

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

**Modificación superficial de papeles para la
elaboración de envases bioactivos**

**Proyecto Integrador conforme a los requisitos
para obtener el título de Ingeniero Químico**

por

Castro Moretti, Santiago Alberto

Lerda, Francisco Alberto

Córdoba
2016

El proyecto Integrador “*Modificación superficial de papeles para la elaboración de envases bioactivos*” desarrollado por *Castro Moretti, Santiago Alberto y Lerda, Francisco Alberto*, alumnos de la carrera de Ingeniería Química, ha sido dirigido por:

.....
Prof. Dra. Martini, Raquel
Departamento de Química Industrial y Aplicada – FCEFYN-UNC
Directora del Proyecto Integrador



UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
Escuela de Ingeniería Química

El presente Proyecto Integrador de la carrera de Ingeniería Química ha sido aprobado el /.... /.... mereciendo la calificación de (.....)

Firmas Tribunal Evaluador

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional de Córdoba y a la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales por darnos un espacio en el cual desarrollarnos como futuros profesionales.

A nuestra directora Raquel Martini y nuestra 'co-directora' Florencia Muratore por su dedicación y colaboración constante para este proyecto integrador.

A nuestros padres, Liliana, Adrián, Elisa y Alberto, y nuestros hermanos, Victoria, Matías, Marina, María Elisa, Juliana, por apoyarnos constantemente en el transcurso de estos años, darnos sus consejos, sus valores, la motivación constante y su amor.

A todos nuestros amigos por haber tenido la paciencia necesaria y motivarnos a seguir adelante con este proyecto.

A los profesores de la carrera, que marcaron cada etapa de nuestro camino universitario y que de una u otra forma nos han ayudado en todo momento.

A Pablo Ribotta, por brindarnos un espacio en el laboratorio del ISIDSA que nos permitiese realizar la etapa de medición de las muestras del proyecto.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma, colaboraron o participaron en la realización de esta investigación, hacemos extensivo nuestro más sincero agradecimiento.

INDICE GENERAL

INDICE DE FIGURAS	7
INDICE DE TABLAS	9
CAPITULO I: MARCO TEÓRICO	10
1.1. INTRODUCCIÓN	11
1.2. Celulosa.....	11
1.2.1. Estructura y Propiedades.....	12
1.2.2. Obtención de celulosa y producción de papel.....	12
1.2.3. Industrias en la Argentina	15
1.3. Envases activos.....	16
1.4. Método de modificación de la celulosa por injerto.....	17
1.5. Curculionidos.....	18
1.5.1. Mecanismo de ingreso a los envases.....	19
1.6. Sustancias bioactivas	19
1.6.1. Eugenol	20
1.6.1.1. Propiedades del eugenol.....	20
1.6.1.2 Toxicidad del eugenol	20
OBJETIVOS.....	22
CAPITULO II: Materiales y Métodos.....	23
2.1. MATERIALES	24
2.1.1. Reactivos	24
2.1.2. Material de vidrio.....	25
2.1.3. Equipos utilizados.....	25
2.2. Reacciones de modificación.....	26
2.2.1. Parámetros y condiciones generales de las experiencias realizadas.....	26
2.2.2. Metodología general para la preparación de muestras	27
2.3. Caracterización.....	29
2.3.1. Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	30
2.3.2. Espectrofotometría UV	31
2.3.3. Color	31
2.3.4. Espesor	32
2.3.5. Propiedades Mecánicas	33
2.3.6. Absorción de Agua	35
2.3.7. Actividad Antioxidante	36
2.3.8. Repelencia y Mortalidad de gorgojos	37

2.3.9 Olor, superficie y textur.....	38
CAPITULO III: Resultados y Discusión.....	39
3.1. Ensayos realizados.....	40
3.2. Caracterización Físico- Química.....	40
3.2.1. Ocurrencia y avance de la reacción	40
3.2.2. Color	47
3.2.3. Espesor	52
3.3. Propiedades Mecánicas	53
3.4. OPTIMIZACION. Función de deseabilidad	57
3.5. Propiedades finales	59
3.5.1. Superficie y textura	59
3.5.2. Olor	59
3.5.3. Absorción de agua.....	59
3.5.4. Actividad Antioxidante.....	60
3.5.5 Repelencia y Mortalidad	61
CAPITULO IV: Producción industrial del papel/eugenol	63
4.1. Mercado actual en la Argentina	64
4.2. Proceso de producción	64
4.2.1. Estucado.....	64
4.4.2 Adaptación a la modificación superficial de papeles.....	67
CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	70
CONCLUSIONES.....	71
TRABAJOS FUTUROS	73
REFERENCIAS	74
ANEXOS.....	79

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular de la celulosa	12
Figura 2. Proceso simplificado de obtención de la celulosa y producción de papel.	15
Figura 3. Plantas de fabricación de papel en la Argentina.....	16
Figura 4. Esquema de la reacción de injerto utilizando ácidos policarboxílicos.....	18
Figura 5. Gorgojo del trigo.....	19
Figura 6. Estructura molecular del Eugenol.....	20
Figura 7. Reactivos utilizados.....	24
Figura 8. Horno	25
Figura 9. Aerógrafo	25
Figura 10. Esquema de experiencias realizadas.....	29
Figura 11. Espacio de color CIELAB	32
Figura 12. Dibujo representativo de las mediciones en una muestra.....	33
Figura 13. Calibre mitutoyo utilizado para medir el espesor de las muestras.....	33
Figura 14. Medidas de la muestra que se ensayo.....	34
Figura 15. Texturómetro utilizado para medir las propiedades mecánicas	34
Figura 16. Dispositivo para el ensayo de Cobb	35
Figura 17. Estructura del DPPH	36
Figura 18. Dispositivo utilizado para medir la repelencia en las muestras	38
Figura 19. Espectro FTIR del papel virgen, eugenol y papel modificado.....	41
Figura 20. Espectro UV de papel modificado y sin modificar.....	41
Figura 21. Sup. de respuesta para la intensidad del pico éster a conc. Fija.....	43
Figura 22. Superficie de respuesta para la intensidad del pico éster a tiempo fij.....	43
Figura 23. Diagrama de Pareto de los factores de las superficies de respuesta.....	44
Figura 24. Diagrama de efectos principales para el pico éster.....	44
Figura 25. Sup. de respuesta para la rel. de picos carboxilato/éster a conc.fija.....	45
Figura 26. Sup. de respuesta para la rel. de picos carboxilato/éster a temp fija.....	45
Figura 27. Efectos principales para la relación de picos carboxilato/éster	46
Figura 28. Superficie de respuesta para el color a concentración fija.....	49
Figura 29. Superficie de respuesta para el color a temperatura fija.....	49
Figura 30. Superficie de respuesta para el color a tiempo fijo.....	50
Figura 31. Diagrama de Pareto de los factores de las superficies de respuesta.....	50
Figura 32. Efectos principales para la variación del color.....	51
Figura 33. Curva deformación tensión.....	53
Figura 34. Superficie de respuesta para modulo elástico a tiempo fijo.....	54

Figura 35. Superficie de respuesta para resistencia a la tracción a tiempo fijo.....	55
Figura 36. Superficie de respuesta para Elongación a la rotura a tiempo fijo.....	55
Figura 37. Efectos principales para las propiedades mecanicas.....	56
Figura 38. Superficie de respuesta para la optimización a concentración fija.....	58
Figura 39. Superficie de respuesta para la optimización a tiempo fijo.....	58
Figura 40. Absorción de agua para las muestras evaluadas.....	60
Figura 41. Actividad Antioxidante.....	61
Figura 42. Resultados de repelencia y mortalidad.....	62
Figura 43. Componentes básico de la estucadora	65
Figura 44. Estucadora con sistema de embebido.....	66
Figura 45. Sprayado industrial de pasta de celulosa.....	66
Figura 46. Sistema de secado por infrarrojo.	67
Figura 47. Esquema del Proceso.....	69

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Matriz de diseño de Doehlert. Valores experimentales y codificación.....	27
Tabla 2. Esquema de caracterización.	30
Tabla 3. Intensidad relativa del pico éster y relación pico carboxilato/éster.	42
Tabla 4. Tabla ANOVA de significancia estadística.....	46
Tabla 5. Color y sus mediciones.....	47
Tabla 6. Variación de color (ΔE).....	48
Tabla 7. Tabla ANOVA de significancia estadística.....	51
Tabla 8. Espesor de las muestras	52
Tabla 9. Propiedades mecánicas ensayadas.....	54
Tabla 10. Ecuaciones de las propiedades mecánicas.....	56
Tabla 11. Absorción de agua	59
Tabla 12. de Inh DPPH (%)	61

CAPITULO I:

Marco Teórico

1.1. Introducción

La celulosa es uno de los materiales orgánicos más abundante en la naturaleza y constituye el principal componente que confiere resistencia y estabilidad a las paredes celulares de las plantas. Además de esta importante función biológica, la celulosa puede ser extraída a partir de la pared celular para ser aplicada en distintas aplicaciones industriales, como productos farmacéuticos, alimentos, cosméticos, pinturas, y, la más importante de ellas, la industria del papel [1].

Algunos de los materiales más utilizados en el envasado de alimentos y bebidas son diferentes tipos de papeles y cartones, que son utilizados solos o combinados con ceras, materiales plásticos o aluminio para mejorar la resistencia al agua, las propiedades de barrera, o simplemente para incrementar la durabilidad de estos envases. La evolución de los mercados y las exigencias de los consumidores empuja a los tecnólogos a crear envases que dejan de ser una simple barrera de protección dotándolos de nuevas características. En este sentido, el injerto de moléculas bioactivas sobre la celulosa puede mejorar además propiedades como actividad antimicrobiana, antioxidante, repelente de insectos o mamíferos, etc, que pueden ayudar a una mejor conservación de los alimentos.

Estudiando diferentes problemáticas y usos, nos encontramos con un problema muy común tanto en el ámbito industrial, comercial y hogareño, la plaga de insectos curculiónidos, también llamados gorgojos o picudos, que producen importantes pérdidas en la industria alimenticia derivada del trigo. Por este motivo, en este trabajo se propone la modificación de la estructura de la celulosa mediante el injerto de moléculas bioactivas para preparar materiales repelentes de gorgojos con potencial aplicación en el envasado de alimentos.

1.2. Celulosa

La celulosa es la principal componente de las paredes celulares de los árboles y otras plantas. Desde el punto de vista químico, la celulosa es un polímero natural formado por unidades de glucosa que se repiten sucesivamente a lo largo de su estructura. Las fibras de celulosa se encuentran en las plantas unidas entre sí por un compuesto químico complejo llamado lignina que le da la rigidez. La obtención de la celulosa a partir de productos naturales consiste en la separación de la fibra de la lignina mediante procesos industriales químicos o mecánicos [2] [3].

1.2.1. Estructura y Propiedades

La celulosa es un homopolímero lineal constituido por unidades de β -glucosa unidos por enlaces β 1,4- glucosídicos. Al hidrolizarse totalmente se obtiene glucosa. La celulosa es una larga cadena polimérica de peso molecular variable, con fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, con un valor mínimo de $n= 200$.

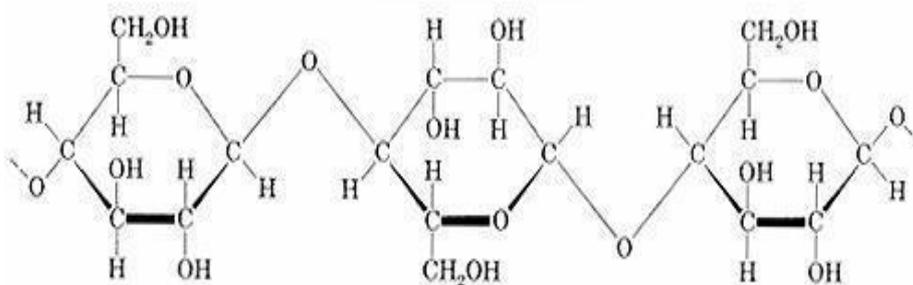


Figura 1. Estructura molecular de la celulosa

Como se puede observar en la figura 1, la celulosa posee en su estructura gran cantidad de grupos hidroxílicos disponibles. Estos grupos pueden reaccionar fácilmente, pudiendo pasar por una reacción de deshidratación. Esta es una característica primordial para el método de injerto de celulosa, el cual se explicará más adelante en este trabajo.

En cuanto a sus propiedades es una sustancia sólida, blanca, amorfa, inodora y sin sabor.

Los múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa la hacen insoluble en agua, alcohol y éter y originando fibras compactas [3].

1.2.2. Obtención de celulosa y producción de papel

La celulosa utilizada para la producción de papel se obtiene de árboles descortezados de pino o eucalipto. La fabricación de papel comienza con la tala de los mismos. Estos son descortezados química o mecánicamente. La madera obtenida sigue los siguientes pasos:

- Molienda: la madera se corta finamente en chips muy pequeños para aumentar el área superficial y facilitar de ese modo los pasos siguientes.

- **Pasta:** con el objetivo de eliminar los componentes no celulósicos que forman parte de la madera, en especial la lignina, los chips se tratan con hidróxido de sodio a altas temperaturas. Este es el método químico para preparar la pasta, existen además otros métodos para producirla como lo son el mecánico y termomecánico. Los más usados son el mecánico en donde los chips se presionan contra una muela giratoria separando las fibras y luego esta pasta pasa por finas cribas depurando todo material extraño y el termomecánico, en donde los chips son lavados para no estropear maquinaria, luego se calientan mediante vapor para ablandarlas y son introducidos con agua a presión en un refinador que separan las fibras.
- **Blanqueo:** a la pasta, se le agrega generalmente agua oxigenada y oxígeno, para blanquear la pasta. A la misma se le da forma de hojas o planchas para facilitar su transporte. Estas hojas de pasta celulósica contienen 10% de humedad.
- **Pulper:** Se pican las hojas con una hélice en el interior de un tanque llamado pulper que a la vez contiene agua para facilitar la operación. El pulper se vacía pasando la mezcla por un filtro que no deja pasar los pedazos de hoja que no fueron cortados adecuadamente.
- **Refino:** Se agitan la mezcla en una centrífuga para orientar las fibras, ayudando a que posteriormente se unan entre sí.
- **Tina de mezcla:** Se agrega la mezcla en un tina con blanqueantes ópticos, agentes encolantes, cargas que aportan mejor opacidad y agua.
- **Tina de nivel constante:** En esta tina se mantiene el caudal de entrada constante, cuando sobrepasa el nivel de la tina se desborda una fina capa de mezcla sobre una cinta transportadora.
- **Cinta transportadora:** Por ella circula una delgada capa de mezcla, con los componentes del papel uniformemente distribuidos. La cinta o tela sinfín hace pequeños movimientos transversales que acompañan al movimiento longitudinal, para alinear las fibras y eliminar el agua.
- **Prensado:** En esta etapa la humedad se elimina mecánicamente, la lámina pasa entre dos rodillos que la comprimen para eliminar el agua excedente y como efecto

secundario se ponen en contacto íntimo las fibras del papel. La hoja queda conformada y puede soportarse a sí misma.

- Secado: La hoja ya conformada pasa por una serie de cilindros de grandes diámetros que se encuentran a altas temperaturas. La superficie de estos cilindros es calentada por vapor que pasa por el interior de los mismos. El calor se transfiere al agua remanente en la hoja, y provoca la evaporación de la misma.
- Enrollado: Sobre un eje de acero se enrollan las hojas ya secas que pueden ser comercializadas así o pasar al estucado.
- Estucado: Se realiza esta etapa con el objetivo de mejorar las propiedades de impresión y acabado. Para ello se agrega una pintura o estuco sobre la lámina de papel que contiene pigmentos, blanqueantes y ligantes. Para un rápido secado de la mezcla agregada se aplica calor sobre la hoja, ya sea calentando los rodillos que transportan el papel por la estucadora o con lámparas de infrarrojo.
- Calandra: Luego el papel casi terminado pasa por una serie de rodillos en donde se estira y se calienta. La mezcla de estucado pasa a formar parte de la estructura del papel y junto con las fibras se plastifican y orientan. Así se produce un papel con más brillo.
- Embalaje: Se hacen bobinas de papel con el ancho y diámetro requerido según las especificaciones del cliente. Con el fin de proteger las bobinas, se embalan con una envoltura impermeable y se etiquetan con la información necesaria para facilitar su identificación.

Así finaliza el proceso de fabricación del papel base que luego, será utilizado como materia prima para otros productos, principalmente para diarios, embalajes, tissues y papel para impresión [4][5].

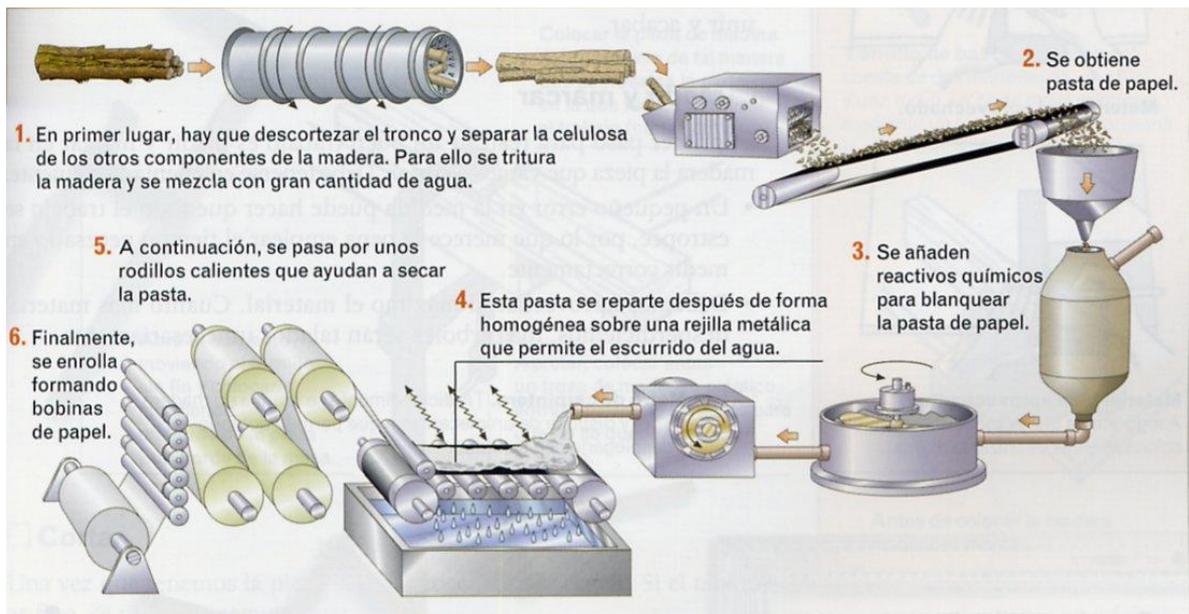


Figura 2. Proceso simplificado de obtención de la celulosa y producción de papel

1.2.3 Industrias en la Argentina

En la Argentina funcionan diez plantas de celulosa, que son: Alto Paraná (Puerto Esperanza, provincia de Misiones); Papel Misionero (Capioví, Misiones); Celulosa Puerto Piray, en esa localidad misionera; Papelera del Tucumán (Lules); Ledesma (Libertador General San Martín, Jujuy); Papelera del NOA (Palpalá, Jujuy); Celulosa Argentina (Capitán Bermúdez, provincia de Santa Fe); Papel Prensa (San Pedro, provincia de Buenos Aires); Massuh (Quilmes, Buenos Aires); y Productos Pulpa Moldeada (Cipolletti, Río Negro).

La capacidad de producción nacional de celulosa es de 850 mil toneladas anuales, y la de papel y cartón asciende los 1,3 millones de toneladas, según datos de la Agencia de Desarrollo de Inversiones, del Ministerio de Economía.

La celulosa se destina a la producción de cuatro productos principales, el papel diario, el papel de impresión, papel de embalaje y papel tissue. El más importante de ellos es el papel de embalaje, ya que de acuerdo a los datos de la Asociación de Fabricantes de Celulosa y Papel (AFCP) representa la mayor producción (cerca de 950.000 toneladas al año) y el consumo nacional aparente (consumo nacional aparente= producido + importado - exportado) más alto, superando la suma del consumo los demás productos [6].

Desde otro punto de vista, luego de la instalación de la planta de celulosa en Fray Bentos, Uruguay, salieron a la luz los problemas ambientales que generan este tipo de

planta y cobró más importancia el aspecto ambiental cuando se habla de plantas de celulosa. Varias de las plantas argentinas no registran objeciones destacables desde el punto de vista ambiental.



Figura 3. Plantas de fabricación de papel en la Argentina

1.3 Envases activos

Con el objetivo de ampliar mercados, aprovechando los avances tecnológicos, los tecnólogos crearon los denominados envases activos e inteligentes, en la cual se modifican las formas tradicionales aportando una nueva función al envase.

Por un lado los tenemos los envases inteligentes, que contienen algún indicador externo para proporcionar información sobre aspectos del envase y del producto envasado. Dicho en otras palabras controlan el estado de los alimentos envasados o de su entorno.

En esta tesis nos enfocamos en los envases activos, los cuales actúan como un sistema coordinado con el alimento y el entorno para mejorar la seguridad y la calidad del alimento y alargar su vida útil. Los principios detrás de envases activos se basan ya sea en las propiedades intrínsecas del polímero utilizado como material de embalaje mismo o en la introducción (inclusión, atrapamiento etc.) de sustancias específicas en el interior del polímero. Las propiedades intrínsecas del polímero pueden dar lugar a la función activa junto al añadido intencional de un grupo activo. Un principio activo puede ser incorporado

en el interior del material de embalaje o en su superficie, en estructuras multicapa o en elementos particulares asociados con el embalaje tales como sobres, etiquetas o tapas.

