> entre 200 y 700 kg/m<sup>3</sup> aproximadamente.



**Fig. 2.** Efecto de la densidad de CO<sub>2</sub> en el rendimiento de impregnación (Y%) de carvona en películas de PET, a distintas temperaturas. Las líneas son sólo para guía visual.

En este caso se observa que el rendimiento de impregnación aumenta con la densidad y levemente con la temperatura (excepto a densidades altas).

La diferencia entre los distintos comportamientos del LDPE y el PET puede explicarse en términos de sus propiedades, particularmente su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), que es de aprox. -100°C para el LDPE y de 70-

80°C para el PET. Es decir que, bajo las condiciones de impregnación, el LDPE se encuentra en estado “gomoso” ( $T > T_g$ ), mientras que el PET está inicialmente en estado “vítreo” ( $T < T_g$ ). Como la movilidad de las cadenas poliméricas es mayor en el estado gomoso, la impregnación ocurre con mayor facilidad si el polímero se encuentra arriba de su  $T_g$ . Se ha observado que la absorción de CO<sub>2</sub> a alta presión reduce transitoriamente la  $T_g$  de numerosos polímeros, incluido el PET (Kikic y Vecchione, 2003), y como este fenómeno se incrementa con la densidad del CO<sub>2</sub>, se explica que la cantidad de carvona incorporada aumente con dicha variable. También explica el efecto de la temperatura, ya que a 60°C el PET puede pasar al estado gomoso a menores densidades de CO<sub>2</sub>. A densidades altas (700 kg/m<sup>3</sup>), no se observan diferencias significativas para los valores de Y% al variar la temperatura, lo que puede deberse a que en esas condiciones de operación el polímero puede hallarse ya en estado gomoso incluso a 35°C.

## CONCLUSIONES

Utilizando la tecnología de fluidos supercríticos lograron impregnarse películas de LDPE y PET con R-carvona, obteniéndose materiales con distintas cantidades de compuesto activo. Se encontró que dependiendo del tipo de material utilizado las variables de proceso estudiadas (temperatura y densidad de CO<sub>2</sub>) presentan efectos diferentes en el rendimiento de impregnación. Por lo tanto, el estado vítreo o gomoso del material a impregnar (es decir su valor de  $T_g$ ) es un parámetro importante a tener en cuenta al diseñar un proceso de impregnación con esta tecnología.

## REFERENCIAS

- Goñi, M. L.; Gañán, N. A.; Strumia, M. C.; Martini, R. E. “Eugenol-loaded LLDPE films with antioxidant activity by supercritical carbon dioxide impregnation”, *J. Supercrit. Fluids*, **111**, 28–35 (2016)
- Kikic, I.; Vecchione, F. “Supercritical impregnation of polymers”. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **7**, 399–405 (2003).
- Morcía, C.; Tumino, G.; Ghizzoni, R.; Terzi, V., “Carvone (Mentha spicata L.) oils”, in: Victor R. Preedy (Ed.), *Essent. Oils Food Preserv. Flavor Saf.*, Amsterdam: Elsevier Inc. (2015).