La naturaleza de los agentes activos que pueden añadirse es muy diversa (enzimas, bactericidas, fungicidas, extractos naturales, iones, etanol, antioxidantes, etc.), así como la naturaleza de los materiales en los que se incluyen, como papeles, plásticos, metales o combinaciones de estos materiales. Los sistemas activos se pueden colocar fuera del envase primario, entre sus diferentes partes o en el interior. En este último caso, el sistema puede estar en contacto sólo con la atmósfera que rodea el alimento, en contacto con la superficie del alimento o colocado dentro de la propia comida. Esta diversidad representa el potencial de innovación en este campo, pero también representa un verdadero desafío para la evaluación de la seguridad alimentaria [18].

De esta manera, la incorporación de una sustancia bioactiva, como el eugenol [7], a la molécula de la celulosa, puede otorgarle al papel una actividad biológica similar preparado.

1.4 Método de modificación de la celulosa por injerto

Como ya se ha mencionado, la fibra de celulosa puede ser modificada con el objetivo de incrementar su funcionalidad y las aplicaciones de la misma. Una de las alternativas para modificar las propiedades físicas y químicas de la celulosa es la modificación por injerto.

La celulosa es un químico activo debido a la presencia de tres grupos hidroxilos en cada unidad de glucosa. Estos grupos hidroxilos pueden ser sustituidos formando generalmente enlaces ésteres o éteres con otras moléculas. De esta manera se pueden introducir o “injertar” otras moléculas a la estructura de la celulosa a través de estos enlaces, de modo tal de agregar nuevas funcionalidades a la fibra de celulosa.

En algunos casos, cuando la molécula a injertar no posee los grupos funcionales adecuados para la reacción directa con la celulosa, se puede utilizar un agente ligando o puente, que actúa como unión entre la molécula con la funcionalidad deseada y la celulosa. Un ejemplo de agente ligante lo representan los ácidos policarboxílicos, los cuales han sido utilizados para entrecruzar la celulosa para darle propiedades de resistencia a las arrugas y la contracción a telas de algodón [8] o para permitir la unión de la celulosa con compuestos activos como quitosano, benzofenona o capsaicina [9][10][11] para otorgarle propiedades antimicrobianas[12]. Esta reacción es endotérmica por lo cual se debe

agregar calor y además puede ser acelerada con el agregado de sales de ácidos débiles como hipofosfito de sodio.

La reacción se produce de la siguiente manera:

1. Con el agregado de calor y/o la presencia del catalizador se provoca una deshidratación del ácido policarboxílico formando un intermediario anhídrido.
2. Este intermediario reacciona rápidamente por esterificación con los grupos hidroxilos tanto de la celulosa como de la molécula bioactiva.
3. El resto de los grupos carboxílicos pueden deshidratarse, produciendo otra forma anhídrida.
4. Esta forma puede reaccionar con otros grupos hidroxilos, tanto de la celulosa como de la molécula bioactiva.

De esa manera el agente entrecruzante o ligando se va uniendo por un lado a la celulosa y por otro extremo a la molécula específica [12].

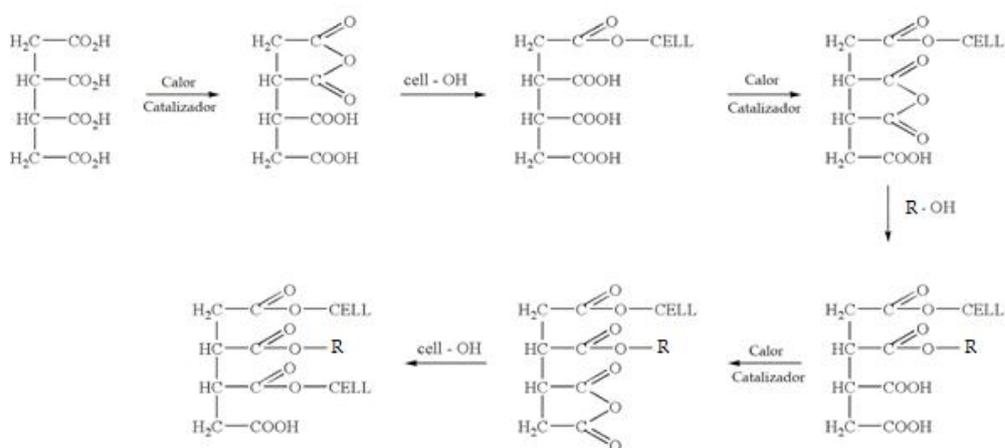


Figura 4. Esquema de la reacción de injerto utilizando ácidos policarboxílicos.

1.5 Curculionidos

Los curculionidos son una familia de insectos también conocidos como gorgojos o picudos. Son fitófagos (se nutren con alimentos vegetales), y algunos son plagas dañinas para la agricultura. Se caracterizan por tener su aparato bucal masticador en el extremo de una probóscide o rostro que puede ser relativamente masiva, o larga y estrecha, según las especies. Las antenas, de extremo mazudo, quedan resguardadas en unos surcos a lo largo de la probóscide. La construcción del cuerpo es masiva, pero el tamaño es generalmente pequeño cuando se comparan con otros escarabajos. Es una de las familias de animales

más diversa y rica en especies. Otra característica de estos pequeños organismos es que tienen el caparazón duro, que es lo que cubre al abdomen.

En la vida cotidiana es común encontrar gorgojos del trigo y de maíz (el *Sitophilus granarius* y el *Sitophilus zeamais*), en envases de harina, polenta o fideos. Estos ingresan en los envases con el fin de alimentarse y es por esta razón que son considerados plagas. El problema se magnifica cuando esta plaga ataca directamente a las industrias proveedoras de esos alimentos o que los consumen como materias primas, por ejemplo, molinos de trigos, panaderías, restaurantes o fábrica de pastas entre otras.



Figura 5. Gorgojo del trigo (*S. granarius*)[13]

1.5.1 Mecanismo de ingreso a los envases

Los gorgojos pueden causar grandes pérdidas no sólo en las materias primas almacenadas, sino también en productos alimenticios semi procesados y finales, debido a su capacidad para introducirse en productos envasados durante el transporte, el almacenamiento en almacenes o tiendas al por menor.

Los gorgojos son atraídos por los materiales volátiles de los alimentos, mediante la sensibilidad de su olfato pueden detectar la ubicación de los mismos. Generalmente entran en envases que ya tienen aberturas, como hoyos de aireación, extremos mal pegados o en envases abiertos por el mismo humano. Aunque también pueden hacer sus propias aberturas ya que poseen un potente aparato masticador [13]. Por esta razón, la incorporación de sustancias repelentes o insecticidas sobre la superficie de la celulosa o el papel que actúen como una barrera química, puede ser interesante para prevenir o disminuir el ataque de esos insectos a envases de distintos tipos.

1.6 Sustancias bioactivas

Los compuestos bioactivos son moléculas de origen natural, que pueden ser producidas por un microorganismo, como bacterias u hongos, o pueden estar presentes

en diversos vegetales de los cuales pueden ser extraídos. La característica que las hace tan valiosa es que presentan actividad biológica, como por ejemplo antibacteriana, antiinflamatoria, entre otras, y esta puede ser utilizada de manera beneficiosa para un propósito específico. [14]

1.6.1 Eugenol

Es un derivado fenólico con fórmula $C_{10}H_{12}O_2$ que aparece en algunas plantas, principalmente en el aceite esencial de clavo de olor (*Syzygium aromaticum*).

Dicho aceite es un líquido de color amarillo y un olor intenso, especiado, conocido vulgarmente como olor a clavo. Se obtiene principalmente por destilación acuosa de los botones florales del clavero (*Eugenia caryophyllata* = *Syzygium aromaticum*), que contiene entre un 82 y un 88 % de eugenol. [15]

A continuación se muestra su estructura molecular:

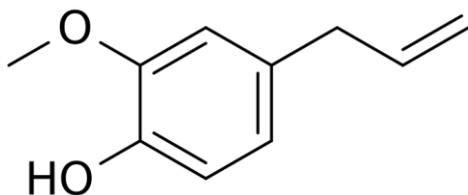


Figura 6. Estructura molecular del Eugenol

1.6.1.1 Propiedades del eugenol

Entre las muchas propiedades de este componente destacan fundamentalmente sus propiedades anestésicas, antiagregantes, antiedémicas, antivomitivas, carminativas, antiácidas, antioxidantes, gastroprotectoras, gastrorregenerativas, bactericidas, antifúngicas, antisépticas, antivirales, herbicidas, pesticidas, insecticidas, vermifugas, sedativas, fragantes y aromatizantes [15,16].

1.6.1.2 Toxicidad del eugenol

Utilizado en la proporción adecuada, el eugenol es un componente muy útil. Cuando se utiliza en cantidades superiores a las permitidas se convierte en un potente veneno. Por eso el aceite esencial de las plantas que contiene este principio en aromaterapia debe utilizarse siempre diluido y es una proporción menor del 1 % [16,17].

En anexo se agrega la hoja de seguridad del eugenol, el mismo presenta un DL_{50} de 1930 mg/kg (ingesta oral en ratas). Se define a este índice, dosis letal media (DL_{50}) como la

dosis calculada estadísticamente, de un agente químico o físico (radiación) que se espera que mate al 50 % de los organismos de una población bajo un conjunto de condiciones definidas, en este caso por ingesta oral en ratas.

Otro índice de importancia es el IDA o ingesta diaria admisible, definido como la dosis de un producto que puede ser ingerida cada día por un individuo durante toda su vida sin riesgo para la salud, que según la FAO (Food and agricultura organization) es de 2.5 mg/kg.

En otras palabras un uso interno inadecuado de este aceite puede producir graves daños a los órganos corporales e incluso la muerte.

OBJETIVOS

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, se presentan los siguientes objetivos:

Objetivo general

El objetivo general de este proyecto integrador es la obtención de papeles bioactivos mediante el injerto de moléculas bioactivas, como el eugenol, sobre papeles comerciales. En tal sentido, se desarrollarán metodologías a escala laboratorio, de producción de papeles bioactivos, que sean sencillas, de bajo costo y fácil aplicación industrial.

Objetivos específicos:

1. Modificar papeles comerciales realizando reacciones de injerto de eugenol, analizando el efecto de diferentes variables del proceso tales como temperatura, tiempo y cantidad de compuesto bioactivo.
2. Comprobar la eficiencia de la reacción y el efecto sobre la misma de las distintas variables de reacción mencionadas anteriormente.
3. Caracterizar las propiedades finales del material analizando el color, propiedades mecánicas, absorción de agua, actividad antioxidante y actividad insectífuga e insecticida.
4. Proponer una alternativa del proceso a escala industrial

CAPITULO II:

Materiales y Métodos

2.1 Materiales

2.1.1. Reactivos

Dentro de los materiales utilizados para la modificación de los papeles comerciales, encontramos:

- **Papel comercial:** como matriz de modificación se utilizó un papel comercial con un gramaje de 150 g/cm² provisto por Cartocor.
- **Eugenol:** se utilizó como agente activo a injertar sobre el papel. Marca: Sigma-Aldrich. Aspecto: líquido viscoso de color amarillo claro. Pureza 99 %. Formula química: 2 - methoxy - 4-(2 propenyl) phenol 4-Allyl-2- methoxyphenol 4-Allylguaiacol. [Ficha técnica Anexo A].
- **Butano tetracarboxílico (BTCA):** se utilizó como ligando entre el compuesto bioactivo y la celulosa. Marca: Sigma-Aldrich. Aspecto: solido cristalino color beige. Pureza 99%. Formula: 1, 2, 3, 4-Butanetetracarboxylic acid (BTCA). [ficha técnica Anexo A].
- **Catalizador:** se seleccionó Hipofosfito de sodio Monohidratado para catalizar la reacción. Marca: Sigma-Aldrich. Aspecto: Sólido cristalino blanco. Pureza 99%. Formula H₂NaO₂P. H₂O. [Ficha técnica Anexo A].



Figura 7. Reactivos utilizados

2.1.2 Material de vidrio

Se utilizaron probetas de 100 mL y 20 mL, pipetas de 2/5/10/0.2/1 mL, beaker y Erlenmeyer.

2.1.3 Equipos utilizados

Los equipos utilizados en la preparación de los papeles modificados fueron:

- Balanza digital marca SCALTEC - SBA32, con un error de 0.0001g
- Estufa Marca Marne
- Aerógrafo marca Olympos.



Figura 8. Horno



Figura 9. Aerógrafo

2.2. Reacciones de modificación

2.2.1. Parámetros y condiciones generales de las experiencias realizadas

Para llevar a cabo las reacciones de modificación se seleccionaron como variables de reacción temperatura de curado (120-180 °C), tiempo (15-60 s) y porcentaje de eugenol respecto al peso de papel (2-8 %), mientras que la relación molar BTCA:eugenol y catalizador:eugenol se mantuvieron constantes (2:1 y 1:1, respectivamente). Estas condiciones de trabajo y los rangos de las variables fueron elegidas teniendo en cuenta una gran cantidad de investigaciones que tomamos como referencia [19-22].

Para reducir el número de experiencias y poder analizar el efecto de interacción entre las variables de reacción, se utilizó un diseño experimental basado en la metodología de superficie de respuesta.

En esta clase de diseños se utiliza una matriz geométrica para obtener los puntos necesarios para realizar el análisis dependiendo de la cantidad de factores y puntos iniciales.

Se eligió el modelo de Doehlert para tres variables. Geométricamente este diseño tiene una matriz poliédrica con caras triangulares que en los casos más simples tienen una estructura hexagonal. [23]

Con tres puntos iniciales de tres concentraciones de eugenol (2%, 5% y 8%), el modelo nos indicó que se deben realizar 13 experimentos, con 5 valores distintos de temperatura y 7 de tiempo, como se describe en la tabla 1. En la misma se incluye una codificación de los datos que se utilizó para realizar el análisis de superficies de respuesta.

Los resultados obtenidos fueron analizados utilizando el software Statgraphics.

Tabla 1. Matriz de diseño de Doehlert. Valores experimentales y codificación.

Muestra	X1	X2	X3	T (°C)	tiempo (min)	% (w/v)
1	0	0	0	150	37,5	5,0
2	1	0	0	180	37,5	5,0
3	0,5	0,866	0	165	60,0	5,0
4	0,5	0,289	0,816	165	45,0	8,0
5	-1	0	0	120	37,5	5,0
6	-0,5	-0,866	0	135	15,0	5,0
7	-0,5	-0,289	-0,816	135	30,0	2,0
8	0,5	-0,866	0	165	15,0	5,0
9	0,5	-0,289	-0,816	165	30,0	2,0
10	0	0,577	-0,816	150	52,5	2,0
11	-0,5	0,866	0	135	60,0	5,0
12	-0,5	0,289	0,816	135	45,0	8,0
13	0	-0,577	0,816	150	22,5	8,0

Además de las 13 muestras señaladas por el diseño experimental, se prepararon otras muestras para tomar de referencia o blancos y se enumera a continuación con las condiciones utilizadas:

- R1s/eu: reacción llevada a cabo en las condiciones de la R1 (150 °C y 37.5 min) pero en ausencia de eugenol. La relación de pesos BTCA/papel y SPH/papel fueron las utilizadas en la R1.
- MF: mezcla física preparada con los reactivos pero sin realizar etapa de curado a alta temperatura. Esta muestra fue preparada con 5 % de eugenol respecto del peso del papel, y con la proporción de BTCA:eugenol y SPH:eugenol utilizada en las demás reacciones (2:1, 1:1).
- MFs/eu: mezcla física preparada en ausencia de eugenol, con la relación de pesos BTCA/papel y SPH/papel utilizada en MF.

2.2.2 Metodología general para la preparación de muestras

La metodología de reacción se diseñó pensando en la posibilidad de escalado del proceso, teniendo en cuenta el proceso de producción del papel, de manera de poder introducir la modificación aprovechando el equipamiento normalmente utilizado en su fabricación, como se describirá en el Capítulo IV. De esta manera, los papeles comerciales fueron modificados de acuerdo al siguiente procedimiento:

1-En primer lugar se prepararon las probetas de papel para realizar el ensayo. Para ello se tomó una lámina de papel y se cortaron rectángulos de 10cm x 15 cm.

2- Se prepararon las soluciones de reactivos para impregnar las muestras. Por un lado se pesó la cantidad de BTCA necesario para cada muestra y se la diluyó en 3 ml de etanol (96 %v/v). Posteriormente, se agregó el eugenol líquido según la concentración elegida respecto del peso del papel. Finalmente, se llevó la solución a un volumen final de 5 ml mediante el agregado de etanol. .

Por el otro lado, se preparó la solución del catalizador (hipofosfito de sodio), pesando la cantidad necesaria y diluyéndola en 0.3 mL de agua.

3- Las muestras de papel se rociaron con las solución alcohol/BTCA/eugenol utilizando un aerógrafo asegurando una buena distribución y dispersión de la misma. Las muestras impregnadas se dejaron secar por 12 h a temperatura ambiente.

4- Posteriormente, se roció de la misma forma la solución de catalizador dejando secar 1 a 2 h a temperatura ambiente.

5- Por último se colocó la muestra en la estufa a las temperaturas y tiempos fijados en el diseño experimental.

6- Finalizado el tiempo se guardaron las muestras en films herméticos, para realizar posteriormente los análisis correspondientes.

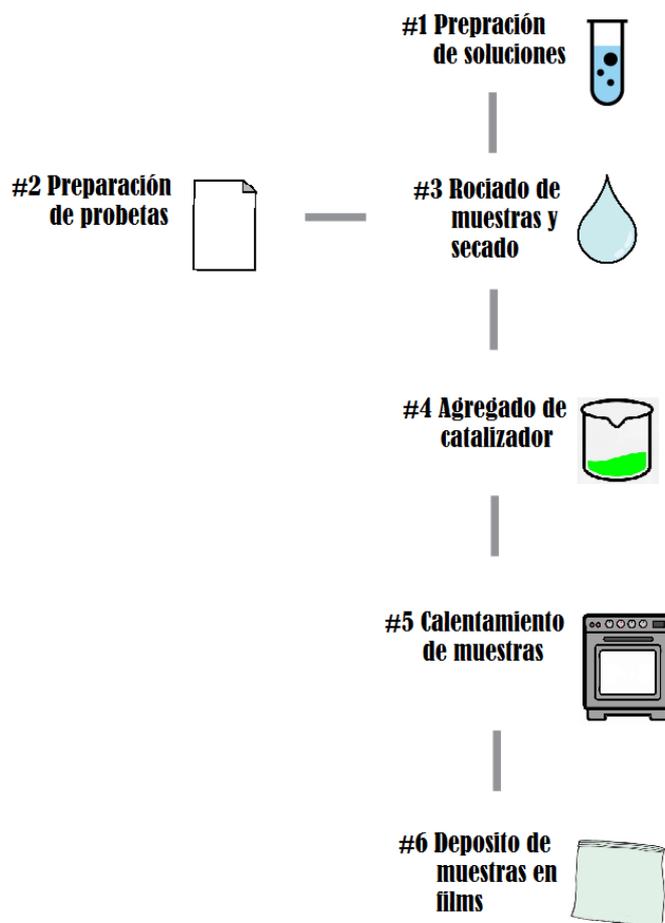


Figura 10. Esquema de experiencias realizadas

Algunas muestras fueron seleccionadas y lavadas intensamente con agua y etanol, para eliminar los reactivos que no reaccionaron y poder lograr una mejor caracterización. El lavado fue monitoreado mediante espectrofotetría UV, siguiendo el pico de absorción del eugenol (280 nm).

2.3 Caracterización

A continuación se expone un esquema que resume los ensayos realizados para dicha caracterización.

Tabla 2. Esquema de caracterización.

Caracterización físico química (influyente en la optimización de la reacción)	Ocurrencia y avance de reacción	Espectroscopia FTIR Espectrofotometría UV
	Color	
	Espesor	
	Propiedades mecánicas	Resistencia a la tracción Alargamiento porcentual a la rotura Módulo elástico
Propiedades finales	Olor	
	Superficie y textura	
	Absorción de agua	
	Actividad Antioxidante	
	Actividad Biológica	Mortalidad Repelencia

A continuación se detallan en profundidad los ensayos y la razón por la cual se eligieron.

2.3.1 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Un espectroscopio mide la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema químico en función de su longitud de onda. Cada grupo funcional absorbe energía a determinada longitud de onda dando una gráfica con picos en diferentes longitudes de onda, característicos de diferentes elementos o grupos funcionales [24].

Los espectros de absorción de los componente puros y de las muestras preparadas se obtuvieron en un Microscopio óptico con FT-IR integrado - Nicolet iN10 perteneciente a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba. Los espectros fueron tomados utilizando un ancho espectral desde 600 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y una acumulación de 16 barridos.

Debido a que las bandas del grupo éster formado durante la reacción y del carboxilo libre no reaccionado se superponen a 1,720 cm^{-1} , las muestras fueron tratadas durante 4 min con una solución de hidróxido de sodio para convertir los ácidos carboxílicos libres a carboxilatos. Así la intensidad del éster puede ser medida y usada como base del análisis cuantitativo del éster formado entre el BTCA y la celulosa y el eugenol [12].

2.3.2 Espectrofotometría UV

La espectrometría ultravioleta-visible o espectrofotometría UV-Vis implica la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visibles y adyacentes. Se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados.

Todas las muestras preparadas fueron analizadas en un espectrómetro UV-Vis miniatura marca StellarNet para sólidos. Los espectros se registraron a partir de 100 a 500 nm, con una resolución de 0,5 nm y a partir de 10 barridos.

2.3.3 Color

El color es un aspecto indispensable para nuestro análisis de papel, ya que una potencial aplicación es en envases de alimentos y es de suma importancia su aspecto a los ojos de los clientes. Dicho parámetro fue medido por un colorímetro CR-400, marca Konica Minolta Sensing, en el Instituto Superior de Investigación, Desarrollo y Servicios en Alimentos (ISIDSA).

Dicho dispositivo permite la cuantificación de un color y su comparación con otro. Una vez hecha la cuantificación, el valor numérico asignado al color estudiado permitirá su adecuada clasificación en la escala de colores. La medición de color es en forma de tres variables, L, a, y b, utilizando el método de medición CIELab.

La Commission Internationale de l'Éclairage (CIE), una organización sin fines de lucro que es considerada como la autoridad en la ciencia de la luz y el color, ha definido espacios de color, incluyendo CIE XYZ, CIE L*C*h, y CIE L*a*b*, para comunicar y expresar el color objetivamente.

El espacio de color L*a*b*, es actualmente uno de los espacios de color más populares y uniformes, usado para evaluar el color de un objeto. Este espacio de color es ampliamente utilizado porque correlaciona los valores numéricos de color consistentemente con la percepción visual humana.

El espacio de color L*a*b* fue modelado en base a una teoría de color oponente que establece que dos colores no pueden ser rojo y verde al mismo tiempo o amarillo y

azul al mismo tiempo. Como se muestra a continuación, L^* indica la luminosidad y a^* y b^* son las coordenadas cromáticas.

L^* =luminosidad

a^* = coordenadas rojo/verde (+a indica rojo, -a indica verde)

b^* = coordenadas amarillo/azul (+b indica amarillo, -b indica azul)

Los instrumentos de medición de color, incluyendo espectrofotómetros y colorímetros, pueden cuantificar estos atributos de color fácilmente. Ellos determinan el color de un objeto dentro del espacio de color y muestran los valores para cada coordenada L^* , a^* , y b^* . [24]

Con respecto a las mediciones realizadas, se consideró una medición de tres puntos aleatorios en cada muestra y luego se realizó un promedio de las mismas. Obteniendo así los tres parámetros (l , a y b) de cada muestra [25-27].

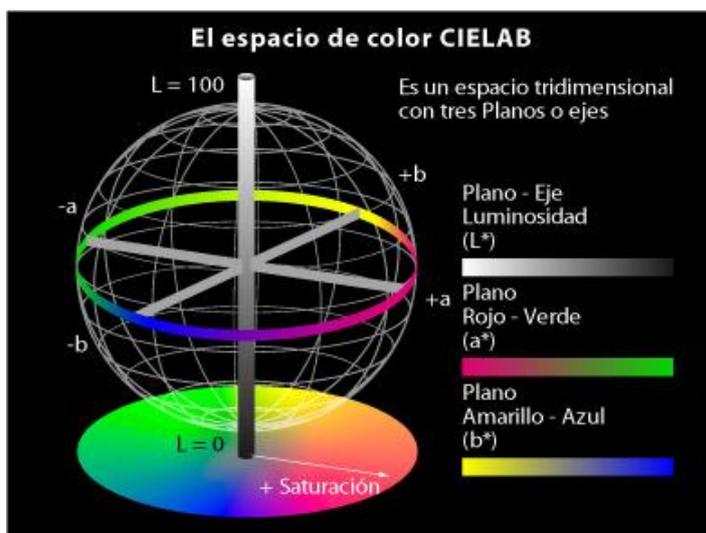


Figura 11. Espacio de color CIELAB

2.3.4 Espesor

El espesor es una dimensión a tener en cuenta para la elaboración de papel. En el caso del papel para envase, el espesor debe ser el adecuado para permitir su manipulación sin ruptura y tener la flexibilidad para el moldeado, en el caso de envases.

Se realizaron ensayos de medición de espesor, tomando por cada muestra 10 probetas de 1 x 15 cm y a cada una se la midió cuatro veces en lados diferentes. Estas

mediciones fueron complementarias a los ensayos de tracción que se mencionarán más adelante. Las mediciones se realizaron con un micrómetro marca Wembley (error asociado = 0,01mm) en los lugares indicados por las líneas punteadas.

Además, las mediciones se realizaron sobre el papel de partida y se comparó el espesor antes y después de la reacción.

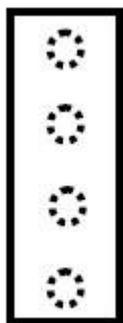


Figura 12. Dibujo representativo de las mediciones en una muestra



Figura 13. Micrómetro utilizado para medir el espesor de las muestras

2.3.5 Propiedades Mecánicas

La determinación de las propiedades mecánicas del papel es importante porque las mismas indican si el papel será durable, resistente a la rotura, blando, flexible y plegable, lo cual es fundamental para sus diversas aplicaciones, en especial considerando la aplicación en envases y embalajes. Una medida concreta de estos requerimientos las dan las propiedades mecánicas siguientes: resistencia a la tracción, deformación porcentual (o elongación máxima), y el módulo elástico E.

Para estas mediciones se utilizó un equipo de tracción (texturómetro) Instron 2519-104, con una carga de 0,5 kN, y una velocidad de separación de las mordazas de 30 mm/min. Este ensayo también se realizó en ISIDSA.

En primer lugar se prepararon las probetas a ensayar. Por cada tipo de papel se obtuvieron diez probetas ($n = 10$) con forma de rectángulos (150 mm x 10 mm). A cada una de estas probetas se le midió el espesor como se describió en el apartado anterior, y el promedio de cuatro mediciones se ingresó al software del equipo para el cálculo de las propiedades.

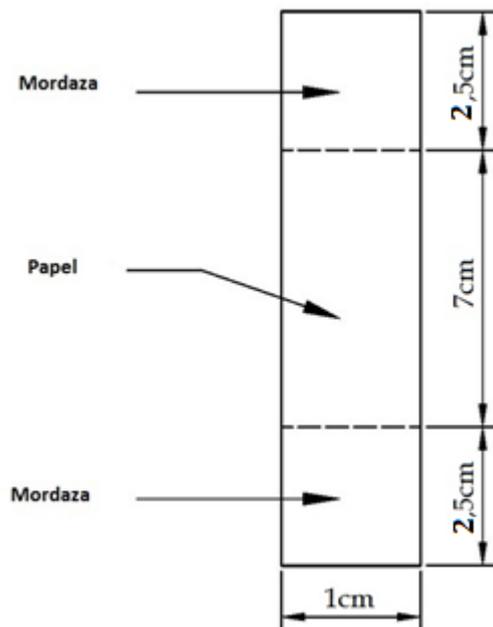


Figura 14. Medidas de la muestra que se ensayo



Figura 15. Texturómetro utilizado para medir las propiedades mecánicas

2.3.6 Absorción de Agua

Existen varios métodos que permiten medir la absorción de agua, pero se ha elegido el ensayo de Cobb por su sencillez, rapidez de ejecución y confiabilidad [28]. Sin embargo, se realizaron algunas modificaciones del mismo ya que no se consiguieron las medidas y materiales exactos para la construcción del dispositivo de medición.

Para realizar el test se utilizó un dispositivo que se compone de una base metálica plana cuadrada, cubierta en su cara superior con una plancha de caucho o goma, de la que se elevan dos varillas roscadas, con dos mariposas que permiten, mediante una planchuela, sujetar firmemente contra la base un aro de metal de aproximadamente 50 cm² (cara interna).

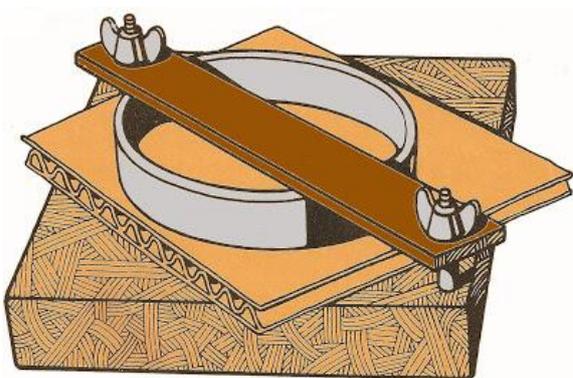


Figura 16. Dispositivo para el ensayo de Cobb.

Posteriormente se corta una muestra de papel de 10 x 10 cm y se pesa con una precisión de 0.01 gramos, colocándola sobre el caucho o goma de la base, con la cara a analizar hacia arriba.

Se centra en ella el aro de metal y se ajusta el conjunto. Luego se vierte sobre la muestra (circunscripta por el aro) 100 ml de agua destilada a 20 grados centígrados y se activa el cronómetro. La toma del tiempo, puede variar dependiendo de lo que se quiera medir, pudiendo ser de 2 a 30 minutos. En nuestro caso se utilizó un tiempo de 2 minutos.

Finalizado el tiempo se inclina en dispositivo para verter y eliminar todo el líquido.

A continuación se retira la muestra y se le quita el exceso de agua de su superficie mediante papel secante. Para eliminar el efecto de los bordes la muestra se corta nuevamente hasta obtener un cuadrado de 5 x 5 cm y se pesa la pieza obtenida. De este modo la absorción de agua (A), se determina como: restando la diferencia entre la

primera y la segunda pesada, dividiendo esa diferencia por el área, resultando la capacidad de absorción de agua, en gramos por metro cuadrado [29].

$$A = (P_f - P_i) / S$$

Donde P_i el peso inicial de la muestra seca, P_f el peso final de la muestra mojada, S es la superficie de la muestra de papel ($0.05 \times 0.05 \text{ m}^2$) y A el índice de absorción medido en g/m^2 . El P_i se calcula teniendo en cuenta el tamaño y peso inicial de la muestra.

2.3.7 Antioxidante

Debido a que el eugenol posee propiedades antioxidantes, esta propiedad también fue medida en los papeles preparados utilizando el método de DPPH.

La molécula 1,1-difenil-2-picrilhidrazilo (DPPH) es conocida como un radical libre estable debido a la deslocalización de un electrón desapareado sobre la molécula completa, por lo cual la molécula no se dimeriza, como es el caso de la mayoría de los radicales libres. La deslocalización del electrón también intensifica el color violeta intenso típico del radical, el cual absorbe en el visible en metanol a 517 nm. Cuando la solución de DPPH reacciona con el sustrato antioxidante que puede donar un átomo de hidrógeno como se muestra en la figura, el color violeta se desvanece. El cambio de color es monitoreado espectrofotométricamente y es utilizado para la determinación de los parámetros para las propiedades antioxidantes.

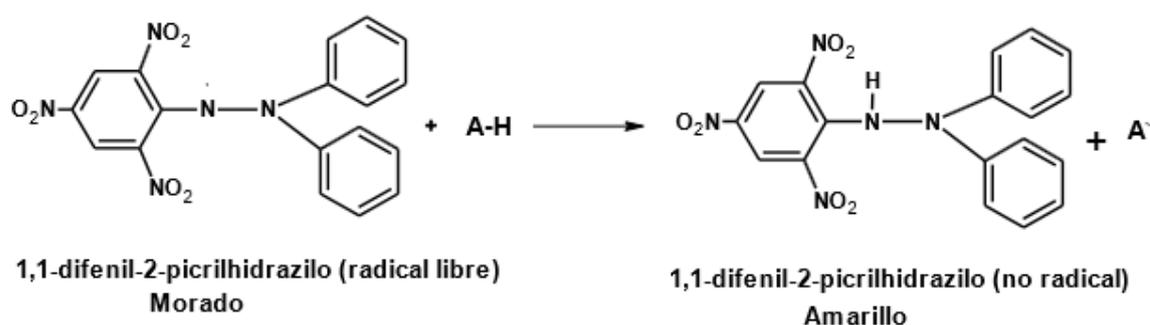


Figura 17. Estructura del DPPH antes y después de la reacción con el antioxidante

Para la medición del poder antioxidante de los papeles preparados, especímenes de $1\text{cm} \times 2,5\text{cm}$ obtenidos de las muestras se colocaron en frascos color caramelo con 5ml de solución de DPPH (0.05 g/L en metanol). Inmediatamente, los frascos fueron almacenados a temperatura ambiente durante 24 h en la oscuridad. Pasado este tiempo se midió la

absorbancia de la solución a 517 nm en un espectrofotómetro UV (Lambda 25, Perkin Elmer).

Los resultados obtenidos se expresaron como Porcentaje de Inhibición a DPPH de la siguiente manera:

$$\%InhDPPH = \left(1 - \left(\frac{A_{\text{sample}}}{A_{\text{control}}} \right) \right) \times 100$$

siendo Acontrol la absorbancia del blanco (papel sin modificar), y Asample la absorbancia de la muestra [31,32].

2.3.8 Repelencia y mortalidad de gorgojos

Con respecto a las propiedades biológicas del papel se tomaron dos aspectos importantes y de interés para nuestro trabajo que fueron la repelencia y mortalidad de gorgojos. Esta es una de las características principales que podría agregar el eugenol a la muestra de papel y es el principal foco de nuestra investigación.

En este trabajo se propone el empleo de un olfatómetro simple para medir la actividad biológica del eugenol sobre los gorgojos en el papel.

Este se compone de dos Erlenmeyer de 250 ml cada uno, los cuales se conectaron mediante un tubo de plástico de 30 cm de largo x1 cm de diámetro en los que se abrió una pequeña ventana de 1x1 cm equidistante a los dos recipientes. Los extremos del tubo se introdujeron ajustadamente a través de sendos orificios realizados en los tapones plásticos de los Erlenmeyer. Dentro de cada recipiente se colocó muestras de papel dejando espacio libre el ingreso de los insectos sobre el frasco. En uno de los frascos se colocó el papel modificado y en el otro papel virgen (testigo o blanco). En ambos frascos se colocó harina de trigo sobre los papeles a testear. Los envases se cerraron herméticamente quedando apoyados en un soporte para evitar movimientos y asegurar la estabilidad de la estructura. Luego se incorporaron 20 adultos de gorgojos *S. granarius* en el centro del tubo a través del hueco central, que posteriormente fue tapado con cinta adhesiva. Se registró el número de insectos en cada recipiente luego de 24 hs para determinar repelencia y mortalidad respectivamente. En el cómputo de insectos correspondiente a cada frasco también se incluyeron aquellos individuos ubicados en la mitad del tubo (15 cm) más próxima al mismo envase.

Mediante esta evaluación olfatometría se pueden discriminar dos conductas: individuos que eligen la fuente aromática (atracción) y los que se alejan de ella

(repelencia) dirigiéndose hacia el papel sin tratar [32]. Además se analizó la mortalidad de los insectos en cada una de las partes del dispositivo.

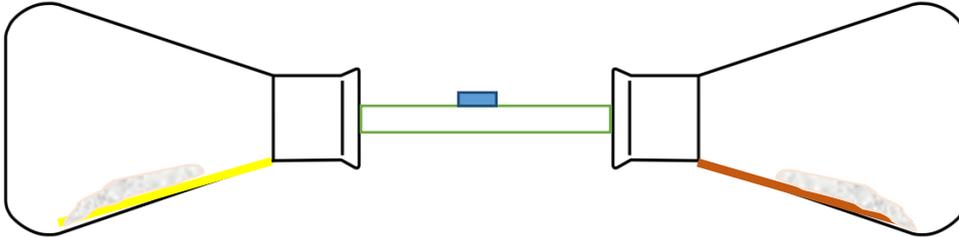


Figura 18. Dispositivo utilizado para medir la repelencia en las muestras

2.3.9 Olor, superficie y textura

El análisis de olor, superficie y textura se realizó por inspección personal sin seguir una metodología estandarizada.

CAPITULO III:

Resultados y Discusión

3.1. Ensayos realizados

Dentro de los ensayos realizados distinguimos dos grupos. El primero comprende la caracterización físico-química que resulta fundamental para la optimización de la reacción, como lo son el avance de la reacción, el color y las propiedades mecánicas. Dichos ensayos fueron realizados a las trece muestras obtenidas con diferentes condiciones siguiendo el diseño Doehlert y a los distintos blancos de comparación. El segundo grupo de pruebas fue aplicado sólo a una muestra modificada seleccionada (R1) y a blancos para su comparación. Dentro de este grupo se encuentra la caracterización de otras propiedades finales del material, además de color y propiedades mecánicas incluidas en el grupo anterior, como lo son actividad antioxidante, actividad biológica (repelencia y mortalidad), absorción de agua y olor y textura del papel modificado.

3.2 Caracterización Físico- Química

Considerando que el papel modificado podría ser utilizado para la fabricación de envases que deben cumplir con ciertas especificaciones técnicas y estéticas, se seleccionaron algunas propiedades como principales para la optimización de la reacción utilizando la metodología de Superficie de Respuesta.

3.2.1 Ocurrencia y avance de la reacción

En primer lugar se determinó la ocurrencia de la reacción deseada mediante FTIR. Para este análisis las muestras fueron lavadas intensamente con agua y etanol, para eliminar los reactivos no reaccionados y poder lograr una mejor caracterización. El lavado fue monitoreado mediante espectrofotometría UV, siguiendo el pico de absorción del eugenol (280 nm). Además, como fue mencionado anteriormente, las muestras fueron lavadas con una solución de NaOH para neutralizar los ácidos carboxílicos libres luego de la reacción y poder de esta manera tener una adecuada definición del pico éster característico de la reacción.

En la Fig.19 se muestran los espectros FTIR del papel antes y después de la modificación y del eugenol. Se puede ver en el papel modificado la presencia de dos nuevos picos, uno a 1720 cm^{-1} , característico del enlace éster formado durante la reacción y otro a 1580 cm^{-1} correspondiente a los carboxilatos resultantes de la neutralización de los carboxilos libres [12]. Sin embargo, el pico característico del eugenol a 1514 cm^{-1} , propio de la extensión del enlace aromático $\text{C}=\text{C}$ [40], no puede ser detectado en el papel modificado. Esta falta de señal propia del compuesto bioactivo podría deberse, además de

a la ausencia del mismo en las muestras tratadas, a un solapamiento del pico del eugenol con el propio de los carboxilatos o a una falta de detección por encontrarse en concentraciones muy bajas, como fue determinado para reacciones similares [34].

Debido a esta falta de detección mediante FTIR, las muestras lavadas fueron analizadas también mediante espectrofotometría UV de sólidos. El espectro obtenido se muestra en la Fig. 20. En el mismo se puede observar un pico de absorción a una longitud de onda de 280 nm [41], característico del eugenol. De este modo, se puede concluir que el eugenol fue injertado sobre la celulosa.

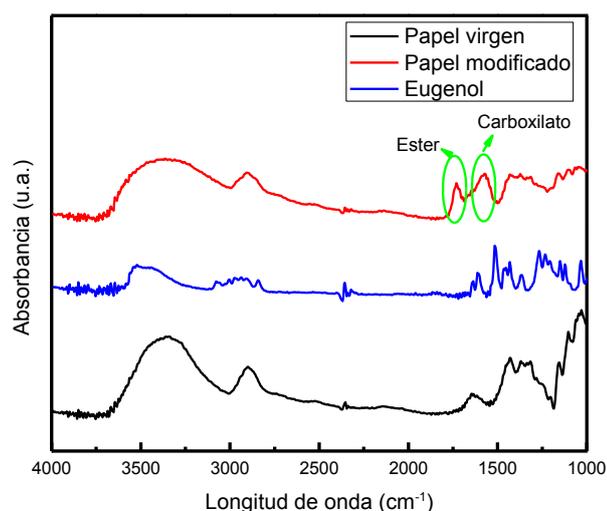


Figura 19. Espectro FTIR del papel virgen, eugenol y papel modificado.

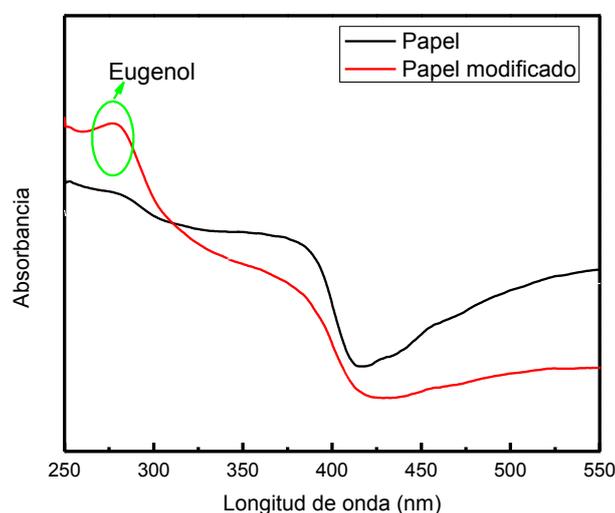


Figura 20. Espectro UV de papel modificado y sin modificar.

Una vez determinada la ocurrencia de la reacción, se analizó el efecto de las condiciones de reacción sobre el avance de la misma. Esto se realizó también mediante FTIR, siguiendo la intensidad del pico éster, que nos da una idea del grado de reacción del BTCA, y la relación de picos carboxilatos/éster que nos da indicio del grado de sustitución

del ácido policarboxílico. Para una correcta comparación, la intensidad de los picos fueron normalizadas con la altura del pico a 1318 cm⁻¹, banda asociada con la flexión del enlace C-H de la celulosa [12]. Los resultados obtenidos para cada uno de las muestras preparadas se muestran en la Tabla 3 y es el resultado de tres mediciones.

Tabla 3. Intensidad relativa del pico éster y relación pico carboxilato/éster.

Muestra	Intensidad relativa pico éster	Relación pico carboxilato/éster
1	0,42 ± 0,13	2,04 ± 0,38
2	0,36 ± 0,18	1,99 ± 0,72
3	0,52 ± 0,35	2,07 ± 1,10
4	0,73 ± 0,10	1,55 ± 0,22
5	0,28 ± 0,02	3,06 ± 0,08
6	0,30 ± 0,11	3,14 ± 0,17
7	0,09 ± 0,04	7,00 ± 2,65
8	0,47 ± 0,20	2,08 ± 0,44
9	0,62 ± 0,14	1,70 ± 0,26
10	0,34 ± 0,19	2,83 ± 1,74
11	0,24 ± 0,20	10,04 ± 12,09
12	0,29 ± 0,14	2,72 ± 0,73
13	0,58 ± 0,17	1,56 ± 0,13

Con estos datos se obtuvo la superficie de respuesta, utilizando el software Statgraphics. A continuación se muestran los gráficos de superficie de respuesta obtenidos.

- **Intensidad del pico éster**

La ecuación del modelo ajustado, con sus términos significativos, resultó ser la siguiente:

Ecuación R2

$$IR\ 1720 = 0,206667 + 0,0979167 * T\ (^{\circ}C) - 0,0055331 * t\ (min) + 0,0456177 * \% - 0,0483333 * T\ (^{\circ}C)^2 + 0,0115473 * T\ (^{\circ}C) * t\ (min) - 0,136851 * T\ (^{\circ}C) * \% - 0,0105562 * t\ (min)^2 - 0,0326177 * t\ (min) * \% + 0,0573052 * \%^2$$

R-cuadrada = 30,9235 por ciento

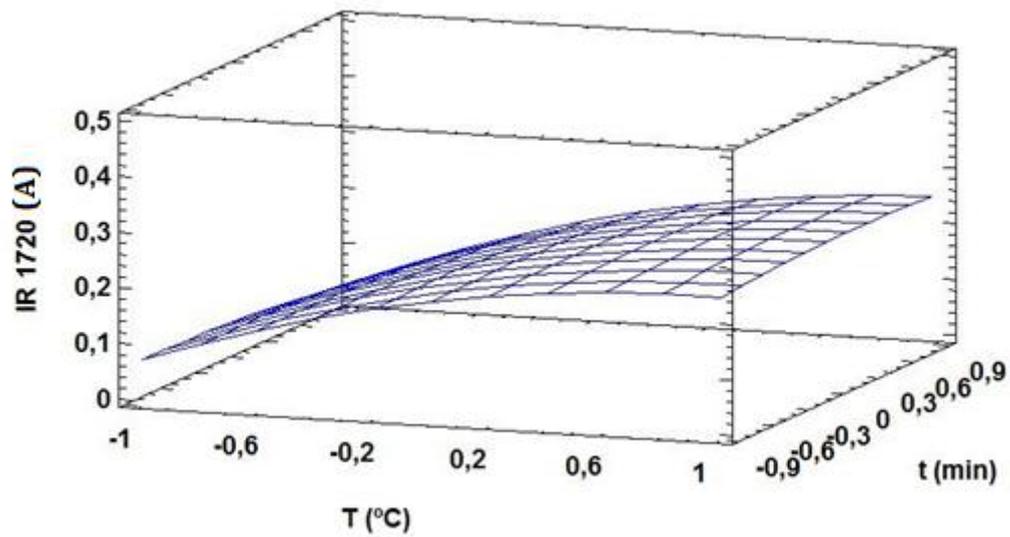


Figura 21. Superficie de respuesta para la intensidad del pico ester a concentración fija (5 %).

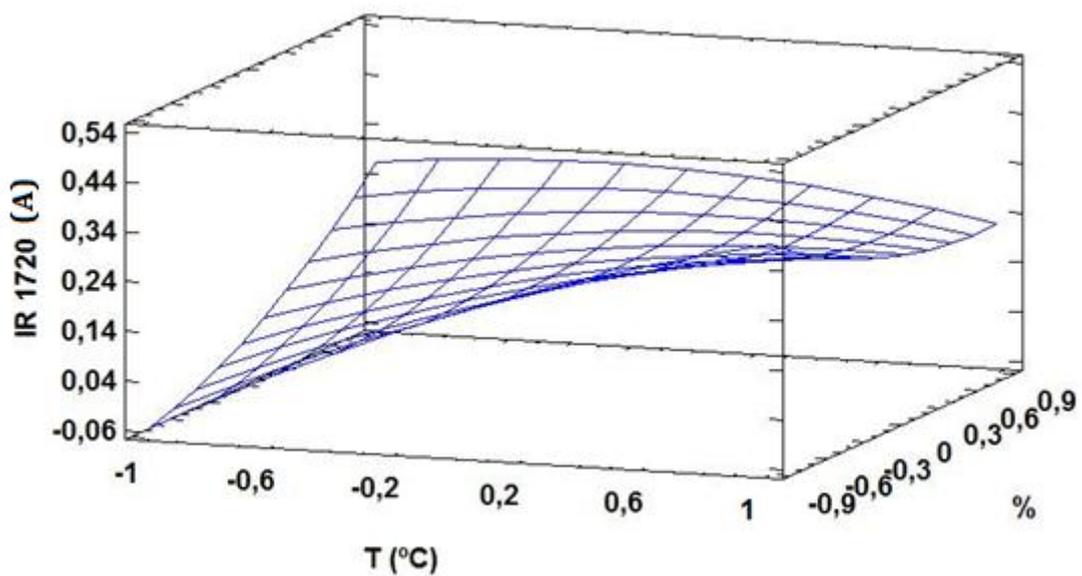


Figura 22. Superficie de respuesta para la intensidad del pico ester a tiempo fijo (37,5 min).

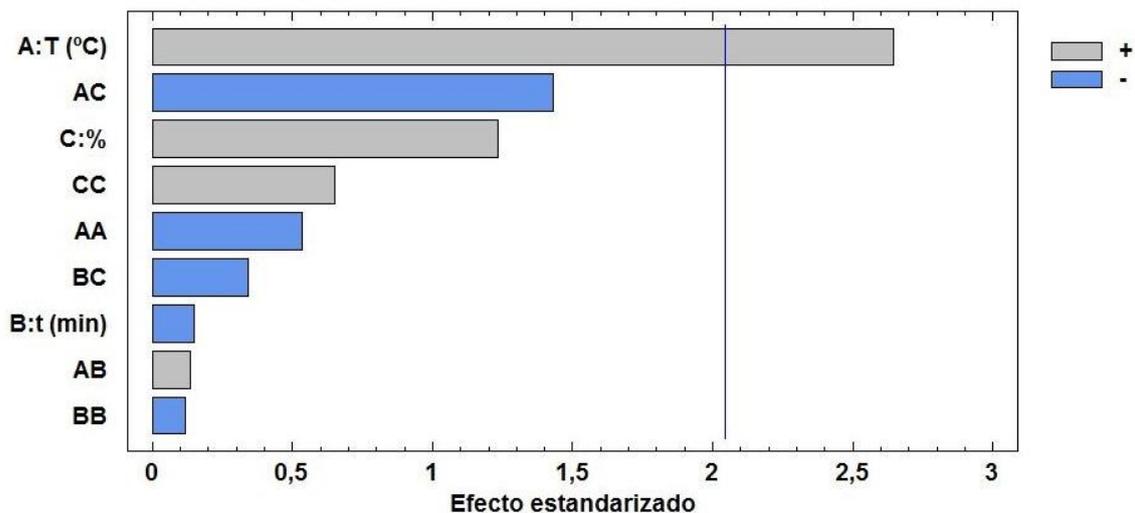


Figura 23. Diagrama de Pareto de los factores de las superficies de respuesta para el pico éster.

Gráfica de Efectos Principales para IR 1720

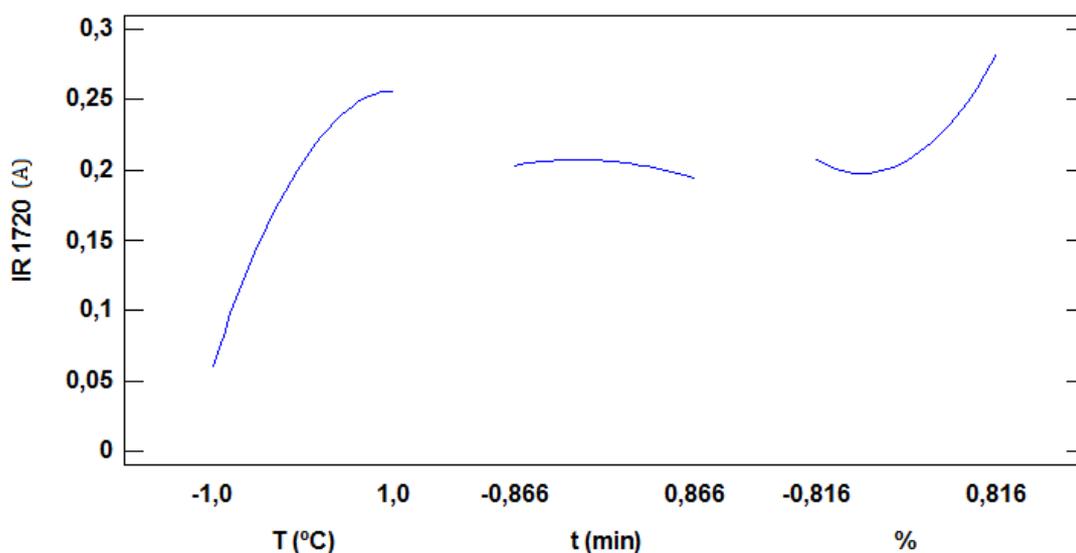


Figura 24. Diagrama de efectos principales para el pico éster

De acuerdo a las Figs. 21 - 24, podemos visualizar claramente la relación directa que existe de la intensidad pico éster con la variable temperatura, mostrando un incremento de la intensidad a medida que aumenta la temperatura.

- **Relación carboxilato/éster**

La ecuación del modelo ajustado resultó ser la siguiente:

Ecuación R2

$$\text{IR } 1580/1720 = 2,04333 - 2,20208 * T (^{\circ}\text{C}) + 1,35561 * t (\text{min}) - 1,16205 * \% + 0,48 * T (^{\circ}\text{C})^2 - 3,99153 * T (^{\circ}\text{C}) * t (\text{min}) + 3,94839 * T (^{\circ}\text{C}) * \% + 2,88684 * t (\text{min})^2 + 2,33612 * t (\text{min}) * \% + 0,431237 * \%^2$$

R-cuadrada = 31,9775 por ciento

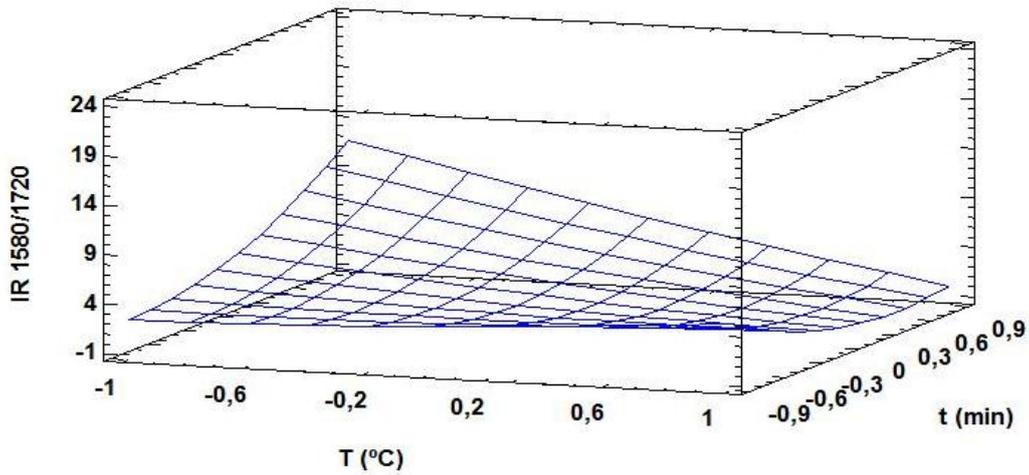


Figura 25. Superficie de respuesta para la relación de picos carboxilato/éster a concentración de eugenol fija (5%).

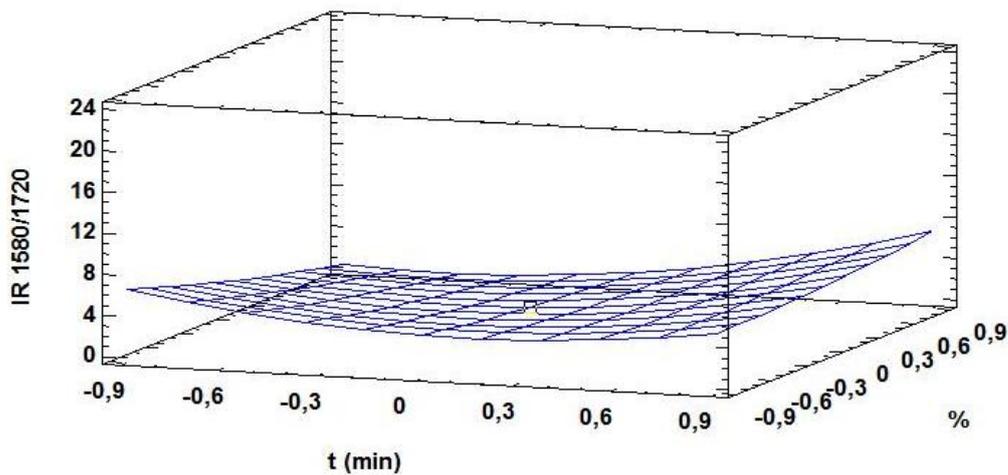


Figura 26. Superficie de respuesta para la relación de picos carboxilato/éster a temperatura fija (150 °C).

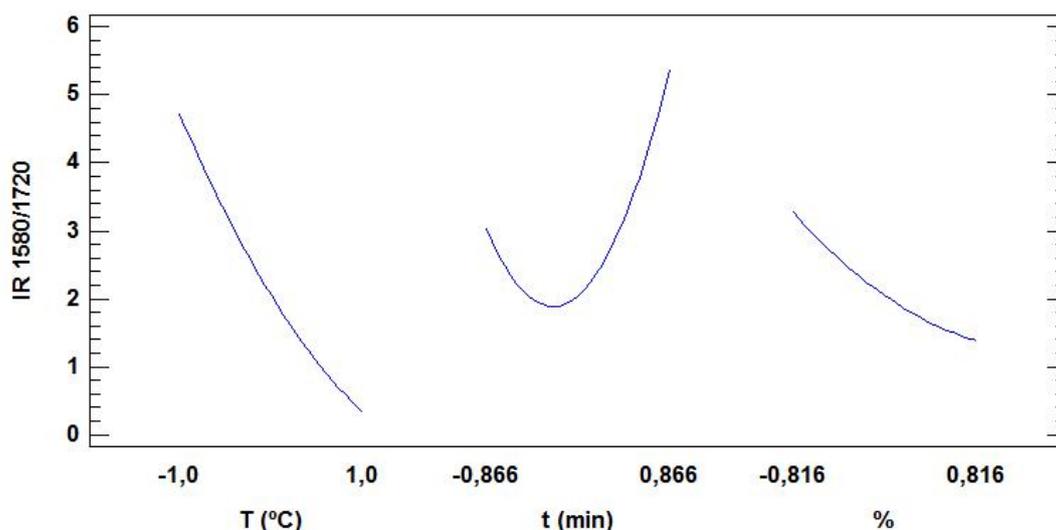


Figura 27. Efectos principales para la relación de picos carboxilato/éster

De acuerdo a las Figs. 25 - 27, podemos observar que la relación de los picos carboxilato/éster, disminuyen con el aumento de la temperatura y concentración de eugenol. Esta disminución en la relación nos indica un mayor grado de sustitución del BTCA durante la reacción, lo cual puede deberse tanto a un entrecruzamiento de la celulosa como a un mayor injerto del eugenol. Por otra parte, la dependencia con el tiempo tiene un efecto cuadrado, mostrando un descenso y luego un aumento a altos tiempos de reacción, lo cual no es un efecto esperable y puede deberse a valores dentro del error experimental o a un ajuste no adecuado de la superficie de respuesta.

Tabla 4. Tabla ANOVA de significancia estadística

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:T (°C)	20578,7	1	20578,7	9,74	0,0041
B:t (min)	2268,38	1	2268,38	1,07	0,3087
C:%	1,13E+06	1	1,13E+06	536,41	0
AA	2,34001	1	2,34001	0	0,9737
AB	25,1431	1	25,1431	0,01	0,9139
AC	593,627	1	593,627	0,28	0,6001
BB	3033,25	1	3033,25	1,44	0,2405
BC	943,902	1	943,902	0,45	0,5092
CC	284291	1	284291	134,56	0
Error total	61270,1	29	2112,76		
Total (corr.)	1,76E+06	38			

La tabla ANOVA particiona la variabilidad de IR 1580/1720 en piezas separadas para cada uno de los efectos, entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, un sólo efecto tiene una valor-P menor que 0,05, indicando que es significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%. De esta manera, la única variable estadísticamente significativa es la temperatura, esto quiere decir que dentro del rango de análisis y las variabilidades para las otras dos variables no son estadísticamente significativas. De esta manera el efecto no esperado con el tiempo está dentro del error experimental.

3.2.2 Color

Los ensayos de color se realizaron sobre las 13 muestras obtenidas en la modificación, el papel virgen y otras 2 muestras tomadas como referencia, las cuales fueron descritas en la sección 2.3.3 del Cap. II. (MF, MFs/eu).

En la siguiente tabla se muestran los valores de acuerdo al espacio CieLaB obtenidos con el colorímetro para cada una de las muestras. Como se mencionó en el Cap. II, son el resultado del promedio de 3 mediciones. Los colores de fondo de los recuadros de las muestras, son indicativos del color de cada papel.

Tabla 5. Color y sus mediciones

PS	L	92,82	R6	L	90,15	R12	L	90,69
	a	0,37		a	4,06		a	0,27
	b	0,98		b	6,03		b	7,39
R1	L	90,86	R7	L	91,44	R13	L	88,95
	a	0,60		a	0,85		a	0,48
	b	7,58		b	4,46		b	13,61
R2	L	90,43	R8	L	91,60	MF s/eu	L	92,41
	a	0,05		a	0,38		a	0,16
	b	9,94		b	4,23		b	2,05
R3	L	87,36	R9	L	91,25	MF	L	91,19
	a	1,14		a	0,46		a	2,80
	b	17,16		b	5,97		b	4,53
R4	L	87,00	R10	L	91,38			
	a	0,34		a	-0,06			
	b	18,23		b	6,91			
R5	L	90,65	R11	L	92,17			
	a	3,01		a	0,34			
	b	5,27		b	4,35			

Para una mejor comparación entre los datos obtenidos utilizamos la siguiente fórmula que relaciona los valores de L, a y b:

$$(\Delta E)^2 = (\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2$$

Dicha fórmula fue extraída de bibliografía [12] y relaciona la diferencia de color con el papel virgen.

Tabla 6. Variación de color (ΔE)

Muestra	Variación de Color (ΔE^*)
papel virgen 1	0
1	6,89
2	9,27
3	17,09
4	18,20
5	5,48
6	6,80
7	3,77
8	3,47
9	5,24
10	6,12
11	3,43
12	6,75
13	13,20
MF s/eu	1,17
MF	4,60

En la gráfica se observa que la muestra 4 es la que presenta mayor variación de color, seguida por la muestra 3 y luego la 13.

A continuación se muestra un gráfico de superficie de respuesta y derivados del mismo para mejorar el análisis y llegar a una conclusión más certera.

La superficie de respuesta fue ajustada de acuerdo a la siguiente ecuación:

Ecuación R2

$$\text{Color} = 6,90667 + 3,85875 * T (^{\circ}\text{C}) + 2,35446 * t (\text{min}) + 4,70969 * \% + 0,481667 * T (^{\circ}\text{C})^2 + 9,82294 * T (^{\circ}\text{C}) * t (\text{min}) + 2,65054 * T (^{\circ}\text{C}) * \% + 0,903942 * t (\text{min})^2 - 1,4988 * t (\text{min}) * \% + 2,62825 * \%^2$$

R-cuadrada = 77,3669 por ciento

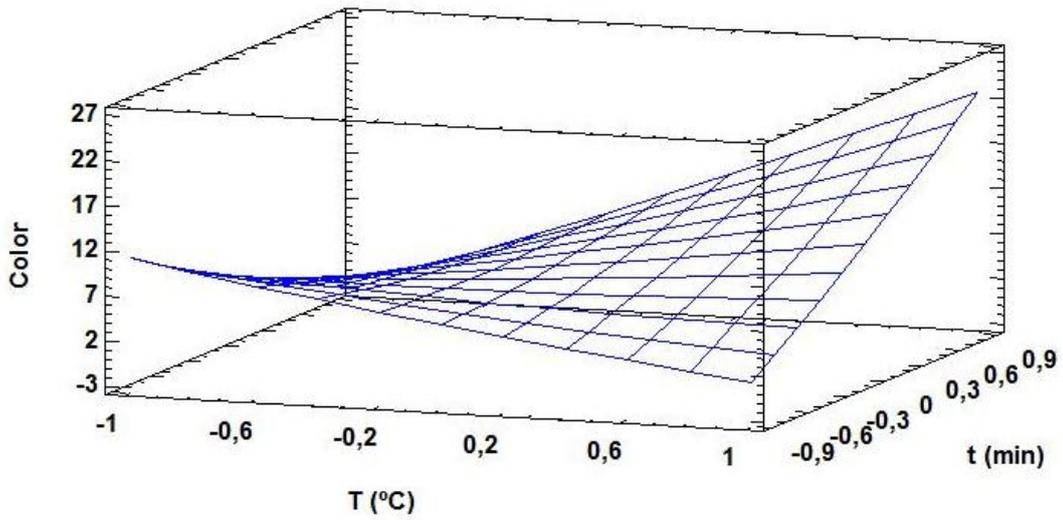


Figura 28. Superficie de respuesta para el color a concentración fija (5%).

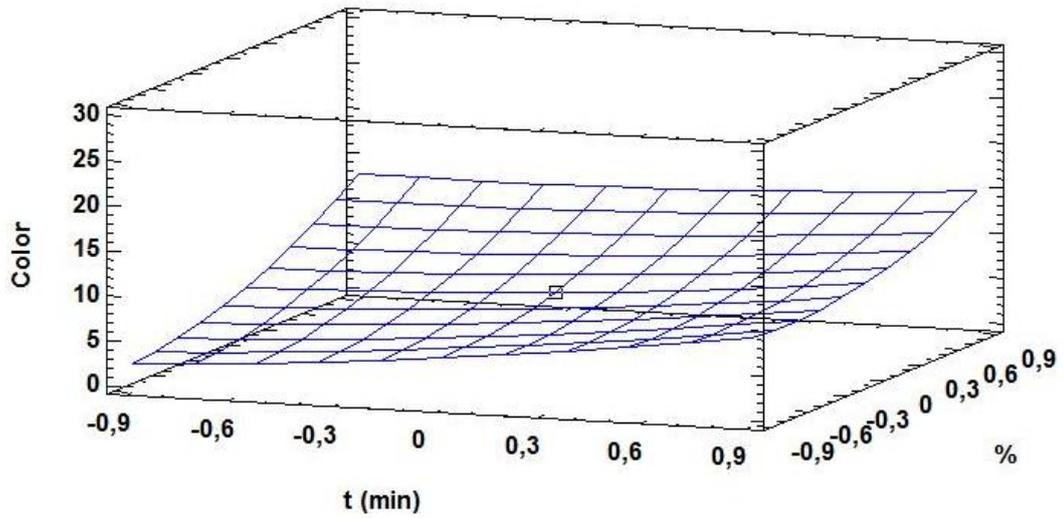


Figura 29. Superficie de respuesta para el color a temperatura fija (150 °C).

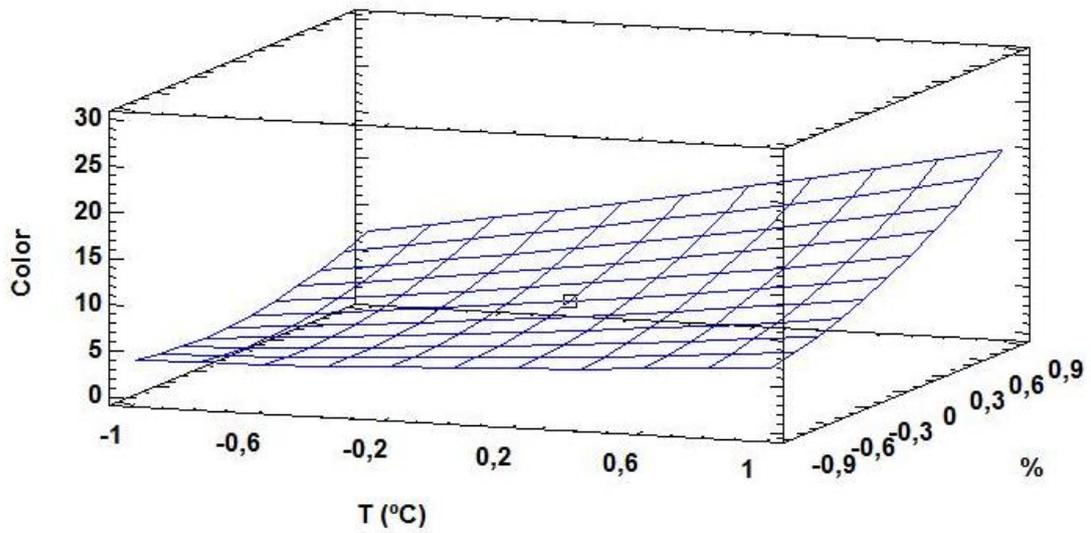


Figura 30. Superficie de respuesta para el color a tiempo fijo (37,5 min).

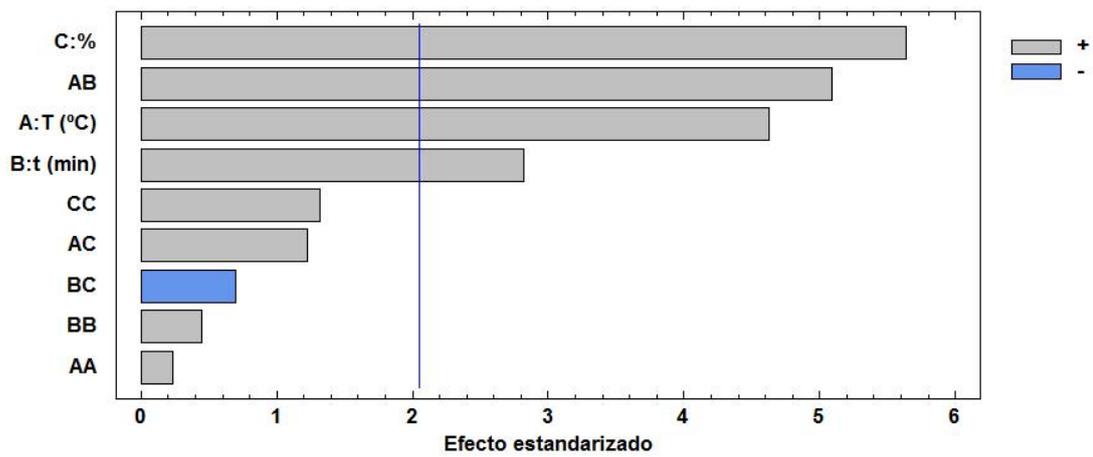


Figura 31. Diagrama de Pareto de los factores de las superficies de respuesta para el color.

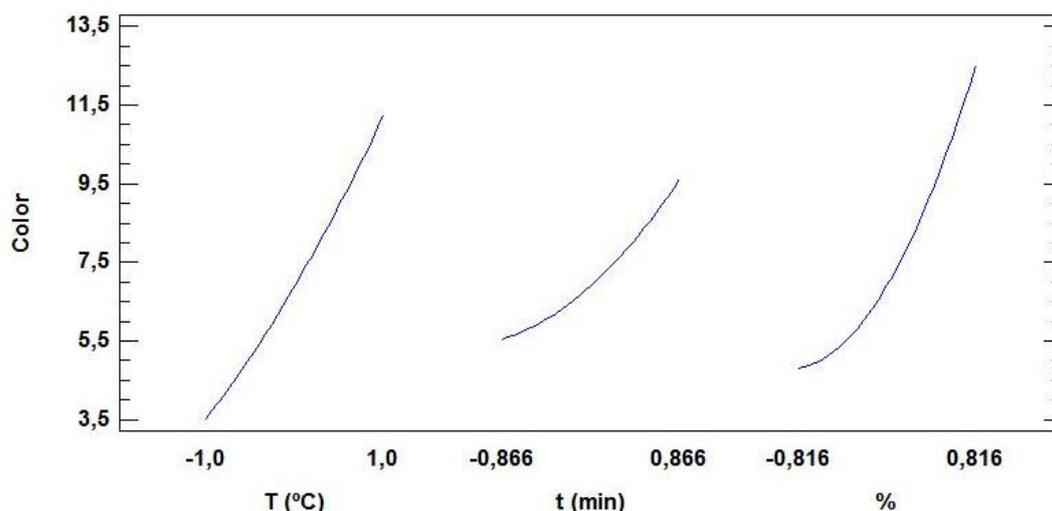


Figura 32. Efectos principales para la variación del color.

Tabla 7. Tabla ANOVA de significancia estadística.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:T (°C)	178,679	1	178,679	21,37	0,0001
B:t (min)	66,5176	1	66,5176	7,95	0,0086
C:%	265,85	1	265,85	31,79	0
AA	0,464006	1	0,464006	0,06	0,8154
AB	217,09	1	217,09	25,96	0
AC	12,6273	1	12,6273	1,51	0,229
BB	1,63403	1	1,63403	0,2	0,6617
BC	4,03928	1	4,03928	0,48	0,4926
CC	14,5925	1	14,5925	1,74	0,1968
Error total	242,514	29	8,36257		
Total (corr.)	1071,51	38			

De acuerdo al análisis ANOVA, 4 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

La variable más influyente, observando el diagrama de Pareto (Fig. 31), es el porcentaje de eugenol en la muestra, esto podría deberse a que una mayor concentración de eugenol implica un porcentaje mayor de reacción con la celulosa aportando así el color característico de la misma, además de que el eugenol le imparte su coloración propia. Esto último puede observarse en la Tabla 5, comparando la coloración de las muestras MF y MF s/eu. En el gráfico de efectos principales (Fig. 32) podemos ver que esta variable tiene un aumento que se asemeja a una función exponencial.

Con respecto al tiempo y temperatura de horneado, estas variables presentan una influencia significativa, pero es mayor en efecto cruzado como podemos ver en el diagrama de Pareto (Fig. 31). El incremento del color con ambas variables ocurre por un mayor grado de reacción debido a la formación de compuestos insaturados por la deshidratación de los ácidos policarboxílicos, o la oxidación y escisión de cadena de la celulosa y otros componentes no-celulósicos como restos de lignina o aditivos por las altas temperaturas favorecida por las altas temperaturas y tiempos prolongados [33, 35, 36].

3.2.3 Espesor

El espesor del papel se midió sobre las 13 muestras preparadas, el papel virgen y las mezclas físicas preparadas (MF y MFs/eu). Los resultados de la medición se muestran a continuación en la siguiente tabla (Tabla 8).

Tabla 8. Espesor de las muestras

Muestra	Promedio (mm)	Desviación estandar (mm)	Coefficiente de variación (%)
1	0,026	2,76E-04	1,081
2	0,025	1,98E-04	0,782
3	0,025	2,33E-04	0,915
4	0,025	3,65E-04	1,462
5	0,025	2,17E-04	0,852
6	0,032	1,83E-02	58,071
7	0,025	2,64E-04	1,049
8	0,025	1,95E-04	0,767
9	0,026	3,74E-04	1,463
10	0,025	2,93E-04	1,168
11	0,026	2,53E-04	0,991
12	0,025	4,87E-04	1,917
13	0,026	1,50E-04	0,587
PS1	0,026	4,81E-04	1,863
PS2	0,025	3,10E-04	1,233
PS3	0,025	3,17E-04	1,260
MF s/eu	0,026	4,12E-04	1,598
MF	0,026	2,35E-04	0,919

De acuerdo al análisis estadístico realizado, no se observa una diferencia significativa en el espesor de las muestras. Esto nos indica que el agregado de las sustancias y el procesamiento del papel no implica una variación significativa del espesor con las muestras virgen.

3.3 Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas se midieron también sobre las 13 muestras reaccionadas, el papel virgen y las mezclas físicas (MF y MF s/eug). En carácter representativo, en la Fig. 32 se grafica el comportamiento Tensión-deformación, de una probeta de cada muestra. El comportamiento mostrado es típico de materiales frágiles, observándose solamente la zona de deformación elástica.

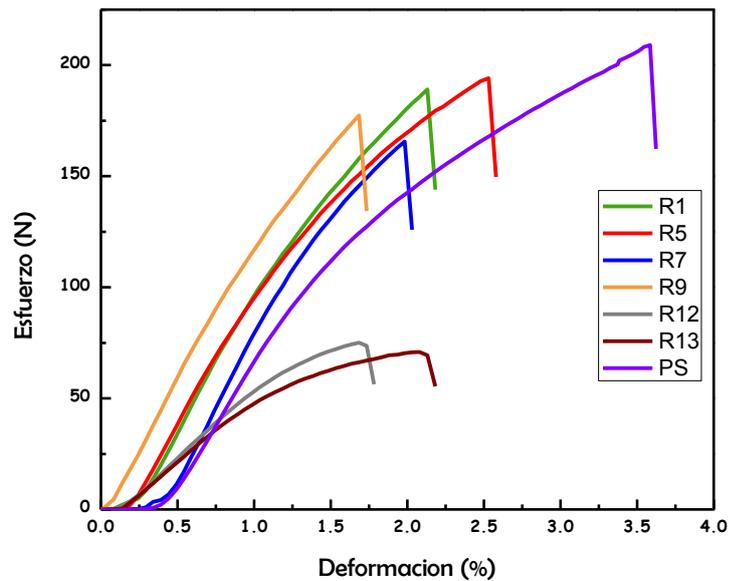


Figura 33. Curva tensión deformación de los papeles preparados

En la Tabla 10 se muestran las propiedades mecánicas de todas las muestras ensayadas.

Tabla 9. Propiedades mecánicas ensayadas

	Elongacion (%)	Modulo (Mpa)	Resistencia a la Traccion (Mpa)
Papel solo	$3,629 \pm 0,036$	$42823,332 \pm 2735,88$	$824,525 \pm 51,57$
1	$2,089 \pm 0,179$	$54440,667 \pm 3494,11$	$732,154 \pm 66,70$
2	$1,943 \pm 0,249$	$54843,464 \pm 3105,59$	$714,585 \pm 48,28$
3	$1,901 \pm 0,190$	$53989,381 \pm 2191,63$	$681,292 \pm 73,20$
4	$1,650 \pm 0,358$	$23889,504 \pm 1906,35$	$201,969 \pm 19,21$
5	$2,586 \pm 0,222$	$50170,453 \pm 2536,47$	$786,413 \pm 35,56$
6	$2,605 \pm 0,306$	$54332,788 \pm 2887,69$	$824,012 \pm 51,42$
7	$2,966 \pm 0,155$	$49938,358 \pm 1813,31$	$790,146 \pm 26,83$
8	$2,488 \pm 0,285$	$48790,740 \pm 1715,19$	$722,563 \pm 52,56$
9	$2,206 \pm 0,263$	$54140,167 \pm 2500,26$	$717,488 \pm 61,50$
10	$2,287 \pm 0,123$	$53755,356 \pm 2190,51$	$745,405 \pm 65,42$
11	$2,230 \pm 0,121$	$51499,814 \pm 2028,11$	$725,161 \pm 19,82$
12	$1,894 \pm 0,303$	$24318,552 \pm 1344,13$	$263,976 \pm 27,92$
13	$1,722 \pm 0,253$	$24952,616 \pm 756,18$	$687,1 \pm 24,76$

A continuación se muestran algunas las superficies de respuesta obtenidas para cada una de las propiedades y las ecuaciones obtenidas para el ajuste de cada una se muestran en la Tabla 11.

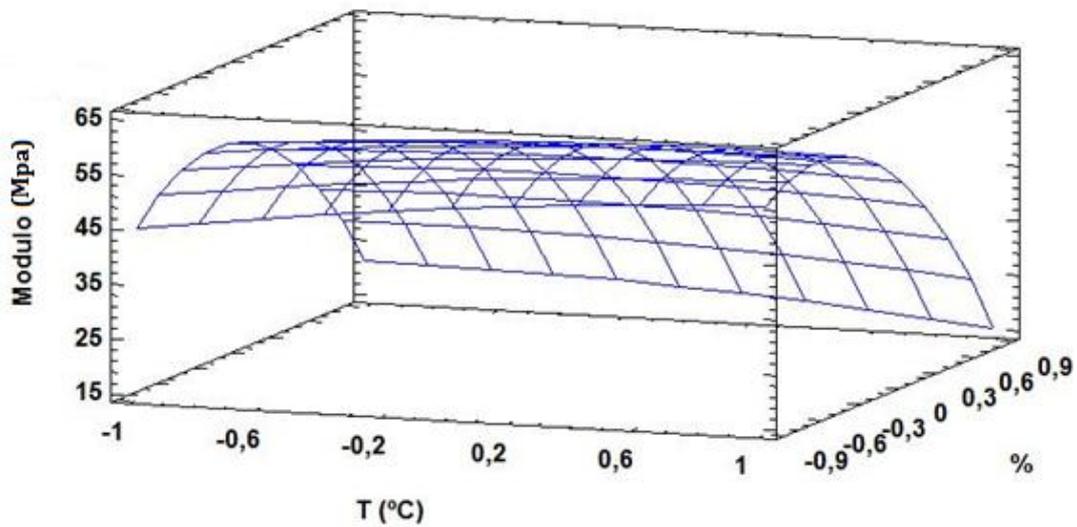


Figura 34. Superficie de respuesta para Modulo elástico a tiempo fijo (37,5min).

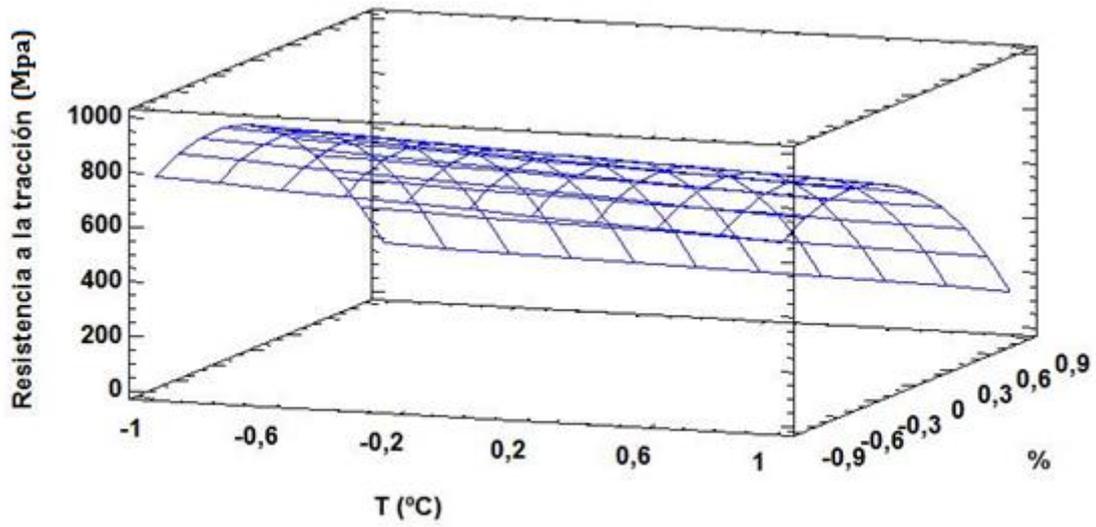


Figura 35. Superficie de respuesta para la Resistencia a la tracción a tiempo fijo (37,5 min).

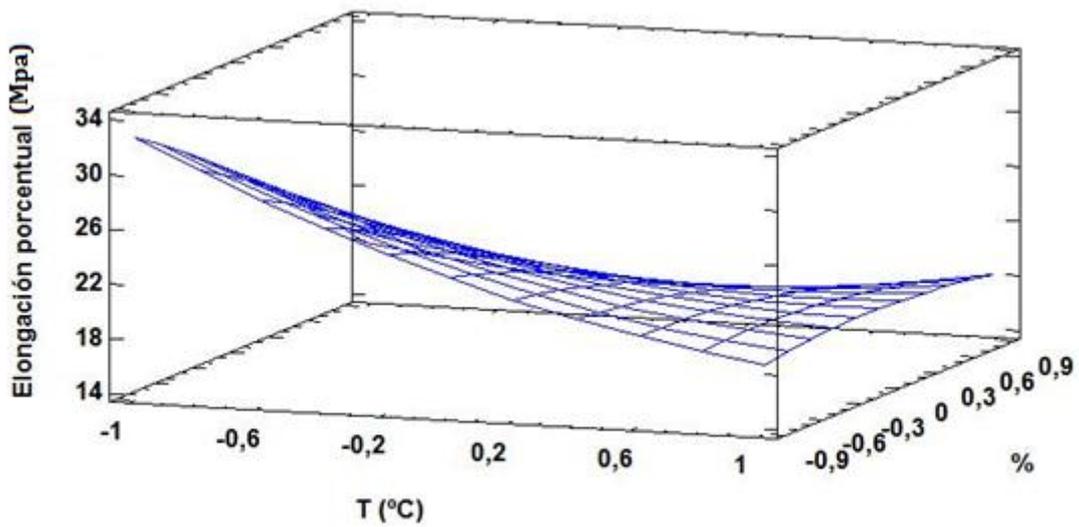


Figura 36. Superficie de respuesta para Elongación a la rotura a tiempo fijo (37,5 min).

Tabla 10. Ecuaciones de las propiedades mecánicas

Propiedad	Ecuación
Módulo elástico	Módulo (MPa) = 54570,1 + 1051,35*T (°C) + 682,0*t (min) - 17334,8*% - 1602,09*T (°C)^2 + 4586,62*T (°C)*t (min) - 4523,98*T (°C)*% - 2717,9*t (min)^2 - 2332,73*t (min)*% - 23004,4*%^2 R-cuadrada = 98,9792 por ciento
Resistencia a la tracción	Resistencia (MPa) = 739,237 - 41,411*T (°C) - 13,749*t (min) - 307,501*% + 1,082*T (°C)^2 - 3,343*T (°C)*t (min) + 18,173*T (°C)*% - 38,946*t (min)^2 - 22,911*t (min)*% - 366,845*%^2 R-cuadrada = 96,509 por ciento
Elongación a la rotura	Elongación (%) = 0,0207 - 0,0035*T (°C) - 0,0023*t (min) - 0,0041*% + 0,002*T (°C)^2 - 0,0002*T (°C)*t (min) + 0,0039*T (°C)*% + 0,0019*t (min)^2 + 0,0024*t (min)*% - 0,0009*%^2 R-cuadrada = 76,3868 por ciento

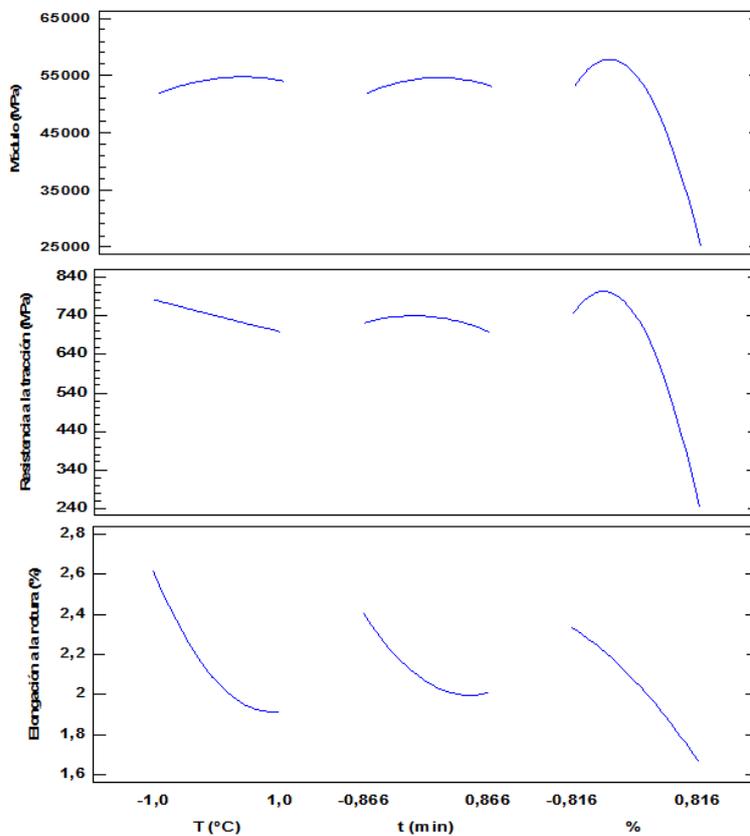


Figura 37. Efectos principales para las propiedades mecánicas.

Como se puede ver en las superficies de respuesta (Figs. 34 a 36) y en los efectos individuales de los factores (Figs. 37), las propiedades mecánicas del papel se ven afectadas por la reacción de modificación, detectándose una reducción de la resistencia a la tracción y elongación a la rotura con un aumento de las tres variables (T, tiempo, y concentración de eugenol). Por su parte, el módulo elástico sufre una gran disminución

con la concentración de eugenol, mientras que se produce un pequeño aumento con las otras dos variables de reacción. Es de esperar que un mayor avance de la reacción produzca una rigidización del material debido principalmente al entrecruzamiento entre las moléculas de celulosa, con el consecuente aumento del módulo elástico del papel modificado, que es el efecto observado para esta propiedad con la temperatura y el tiempo. Sin embargo, aunque el avance de la reacción aumenta con la concentración de eugenol como se vio en el análisis mediante FTIR, el módulo decae fuertemente con esta variable. El aumento del porcentaje de eugenol se ve acompañada por un incremento de la cantidad de BTCA, provocando un descenso en el pH de la solución de reactivos. La acidez de los ácidos policarboxílicos, como el BTCA, tiene un efecto significativo en las propiedades mecánicas, catalizando la degradación y despolimerización de la celulosa [36, 37]. Estos autores [36, 37] también observaron que altas concentraciones de ácidos policarboxílicos la resistencia a la tracción de la celulosa modificada disminuye, atribuyendo esto al efecto catalítico de estos ácidos sobre la depolimerización de la celulosa [38]. De esta manera, esta degradación podría provocar tanto el descenso en la resistencia a la tracción como la disminución de la elongación a la rotura del papel modificado observado en este trabajo. Esta pérdida de propiedades mecánicas se ve claramente en la tabla. 9, para las muestras R12 y R13, ambas preparadas con 8 % de eugenol.

Por su parte el descenso de la elongación y la resistencia a la tracción con el tiempo y la temperatura puede deberse tanto a un mayor entrecruzamiento de las moléculas de celulosa por el mayor avance de la reacción como a la degradación del material en el caso de muestras preparadas con un alto porcentaje de BTCA.

Además, en el ANOVA (Anexo B) se muestra de manera coincidente, para las tres propiedades mecánicas, a la concentración de Eugenol y a la temperatura como factores significativos ($p \leq 0,05$), mientras que el factor tiempo solo es significativa para la Elongación a la rotura. De esta manera se logra advertir de manera estadística que la modificación de dichas variables compromete a las propiedades mecánicas del papel como era de esperarse.

A su vez, los modelos ofrecen una buena relación entre las respuestas estudiadas y los factores estadísticamente significativos: para el módulo se obtuvo un coeficiente de determinación R^2 de 98.97% y un $R^2_{ajustado}=98.66\%$, para la resistencia a la tracción se alcanzó un R^2 de 96.509% y un $R^2_{ajustado}=95.42\%$, mientras que para la elongación a la rotura el coeficiente de regresión fue más bajo, siendo R^2 de 76.38% y $R^2_{ajustado}=69.06\%$.

3.4. OPTIMIZACION. Función de deseabilidad

Con el objetivo de seleccionar la mejor muestra utilizamos la aplicación StatAdvisor del software Statgraphics en el cual relacionamos las variables más significativas, color, pico éster (IR 1720) y elongación porcentual, y vemos según estas variables cuales son las mejores condiciones de elaboración de las muestras.

Este procedimiento ayuda a determinar la combinación de los factores experimentales que simultáneamente optimiza varias respuestas. Lo hace maximizando la función de 'deseabilidad'. En este caso, se buscó maximizar la reacción (pico éster), pero sin afectar negativamente las propiedades originales del papel, esto es, maximizar la elongación a la rotura y minimizar la variación de color.

Para dicha optimización se utilizaron los valores obtenidos por triplicado de cada muestra. En el caso de la elongación porcentual que se realizaron 10 ensayos por cada una, se seleccionaron al azar 3 de ellos para el análisis.

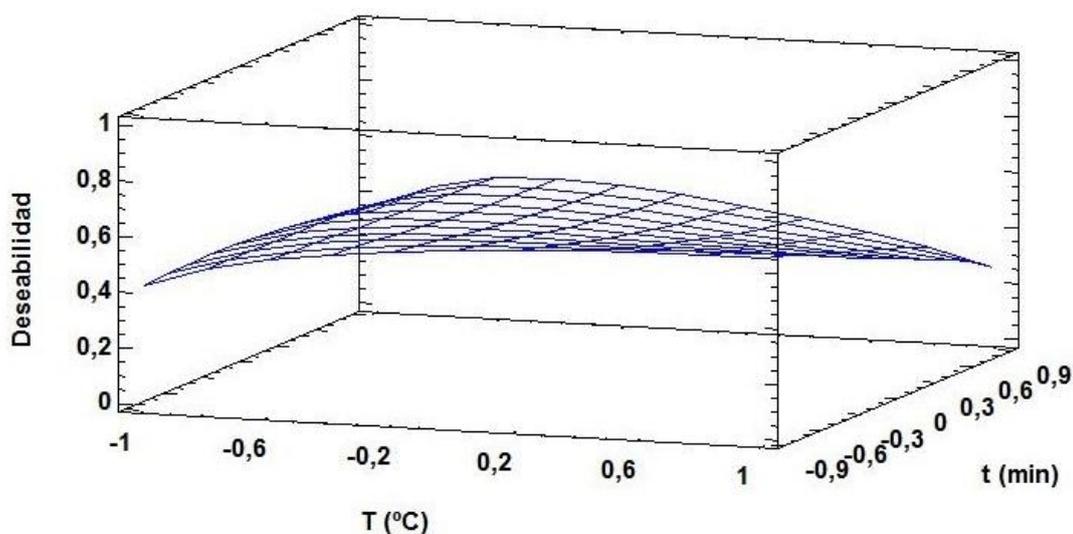


Figura 38. Superficie de respuesta para la optimización a concentración de eugenol fija (5%).

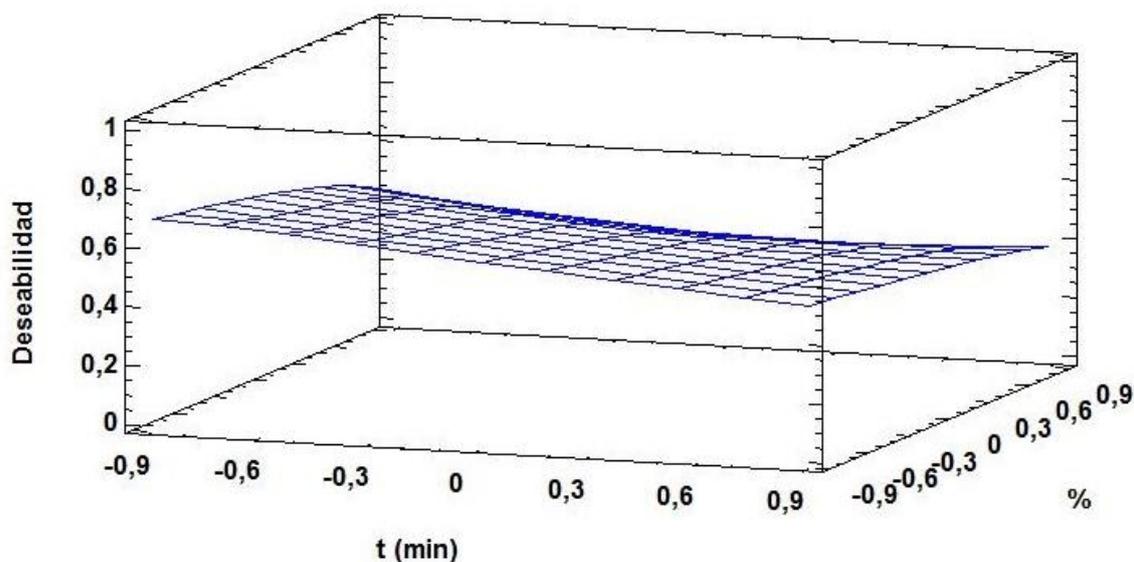


Figura 39. Superficie de respuesta para la optimización a temperatura fija (150 °C).

De acuerdo al análisis las condiciones óptimas para la reacción son **175 °C, 15 min y 2 %** de eugenol.

3.5. Propiedades finales

A continuación se analizan algunas propiedades finales, además de las ya analizadas (color y propiedades mecánicas), que son importantes para su uso final. En este caso, se busca que las mismas sean apropiadas para ser usados como envases bioactivos. Estos ensayos se realizaron sobre la muestra R1, ya que poseía condiciones intermedias de reacción (150 °C, 37,5 min y 5 % de eugenol). No pudo realizarse sobre el óptimo ya que se rompió el aerógrafo y no se pudo realizar la muestra.

3.5.1. Superficie y textura

En general, la superficie de los papeles presenta pequeñas ondulaciones debidas a la humectación y posterior horneado realizado. La textura fue también levemente modificada, aportándole aspereza.

3.5.2. Olor

Se pudo identificar un olor notable del eugenol en las muestras que no fueron lavadas, en cambio las muestras lavadas el olor disminuye, volviéndose prácticamente imperceptible al olfato humano.

3.5.3. Absorción de agua

Las pruebas se realizaron sobre el papel virgen y sobre las muestras R1, R1 s/eu, lavadas y sin lavar. Como se mencionó anteriormente, el lavado fue realizado con alcohol y agua para eliminar los reactivos no reaccionados.

Tabla 11. Absorción de agua

Muestra	Absorción de agua (g/cm ²)
Papel virgen	0,007
R1	0,0161
R1 lavada	0,0133
R1 s/eu	0,0086
R1 s/eu lavada	0,0074

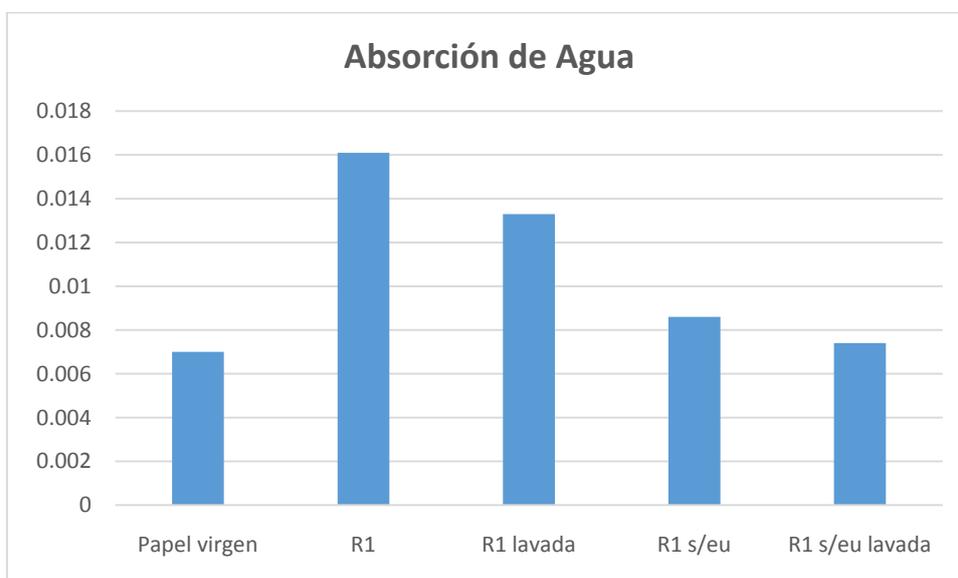


Figura 40. Absorción de agua para las muestras evaluadas.

Como puede observarse hay un incremento del porcentaje de absorción de agua, siendo aún mayor en las muestras con eugenol injertado. La R1 s/eu lavada, presenta aproximadamente la misma capacidad de absorción que el papel virgen, mostrando que el procesamiento no afecta sustancialmente esta característica del material, lo cual podría deberse a una baja modificación del material o que la pérdida de grupos hidroxilos de la celulosa se ve compensada por los carboxilos agregados durante la reacción. En reacciones similares [34]; se ha observado que la absorción de agua no se ve afectada a concentraciones bajas de BTCA, mientras que a altas concentraciones se observa una disminución como consecuencia de la reducción de grupos hidroxilos de la celulosa ocasionada por el entrecruzamiento. Por su parte, la muestra R1, presenta un incremento de la absorción lo cual puede deberse a que en presencia de eugenol, el entrecruzamiento de la celulosa es menor, debido a que el BTCA reacciona también con el compuesto activo.

De este modo, por cada grupo hidroxilo quedan dos grupos carboxilos, lo cual podría incrementar la afinidad por el agua. Por otra parte, ambas muestras no lavadas presentan mayor absorción comparadas con sus respectivas muestras lavadas, lo que podría explicarse por la presencia de BTCA libre que incrementa la hidrofiliidad de la muestra.

3.5.4 Antioxidante

Como se mencionó anteriormente, la actividad antioxidante se midió mediante la técnica de DPPH. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 17.

Tabla 12. Porcentaje de Inhibición DPPH (%)

Muestra	InhDPPH (%)
R1	89%
R1 lavada	87%
R1 s/eu	84%
R1 s/eu lavada	40%

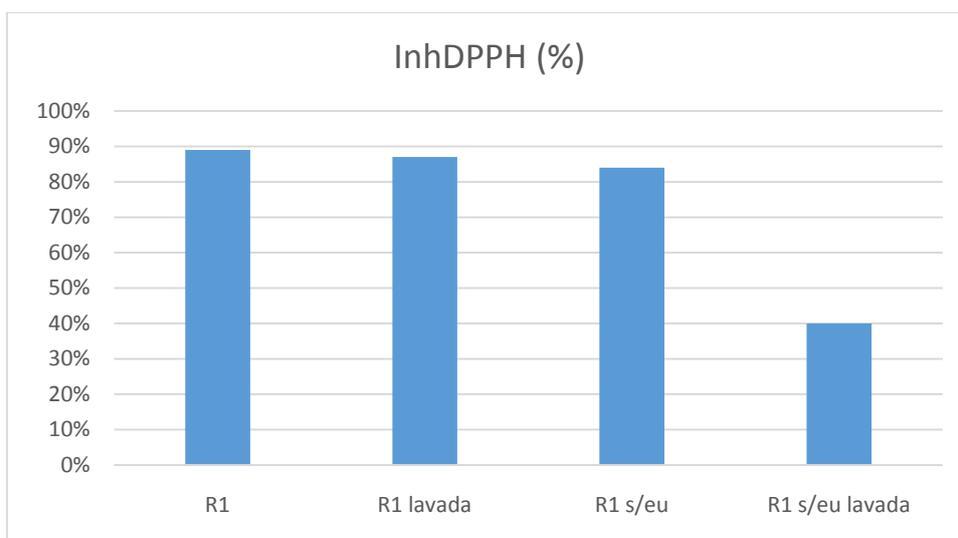


Figura 41. Actividad Antioxidante.

Como podemos visualizar claramente, es posible concluir que hay actividad antioxidante en las muestras respecto del blanco (papel solo). Comparando las muestras lavadas se observa un incremento en el papel modificado con presencia de eugenol, confirmando que el injerto del mismo le otorga la propiedad antioxidante.

Asimismo, se puede ver que la muestra R1 lavada y sin lavar presentan una actividad similar, verificando la permanencia del eugenol en el papel. Por otra parte, la actividad del

papel R1 s/eu, posee un porcentaje de inhibición semejante a R1 con eugenol, sin embargo esta se reduce luego del lavado, lo cual puede deberse a que la actividad proviene principalmente del SHP, conocido antioxidante, que se remueve luego del lavado.

3.5.5 Repelencia y Mortalidad

Para realizar la técnica de repelencia y mortalidad se tomaron 16 individuos de prueba los cuales se los coloco en el tubo de recorrido y se los dejó actuar durante 24 h.

Los resultados obtenidos luego de las 24 h fueron los siguientes:

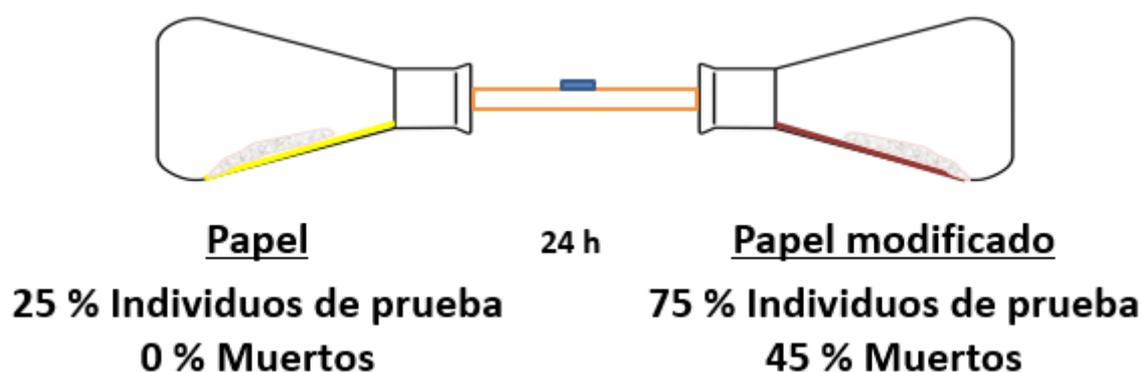


Figura 42. Resultados de repelencia y mortalidad.

De acuerdo a los resultados descartamos la acción repelente del papel con el eugenol injertado, ya que un gran porcentaje se dirigió hacia el papel modificado, pero cabe destacar su acción insecticida ya que se nota con un 45 % de efectividad a las 24 hs. Si bien estos no fueron los resultados buscados, creemos que esta propiedad del material preparado puede ser aprovechada en otras aplicaciones como por ejemplo en trampas para insectos.

CAPITULO IV:

Propuesta de producción industrial del papel modificado

4.1. Mercado actual en la Argentina

En el mercado actual argentino no se encuentra gran variedad de envases inteligentes o activos como barrera de protección frente a plagas o insectos, tales como el gorgojo.

Como competidores directos de los envases de papel son los compuestos con materiales complejos con poliéster, polietileno, polipropileno que aportan una barrera mecánica más resistente, característica esencial para los envases de los alimentos, pero estos acarrearán un costo mayor que los envases de papel.

Nuestro proyecto está destinado a empresas como Amipack que se dedique a la manufactura de envases de papel, para distintos productos tales como carbón, leche, suero, hemoglobina en polvo, harina, alimento balanceado. Estas empresas utilizando papeles vírgenes, de excelente calidad, y pudiendo adaptarse a los más diversos formatos de bolsas y diseños de impresión, pudiendo lograr envases de gran resistencia para mantener en todo momento las propiedades del producto, satisfaciendo las necesidades del mercado nacional e internacional.

4.2. Proceso de producción

El procedimiento para la modificación de los papeles a escala laboratorio fue determinado pensando en el escalado del proceso. Para ello se tomó como referencia el proceso actual de fabricación de papel, de modo tal de introducir la modificación de manera sencilla aprovechando los equipos ya existentes. Particularmente se centró la atención en la etapa de estucado que se describe a continuación. Hay que tener en cuenta que existen diferencias entre el proceso industrial y el de las pruebas en laboratorios como el tipo de secado y el agregado en conjunto de los reactivos que pueden llevar a que el producto no sea exactamente igual.

4.2.1 Estucado

El estucado es un paso que sirve para darle una mayor calidad y blancura, durabilidad prolongada e impermeabilidad superior, al papel ya producido. En este paso se agrega una capa de estuco que se compone principalmente de caolín (arcilla) y carbonato cálcico (CaCO_3). Además se necesitan aglutinantes para garantizar que el material fino y polvoriento del caolín y el carbonato cálcico se adhieran al papel base

formando una capa cohesionada. Con el objeto de realzar la apariencia del papel pueden agregarse también otros materiales, como los blanqueantes ópticos, que convierten la luz ultravioleta al espectro visible, lo que dota al papel de un aspecto blanco-azulado .El papel puede presentar en su configuración final un acabado brillante o mate, dependiendo de los procesos posteriores.

La estucadora se compone básicamente de una cubeta donde se deposita la salsa que se renueva continuamente, un sistema de filtrado, un dispositivo para aplicar y dosificar el baño (Backing-Roll), un dispositivo para igualar la capa aplicada (cuchilla, rodillo, cuchilla de aire,etc.),un sistema de secado.

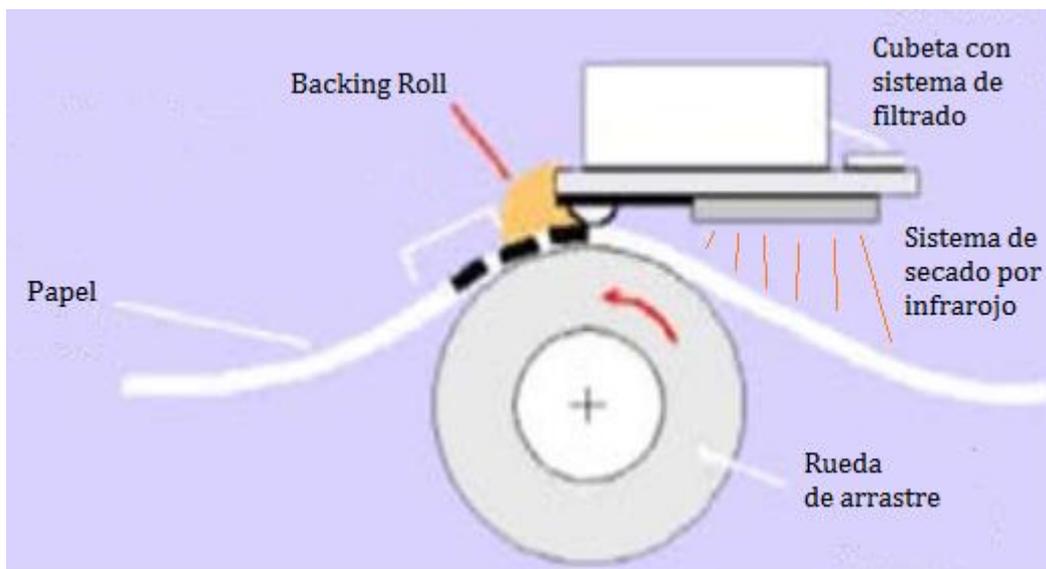


Figura 43. Componentes básicos de la estucadora

En un primer paso el papel se moja con la salsa, esta se adhiere y es secada. Luego un dispositivo iguala la capa para mejorar la superficie del mismo.

Entre las opciones de sistemas de aplicación de la salsa, los más utilizados son el sprayado y el embebido en la salsa de estuco.

A continuación vemos una figura (Fig.44) de un sistema embebido, donde el papel pasa por dos rodillos (6 y 2), el rodillo 2 es embebido en la salsa y luego moja al papel. El papel pasa de la zona 4 a la 7 donde es secado y mediante cuchillas se iguala la superficie. En la parte 3 se deposita la salsa y la zona 1 se pone en contacto el papel.

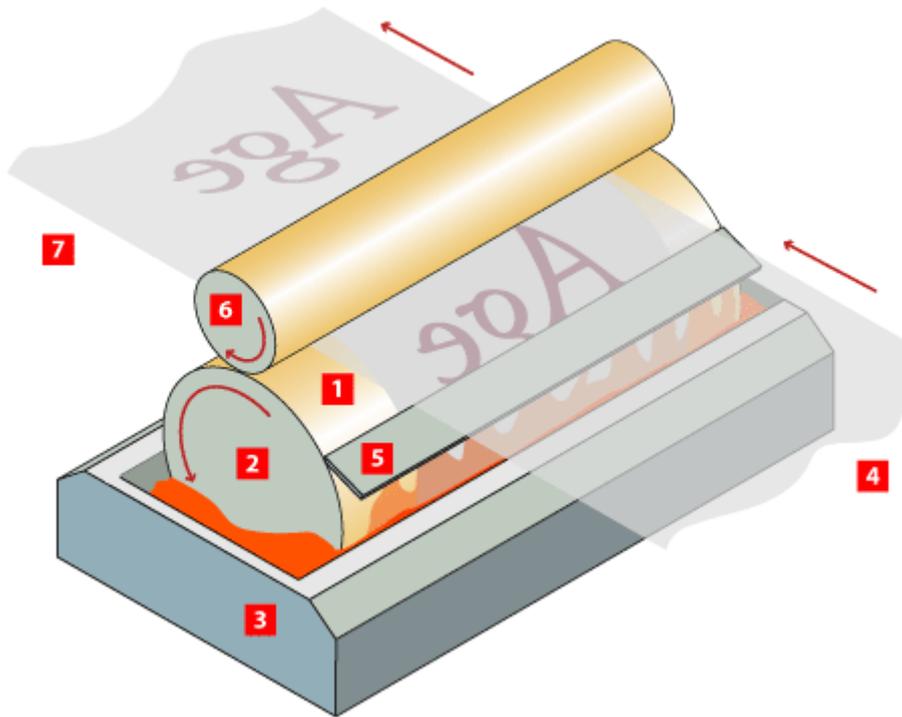


Figura 44. Estucadora con sistema de embebido.

A continuación se observa una imagen (Fig. 45) del sprayado industrial de las láminas de celulosa. En la misma se puede apreciar la serie de rociadores. Esta imagen corresponde al paso de estucado.



Figura 45. Sprayado industrial de pasta de celulosa.

En cuanto al sistema de secado, las opciones son muy variadas pero la más utilizada es el infrarrojo. Esto se debe a que las lámparas infrarrojas son de fácil aplicación en la línea de producción del papel, colocándolas sobre los rodillos en un punto después del estucado, estas ocupan menos espacio que cualquier otra forma de secado y son más eficientes.



Figura 46. Sistema de secado por infrarrojo.

4.4.2 Adaptación a la modificación superficial de papeles

El proceso de fabricación actual del papel, y en particular la etapa de estucado, puede ser adaptado para la producción de papeles modificados con compuestos bioactivos. De las alternativas anteriores de estucado se seleccionó la alternativa por spray, la cual permite la modificación sólo a nivel superficial, sin afectar tanto el centro del papel. De esta manera se evitaría un mayor entrecruzamiento de las moléculas de celulosa y las propiedades mecánicas serían afectadas en menor manera. Además, la alternativa spray permite trabajar con menores volúmenes de mezcla reaccionante, disminuyendo los costos de reactivos como así también los costos energéticos para la etapa de secado.

De esta manera el papel proveniente del secado o ya bobinado pasa por rodillos que lo mantienen firme y un sistema de rociadores moja la superficie del mismo con la solución preparada que se encuentra en un depósito o cubeta que se renueva constantemente. Éstos se colocan en serie mojando homogéneamente el papel y perpendiculares a la superficie del mismo. Esta serie de rociadores incluirá primero la aspersion de la solución alcohólica de BTCA y eugenol y luego la solución acuosa del catalizador. Cabe destacar que en el laboratorio se realizó un secado intermedio entre el

rociado de las dos soluciones porque en etapas preliminares se observaron algunos defectos en la superficie cuando se produjo el spray de todos los compuestos en simultáneo, sin embargo creemos que esas heterogeneidades en la superficie pueden ser evitadas utilizando un buen sistema de spray y/o cambiando las cantidades relativas de alcohol y agua utilizadas en las soluciones. Por cuestiones de tiempo para este PI estas pruebas fueron dejadas de lado y se realizó la reacción en dos etapas.

Luego de la aspersión de los reactivos, el papel será secado mediante el uso de cilindros calefaccionados con vapor. Si bien en el laboratorio se realizó el secado a temperatura ambiente, a nivel industrial el secado puede ser acelerado utilizando cilindros como los utilizados en la etapa del secado del papel. El uso de cilindros calefactores permite un secado suave y homogéneo, evitando de esta manera zonas en las que pueda producirse la reacción.

Para el curado de la reacción se podrán utilizar lámparas infrarrojas, como son utilizadas normalmente para el secado del estuco, pero trabajando a mayores temperaturas. La técnica infrarroja ofrece ventajas en cuanto a efectividad y velocidad de secado. Eso permitiría reducir los tiempos de reacción, lo cual es muy importante para procesos continuos y de alta velocidad de procesamiento como lo es la fabricación de papel. El papel obtenido es bobinado y almacenado para su uso final o para otro tratamiento posterior. Como alternativa también el papel puede ser sometido a la etapa de calandrado darle un mejor acabado superficial y eliminar las rugosidades que puedan haberse introducido durante el tratamiento.

El proceso industrial no tiene etapa de lavado posterior, ya que generaría inconvenientes en el procesamiento del papel además de generar costos energéticos asociados a un nuevo secado y la obtención de una gran cantidad de residuos líquidos. De esta manera el papel obtenido tendrá una porción de eugenol que estará unido químicamente al papel y tendrá una acción prolongada en el tiempo y otra porción que estará libre y que se irá liberando con el tiempo. Esa liberación será principalmente hacia el exterior en el caso de aplicaciones para envases porque se modificará la cara externa del papel.

En la Fig. 47 se observa una representación del proceso industrial propuesto.

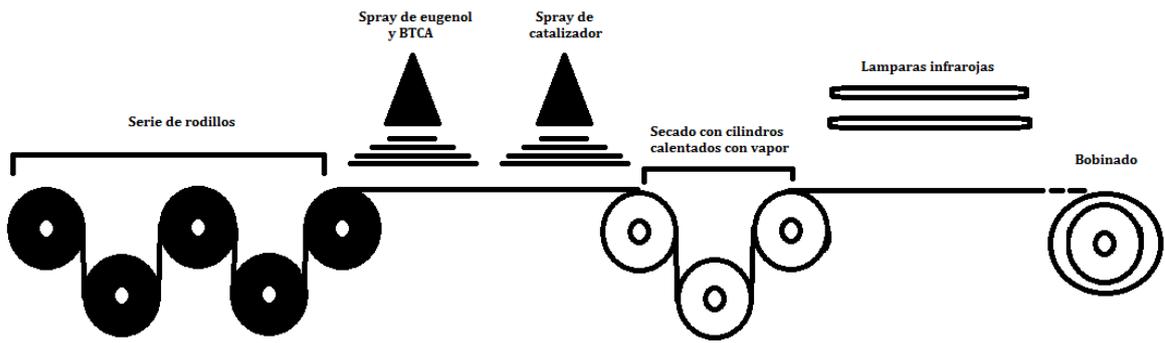


Figura 47. Esquema del Proceso.

CAPITULO IV:

Conclusiones y Trabajos futuros

CONCLUSIONES

Las conclusiones del presente proyecto integrador son numerosas y variadas, dado que fueron tratados distintos aspectos en torno a la utilización del papel. Se considera que se ha logrado el objetivo general planteado. A continuación se detallan algunos puntos que exponen lo anteriormente dicho.

En primer lugar, se destaca la realización a escala laboratorio, de los papeles con eugenol en sus diferentes formulaciones, a partir de datos de bibliografía y de antecedentes de trabajos de la Directora del proyecto integrador. Como la modificación sobre papeles comerciales es novedosa, se desarrolló una metodología propia de trabajo y se ajustaron o modificaron algunas variables de reacción, que dieron como resultado, papeles de características aceptables.

Se llevaron a cabo los ensayos propuestos, determinando en primer lugar que la reacción deseada tuvo lugar. Se observó un incremento de la reacción con el incremento de las tres variables estudiadas, temperatura, tiempo y porcentaje de eugenol. Además se observó que la reacción de modificación por injerto de eugenol deteriora levemente las propiedades del papel en cuanto a la resistencia mecánica y el color, pero no lo suficiente como para descartar el método, las propiedades mecánicas siguen siendo aceptables para hacer envases y el color puede enmascarse con pinturas, o cambiando la metodología de trabajo. Se determinó que el papel modificado efectivamente tiene un efecto antioxidante, demostrando que se logró darle actividad específica a este material. En cuanto a la actividad repelente, se observó que el papel modificado atrae los gorgojos pero éstos mueren en entrar en contacto con él, lo cual podría limitar un poco su uso en la fabricación de envases activos como barrera de protección frente a plagas, pero abre otras posibles aplicaciones del papel, como por ejemplo en trampas para insectos.

Las herramientas de diseño experimental y análisis estadístico demostraron nuevamente su capacidad de analizar paralelamente diferentes variables y las interacciones entre las mismas a partir de un trabajo experimental eficiente. La función deseabilidad obtenida a partir de la respuesta de avance de reacción, color y propiedades mecánicas, permitió establecer las condiciones óptimas de la reacción temperatura 175 °C, tiempo 15 min y porcentaje de eugenol 2%.

En la última etapa del proyecto, con la ayuda de las experiencias llevadas a cabo y una investigación bibliográfica adicional, se realizó una propuesta de diseño del proceso

de producción en escala industrial. Se determinó así, que el proceso de producción propuesto es relativamente sencillo y no implica grandes modificaciones y compras de equipos respecto al proceso tradicional de producción del papel.

Finalmente, se considera que debido a las características encontradas en las muestras y su verificación con los ensayos llevados a cabo (propiedades mecánicas, color, absorción del agua, antioxidante, repelencia), el material sería apto para comenzar posteriores estudios y desarrollo para llevar a cabo envases que demuestren en su totalidad la efectividad que tienen efectos del eugenol.

TRABAJOS FUTUROS

Dentro de las propuestas de trabajo futuros podemos mencionar:

- Analizar otras propiedades finales a los papeles preparados, como por ejemplo: comportamiento al rasgado, punzonado, actividad antimicrobiana, repelencia hacia otros insectos, etc.
- Construir un equipo piloto en el cual se puedan probar el proceso planteado y analizar las características del producto preparado.
- Utilizar un método alternativo en la preparación de los papeles modificados, como podría ser un método por inmersión, en vez de spray y realizar un análisis comparativo con los resultados obtenidos en este PI.
- Evaluar la aplicación de los reactivos en etapas sucesivas sin secado intermedio y optimizar esta metodología de trabajo para lograr un buen producto final.
- Realizar el curado de las muestras mediante un horno infrarrojo, buscando reducir y optimizar el tiempo de reacción.
- Injertar otro compuesto bioactivo que presente mejor actividad repelente a los gorgojos.
- En lo que concierne al escalado industrial, se propone realizar un estudio más detallado sobre viabilidad técnica y económica, como así también un diseño del proceso, con el respectivo diseño de los equipos y cálculos energéticos asociados.
- Realizar prototipos de envasado, analizando la migración de los diferentes compuestos hacia el alimento, y evaluando la toxicidad asociada, como así también las características organolépticas del mismo.

Referencias

[1] B.S. Kaith, I. Kaur. (2011) Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites: Green Chemistry and Technology. Springer Berlin Heidelberg. Pages 43-60

[2] W. Callister (2009) Introduction a la Ciencia e ingeniería de los materiales. Editorial AUTOR-EDITOR. Paginas 461-480

[3] Quimica y tecnologia de macromoleculas, celulosa.

Visto en: <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso08-09/pls/celulosa.htm>

[4] Fabricación de Papel Industrial. Video en: http://www.dailymotion.com/video/x1qokv_la-fabricacion-del-papel_tech.

[5] SCA Publication Papers. Fabricación de papel. Visto en: [http://www.sca.com/Global/Publicationpapers/pdf/Brochures/Papermaking_ES.pdf?epslanguage=en /](http://www.sca.com/Global/Publicationpapers/pdf/Brochures/Papermaking_ES.pdf?epslanguage=en/)

[6] Asociación de fabricantes de celulosa y papel. (2013). La industria celulósico papelera Argentina.

Disponible en: <http://www.afcparg.org.ar/jcp2013/Presentaciones/NestorNisnik.pdf>

[7] R. Catalá, Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos. CSIC. Envasado activo. Disponible en:

http://benasque.org/2010fronterastalim/talks_contr/063Envasado_activo-_Benasque-alumnos.pdf

[8] M. D. King, Y. J. Kaufman ; W. P. Menzel ; D. Tanre (1992). Remote Sensing of Cloud, Aerosol, and Water Vapor Properties from the Moderate Resolution Imaging Spectrometer. IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing , Volume:30 , Issue: 1
Pag 2 - 27

- [9] M.M Fouda, A. El Shafei, S. Sharaf, A. Hebeish (2009). Microwave curing for producing cotton fabrics with easy care and antibacterial properties. *Carbohydr Polym* 77(3):651–655
- [10] A. Hebeish, F. A. Abdel-Mohdy, M. M. Fouda, Z. Elsaid, S Essam, G. H. Tammam, E.A Drees (2011). Green synthesis of easy care and antimicrobial cotton fabrics. *Carbohydr Polym* 86(4):1684–1691
- [11] K. H. Hong, G. Sun (2008). Antimicrobial and chemical detoxifying functions of cotton fabrics containing different benzophenone derivatives. *Carbohydr Polym* 71(4):598–605
- [12] R. Martini, L. Serrano, S. Barbosa, J. Labidi (2014). Antifungal cellulose by capsaicin grafting. *Cellulose* 21:1909–1919. doi: 10.1007/s10570-014-0219-1
- [13] A. E. Marvaldi (1997). Higher level phylogeny of Curculionidae (Coleoptera: Curculionoidea) based mainly on larval characters, with special reference to broad-nosed weevils. *Cladistics* 13 (4): 285–312
- [14] P. Trematerra, S. Savoldelli (2014) Pasta preference and ability to penetrate through packaging of *Sitophilus Zeamais* Motchulsky (Coleoptera: Dryophthoridae). *J. Stored Prod. Res.*, 59: 126-132
- [15] Botanical Online SL (1996-2016), Eugenol Disponible en: <http://www.botanical-online.com/eugenol.htm>
- [16] R. González Escobar (2002). Eugenol propiedades farmacológicas y toxicológicas. *Rev Cubana Estamatol* v.39 n.2.
- [17] Acofarma Distribución S.A., Ficha de seguridad eugenol: disponible en: <http://www.acofarma.com/admin/uploads/download/1605-92b2d48449841818ea79b93fbbfc8377485c7b38/main/files/Eugenol.pdf>
- [18] D. Dainellia, N. Gontardb, D. Spyropoulosc, E. Zondervan-van den Beukend, P. Tobbacke (2009). Active and Intelligent Food Packaging: Legal Aspects and Safety Concerns. *Trends in Food Science & Technology*. Volume 19, Supplement 1, Pages S103–S112.

- [19] O. Sauperl, K. Stana-Kleinschek and V. Ribitsch (2009). Cotton Cellulose 1, 2, 3, 4 Buthanetetracarboxylic Acid (BTCA) Crosslinking Monitored by some Physical .Chemical Methods. Textile Research Journal, *vol. 79 no. 9* 780-791.
- [20] C. Q. Yang, D. Chen,† J. Guan, and Q. He (2010). Cross-Linking Cotton Cellulose by the Combination of Maleic Acid and Sodium Hypophosphite. 1. Fabric Wrinkle Resistance. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49 (18), pp 8325–8332.
- [21] B. Voncina, A. Majcen Le Marechal (2004). Grafting of Cotton with -Cyclodextrin via Poly (carboxylic acid). View issue TOC, Volume 96, Issue 4 15 Pages 1323–1328.
- [22] B. Martel,1 M. Weltrowski,2 D. Ruffin,1 M. Morcellet1 (2000). Polycarboxylic Acids as Crosslinking Agents for Grafting Cyclodextrins onto Cotton and Wool Fabrics: Study of the Process Parameters, View issue TOC Volume 83, Issue 7, Pages 1449–1456.
- [23] L. Eriksson, E. Johansson, N. Kettaneh-Wold, S. Wikström and S. Wold (2008). Umetrics Academy, Design of experiments. Third edition. Capitulo 9.6.1 pag 210.
- [24] C. Brunatti, A. Martín. Introducción a la Espectroscopía de Absorción Molecular Ultravioleta, Visible e Infrarrojo Cercano. Disponible en: <http://materias.fi.uba.ar/6305/download/Espectrofotometria.pdf>
- [25] NCS Navigator. Programa de visualización de color. Disponible en: <http://idecolor.com/news/index/index/id/14>
- [26] Quiminet.com, información y negocios segundo a segundo (2012). El análisis del color. Visto en: <http://www.quiminet.com/articulos/el-analisis-de-color-colorimetria-y-colorimetro-2704601.htm>
- [27] Konica Minolta, Sensing Americas. El espacio de color CIE L*a*b*. Visto en: <http://sensing.konicaminolta.com.mx/2014/09/entendiendo-el-espacio-de-color-cie-lab/>

[28] Standard Specific Interest Group. (2013). Norma TAPPI 441, visualizada en Water immersion number of paperboard. Disponible en: <http://www.tappi.org/content/tag/sarg/t491.pdf>

[29] Instituto Ecuatoriano de Normalización. (1986). NTE INEN 1400: Papeles y cartones. Determinacion de la absorcion del agua en papeles y cartones. Identifier ec.nte.1400.1986

[30] M. A. Busolo, J. M. Lagaron. (2015) Antioxidant polyethylene films based on a resveratrol containing Clay of Interest in Food Packaging Applications. Food Packaging and Shelf Life Volume 6, Pages 30–41. Awantipora, India.

[31] M. A. Muñoz Juárez, D. M. Gutiérrez (2008). Determinación de actividad antioxidante de diversas partes del árbol nicotiana glauca. Disponible en: <http://www.uaq.mx/investigacion/difusion/veranos/memorias-2008/7VeranoUAQ/14MunozJuarez.pdf>

[32] G. Dal Bello, National University of La Plata (2006). Olfatómetro simple para evaluar la actividad biológica de aleloquímicos vegetales en *Tribolium castaneum* Herbst (Coleoptera: Tenebrionidae). *Agrociencia Uruguay*. Vol 10, No 2 (2006) pag 23-26.

[33] Y. Lu, C. Q. Yang. (1999). Fabric yellowing caused by citric acid as a crosslinking agent for cotton *Text. Res. J.*, 69 (9) 685– 690.

[34] S. A. Aksoy and E. Genç. (2015). *Cellulose Chem. Technol.*, 49 (5-6), 405-413.

[35] X. Chenga, K. Maa, Rong Lia, X. Rena, T.S. HuangbaKey. (2014) Antimicrobial coating of modified chitosan onto cotton fabrics. *Applied Surface Science* 309, 138–143.

[36] F. Khaled, M. A. El-tahlawya, A. G. El-bendaryb, S. M. Elhendawyc, Hudson. (2005). The antimicrobial activity of cotton fabrics treated with different crosslinking agents and chitosan, *Carbohydrate Polymers* 60, 421–430.

[37] I. Cerkez, B. Hasan, S. D. Kocer, R. M. Worley, T.S Broughton. (2012). Multifunctional Cotton Fabric: Antimicrobial and Durable Press *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 124, 4230–4238.

[38] M. Schlaf, Z Zhang. (2015) Reaction Pathways and Mechanisms in Thermocatalytic Biomass Conversion I: Cellulose Structure, Depolymerization and Conversion by Heterogeneous Catalysts

[39] W. Xu, Y. Li. (2000). Cotton Fabric Strength Loss from Treatment with Polycarboxylic Acids for Durable Press Performance. *Textile Research Journal* vol. 70 no. 11 957-961.

[40] G. Dhoota, R. Aurasa, M. Rubinoa, K. Dolanb, H. Soto-Valdezc. (2009). Determination of eugenol diffusion through LLDPE using FTIR-ATR flow cell and HPLC techniques. *Polymer* Volume 50, Issue 6, Pages 1470–1482.

[41] V. C. Vespe, D.F. Boltz. (1952) Ultraviolet spectrophotometric study of eugenol-isoeugenol system, *Anal. Chem.*, 24, 4, 664-666.

ANEXOS

ANEXO A:
Fichas Técnicas Reactivos

Ficha de Datos de Seguridad

ACOFARMA

Conforme al Reglamento (CE) N° 1907/2006 (REACH)

1.- Identificación de la sustancia o del preparado y de la sociedad o empresa

Identificación de la sustancia o del preparado

Denominación: Eugenol

Identificación de la sociedad o empresa: Acofarma Distribución S.A.
Llobregat, 20
08223-Terrassa. España.
Tel: 93 736 00 88 / Fax: 93 785 93 62

Teléfono de urgencias: Instituto Nacional de Toxicología. Madrid. Tel: 91 562 04 20

2. Identificación de los peligros

Clasificación de la sustancia o mezcla

De acuerdo al Reglamento (EC) No1272/2008
Toxicidad aguda, Oral (Categoría 4)
Irritación cutáneas (Categoría 2)
Irritación ocular (Categoría 2)
Sensibilización respiratoria (Categoría 1)
Sensibilización cutánea (Categoría 1)
Toxicidad específica en determinados órganos (stot) - exposición única (Categoría 3)

De acuerdo con la Directiva Europea 67/548/CEE, y sus enmiendas.
Nocivo por ingestión.
Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias.
Posibilidad de sensibilización por inhalación y por contacto con la piel.

Elementos de la etiqueta

Pictograma



Palabra de advertencia

Peligro

Indicación(es) de peligro

H302	Nocivo en caso de ingestión.
H315	Provoca irritación cutánea.
H317	Puede provocar una reacción alérgica en la piel.
H319	Provoca irritación ocular grave.
H334	Puede provocar síntomas de alergia o asma o dificultades respiratorias en caso de inhalación.
H335	Puede irritar las vías respiratorias.

Declaración(es) de prudencia

P261	Evitar respirar el polvo/el humo/el gas/la niebla/los vapores/el aerosol.
P280	Llevar guantes de protección.
P305 + P351 + P338	EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.
P342 + P311	En caso de síntomas respiratorios: Llamar a un CENTRO DE INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA o a un médico.

Símbolo(s) de peligrosidad

Xn	Nocivo
Frase(s) - R R22 R36/37/38 R42/43	Nocivo por ingestión. Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias. Posibilidad de sensibilización por inhalación y por contacto con la piel.
Frase(s) - S S26	En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico.
S36	Úsese indumentaria protectora adecuada.

Otros Peligros - ninguno(a)

3.- Composición/información sobre los componentes

CAS-N° .:	97-53-0	EINECS-N° .:	202-589-1
PM:	164,20		
Fórmula molecular:	C ₁₀ H ₁₂ O ₂		

4.- Primeros auxilios

En caso de contacto con los ojos, lavar inmediatamente con abundantes cantidades de agua durante, por lo menos, 15 minutos, manteniendo los párpados abiertos.

En caso de contacto con la piel, lavar inmediatamente con abundantes cantidades de agua durante, por lo menos 15 minutos. Quitar la ropa y calzado contaminados.

En caso de inhalación, sacar al sujeto al aire libre. Si no respira, administrar respiración artificial. Si respira con dificultad, administrar oxígeno.

Tras ingestión: enjuagar la boca con agua si la persona está consciente y llamar al médico.

5.- Medidas de lucha contra incendios

Medios de extinción adecuados:

Agua pulverizada. Dióxido de Carbono (CO₂), polvo químico seco y espuma apropiada.

Procedimientos especiales para la lucha contra incendios:

Usar aparato de respiración autónomo y ropa protectora para evitar el contacto con la piel y los ojos.

Riesgos especiales:

Emite humos tóxicos en caso de incendio.

Ficha de Datos de Seguridad ACOFARMA

Denominación: Eugenol

6.- Medidas a tomar en caso de vertido accidental

Evacuar la zona.

Usar aparato de respiración autónomo, botas y guantes fuertes de goma.

Utilizar indumentaria desechable y eliminar después de usarla.

Cubrir con limaduras secas o cenizas sódicas, recoger y depositar en un contenedor cerrado para su posterior eliminación como residuo.

Ventilar el local y lavar el lugar donde se haya derramado el producto, una vez retirado por completo.

7.- Manipulación y almacenamiento

Consultar sección 8.

8.- Controles de exposición/protección personal

Protección personal:

Ropa de protección adecuada.

Protección respiratoria: Máscara de respiración homologada.

Protección de las manos: Guantes químico-resistentes.

Protección de los ojos: Gafas de seguridad.

Medidas de higiene particulares:

Usar únicamente dentro de una cabina para humos química. Ducha de seguridad y baño para los ojos.

No respirar el vapor. Evitar todo contacto. Evitar la exposición prolongada o repetida.

Lavarse cuidadosamente, manos y piel, después de cada manipulación.

Eliminar la ropa y calzado contaminados.

Líquido nocivo. Irritante. Sensibilizador.

Almacenamiento:

Mantener herméticamente cerrado.

En lugar fresco y seco.

9.- Propiedades físicas y químicas

Estado físico: Líquido

Color: Azul verdoso

Olor: Característico

Valor pH

(dispersión acuosa 1%) aprox. 5.0

Punto de fusión (-12) – (-10) °C

Punto de ebullición 253 °C

Punto de inflamación > 112 °C

Densidad 1.063 – 1.069 g/ml

Ficha de Datos de Seguridad ACOFARMA**Denominación:** Eugenol

Solubilidad en

Agua	Insoluble
Etanol	Soluble
Cloroformo	Soluble
Éter	Soluble

10.- Estabilidad y reactividad*Condiciones a evitar:*

Sensible al aire.

Materias a evitar:

Agentes oxidantes fuertes.

Productos de descomposición/combustión peligrosos:

Humos tóxicos de: monóxido de Carbono, dióxido de Carbono.

11.- Información toxicológica*Irritación:*

(subcutánea, humanos): 40 mg/48 H MLD

(subcutánea, hombre): 16 mg/48 H MOD

*Toxicidad aguda:*DL₅₀ (oral, rata): 1930 mg/kgDL₅₀ (intratraqueal, rata): 11 mg/kg

Nocivo por ingestión, por inhalación o por absorción a través de la piel.

Causa irritación en la piel.

El vapor o emanaciones son irritantes de los ojos, membranas mucosas y el tracto respiratorio superior.

Puede causar reacciones alérgicas.

*Efectos crónicos**Órganos diana:*

Riñones. Sistema nervioso central. Pulmones. Sistema gastrointestinal.

12.- Informaciones ecológicas

Información no disponible.

13.- Consideraciones relativas a la eliminación*Producto:*

Disolver o mezclar con un solvente combustible adecuado e incinerar en instalaciones apropiadas.

En la Unión Europea no están regulados, por el momento, los criterios homogéneos para la eliminación de residuos químicos. Aquellos productos químicos, que resultan como residuos del uso cotidiano de los mismos, tienen en general, el carácter de residuos especiales. Su eliminación en los países comunitarios se encuentra regulada por leyes y disposiciones locales.

Le rogamos contacte con aquella entidad adecuada en cada caso (Administración Pública, o bien Empresa especializada en la eliminación de residuos), para informarse sobre su caso particular.

Ficha de Datos de Seguridad ACOFARMA**Denominación:** Eugenol*Envases:*

Su eliminación debe realizarse de acuerdo con las disposiciones oficiales. Para los embalajes contaminados deben adoptarse las mismas medidas que para el producto contaminante. Los embalajes no contaminados se tratará n como residuos domésticos o como material reciclable.

14.- Información relativa al transporte

Contactar con ACOFARMA S.C.L. para información relativa al transporte.

15.- Información Reglamentaria

La hoja técnica de seguridad cumple con los requisitos de la Reglamento (CE) No. 1907/2006.

16.- Otras informaciones**Texto de códigos H y frases R mencionadas en la sección 2***Razón de revisión:*

Revisión general. Revisión de toxicidad.

Fecha de edición 1^a : 09-05-00

Fecha de edición 2^a (revisión 1): 12-05-03

Fecha de edición 2^a (revisión 2): 13-05-09

Los datos suministrados en esta ficha de seguridad se basan en nuestro actual conocimiento. Describen tan sólo las medidas de seguridad en el manejo de este producto y no representan una garantía a sobre las propiedades descritas del mismo.

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006

Versión 5.0 Fecha de revisión 03.10.2012

Fecha de impresión 22.04.2015

GENERIC EU MSDS - NO COUNTRY SPECIFIC DATA - NO OEL DATA

1. IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA O LA MEZCLA Y DE LA SOCIEDAD O LA EMPRESA

1.1 Identificadores del producto

Nombre del producto : 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic acid

Referencia : 257303

Marca : Aldrich

No. CAS : 1703-58-8

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Fabricación de sustancias

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía : Sigma-Aldrich de Argentina S.R.L.
Estomba 835/837
1427 BUENOS AIRES
ARGENTINA

Teléfono : +54 +54 11 4556 1472

Fax : +54 +54 11 4552 1698

1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de Urgencia : (56 2) 2777 1994

2. IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS

2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla

Clasificación de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]

Toxicidad aguda, Oral (Categoría 4)

Irritación ocular (Categoría 2)

Clasificación de acuerdo con las Directivas de la UE 67/548/CEE ó 1999/45/CE

Nocivo por ingestión. Irrita los ojos.

2.2 Elementos de la etiqueta

Etiquetado de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]

Pictograma



Palabra de advertencia : Atención

Indicación(es) de peligro

H302

Nocivo en caso de ingestión.

H319

Provoca irritación ocular grave.

Declaración(es) de prudencia

P305 + P351 + P338

EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Proseguir con el lavado.

Declaración Suplementaria del Peligro : ninguno(a)

De acuerdo con la Directiva Europea 67/548/CEE, y sus enmiendas.

Símbolo(s) de peligrosidad



Frase(s) - R

R22

Nocivo por ingestión.

R36

Irrita los ojos.

Frase(s) - S

S26

En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico.

2.3 Otros Peligros - ninguno(a)

3. COMPOSICIÓN/INFORMACIÓN SOBRE LOS COMPONENTES

3.1 Sustancias

Formula : C₈H₁₀O₈

Peso molecular : 234,16 g/mol

Componente	Concentración
Butane-1,2,3,4-tetracarboxylic acid	
No. CAS	1703-58-8
No. CE	216-938-0

4. PRIMEROS AUXILIOS

4.1 Descripción de los primeros auxilios

Recomendaciones generales

Consultar a un médico. Mostrar esta ficha de seguridad al doctor que esté de servicio.

Si es inhalado

Si aspiró, mueva la persona al aire fresco. Si ha parado de respirar, hacer la respiración artificial. Consultar a un médico.

En caso de contacto con la piel

Eliminar lavando con jabón y mucha agua. Consultar a un médico.

En caso de contacto con los ojos

Lávese a fondo con agua abundante durante 15 minutos por lo menos y consulte al médico.

Si es tragado

Nunca debe administrarse nada por la boca a una persona inconsciente. Enjuague la boca con agua. Consultar a un médico.

4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados

Según nuestras informaciones, creemos que no se han investigado adecuadamente las propiedades químicas, físicas y toxicológicas.

4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente

sin datos disponibles

5. MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS

5.1 Medios de extinción

Medios de extinción apropiados

Usar agua pulverizada, espuma resistente al alcohol, polvo seco o dióxido de carbono.

5.2 Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla

Óxidos de carbono

5.3 Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios

Si es necesario, usar equipo de respiración autónomo para la lucha contra el fuego.

- 5.4 **Otros datos**
sin datos disponibles

6. MEDIDAS EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL

- 6.1 **Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia**
Utilícese equipo de protección individual. Evite la formación de polvo. Evitar respirar los vapores, la neblina o el gas. Asegúrese una ventilación apropiada. Evitar respirar el polvo.
- 6.2 **Precauciones relativas al medio ambiente**
No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado.
- 6.3 **Métodos y material de contención y de limpieza**
Recoger y preparar la eliminación sin originar polvo. Limpiar y traspalar. Guardar en contenedores apropiados y cerrados para su eliminación.
- 6.4 **Referencia a otras secciones**
Para eliminación de desechos ver sección 13.

7. MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

- 7.1 **Precauciones para una manipulación segura**
Evítese el contacto con los ojos y la piel. Evítese la formación de polvo y aerosoles.
Debe disponer de extracción adecuada en aquellos lugares en los que se forma polvo. Disposiciones normales de protección preventivas de incendio.
- 7.2 **Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades**
Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado.
- 7.3 **Usos específicos finales**
sin datos disponibles

8. CONTROLES DE EXPOSICIÓN/ PROTECCIÓN INDIVIDUAL

8.1 Parámetros de control

Componentes con valores límite ambientales de exposición profesional.

8.2 Controles de la exposición

Controles técnicos apropiados

Manipular con las precauciones de higiene industrial adecuadas, y respetar las prácticas de seguridad. Lávense las manos antes de los descansos y después de terminar la jornada laboral.

Protección personal

Protección de los ojos/ la cara

Gafas de seguridad con protecciones laterales conformes con la EN166 Use equipo de protección para los ojos probado y aprobado según las normas gubernamentales correspondientes, tales como NIOSH (EE.UU.) o EN 166 (UE).

Protección de la piel

Manipular con guantes. Los guantes deben ser controlados antes de la utilización. Utilice la técnica correcta de quitarse los guantes (sin tocar la superficie exterior del guante) para evitar el contacto de la piel con este producto. Deseche los guantes contaminados después de su uso, de conformidad con las leyes aplicables y buenas prácticas de laboratorio. Lavar y secar las manos.

Los guantes de protección seleccionados deben de cumplir con las especificaciones de la Directiva de la UE 89/686/CEE y de la norma EN 374 derivado de ello.

Protección Corporal

Traje de protección completo contra productos químicos, El tipo de equipamiento de protección debe ser elegido según la concentración y la cantidad de sustancia peligrosa al lugar específico de trabajo.

Protección respiratoria

Para exposiciones molestas use respirador de partículas tipo P95 (EE.UU.) o tipo P1 (UE EN 143). Para un nivel de protección mayor use cartuchos de respirador tipo OV/AG/P99 (EE.UU.) o

9. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas

a) Aspecto	Forma: cristalino Color: beige
b) Olor	sin datos disponibles
c) Umbral olfativo	sin datos disponibles
d) pH	sin datos disponibles
e) Punto de fusión/ punto de congelación	Punto/intervalo de fusión: 195 - 197 °C - dec.
f) Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición	sin datos disponibles
g) Punto de inflamación	sin datos disponibles
h) Tasa de evaporación	sin datos disponibles
i) Inflamabilidad (sólido, gas)	sin datos disponibles
j) Inflamabilidad superior/inferior o límites explosivos	sin datos disponibles
k) Presión de vapor	sin datos disponibles
l) Densidad de vapor	sin datos disponibles
m) Densidad relativa	sin datos disponibles
n) Solubilidad en agua	sin datos disponibles
o) Coeficiente de reparto n-octanol/agua	sin datos disponibles
p) Temperatura de auto-inflamación	sin datos disponibles
q) Temperatura de descomposición	sin datos disponibles
r) Viscosidad	sin datos disponibles
s) Propiedades explosivas	sin datos disponibles
t) Propiedades comburentes	sin datos disponibles

9.2 Otra información de seguridad

sin datos disponibles

10. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

10.1 Reactividad

sin datos disponibles

10.2 Estabilidad química

sin datos disponibles

10.3 Posibilidad de reacciones peligrosas

sin datos disponibles

10.4 Condiciones que deben evitarse

sin datos disponibles

10.5 Materiales incompatibles

Oxidantes

10.6 Productos de descomposición peligrosos

Otros productos de descomposición peligrosos - sin datos disponibles

11. INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA

11.1 Información sobre los efectos toxicológicos

Toxicidad aguda

DL50 Oral - rata - 1.720 mg/kg

Corrosión o irritación cutáneas

Lesiones o irritación ocular graves

sin datos disponibles

Sensibilización respiratoria o cutánea

sin datos disponibles

Mutagenicidad en células germinales

sin datos disponibles

Carcinogenicidad

IARC: No se identifica ningún componente de este producto, que presente niveles mayores que o igual a 0,1% como agente carcinógeno humano probable, posible o confirmado por la (IARC) Agencia Internacional de Investigaciones sobre Carcinógenos.

Toxicidad para la reproducción

sin datos disponibles

Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única

sin datos disponibles

Toxicidad específica en determinados órganos - exposiciones repetidas

sin datos disponibles

Peligro de aspiración

sin datos disponibles

Efectos potenciales sobre la salud

Inhalación

Puede ser nocivo si se inhala. Puede provocar una irritación en el tracto respiratorio.

Ingestión

Nocivo por ingestión.

Piel

Puede ser nocivo si es absorbido por la piel. Puede provocar una irritación de la piel.

Ojos

Provoca irritación ocular grave.

Signos y Síntomas de la Exposición

Según nuestras informaciones, creemos que no se han investigado adecuadamente las propiedades químicas, físicas y toxicológicas.

Información Adicional

RTECS: EK6100000

12. INFORMACIÓN ECOLÓGICA

12.1 Toxicidad

sin datos disponibles

12.2 Persistencia y degradabilidad

sin datos disponibles

12.3 Potencial de bioacumulación

sin datos disponibles

12.4 Movilidad en el suelo

sin datos disponibles

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006

Versión 5.0 Fecha de revisión 14.09.2012

Fecha de impresión 22.04.2015

GENERIC EU MSDS - NO COUNTRY SPECIFIC DATA - NO OEL DATA

1. IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA O LA MEZCLA Y DE LA SOCIEDAD O LA EMPRESA

1.1 Identificadores del producto

Nombre del producto : Hipofosfito de sodio monohidrato

Referencia : S5012

Marca : Aldrich

No. CAS : 10039-56-2

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Fabricación de sustancias

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía : Sigma-Aldrich de Argentina S.R.L.
Estomba 835/837
1427 BUENOS AIRES
ARGENTINA

Teléfono : +54 +54 11 4556 1472

Fax : +54 +54 11 4552 1698

1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de Urgencia : (56 2) 2777 1994

2. IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS

2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla

No es una sustancia o mezcla peligrosa de acuerdo con el Reglamento (CE) No. 1272/2008.
Esta sustancia no esta clasificada como peligrosa según la Directiva 67/548/CEE.

2.2 Elementos de la etiqueta

El producto no necesita ser etiquetado de acuerdo con las directivas de la Comunidad Europea ó las respectivas leyes nacionales.

2.3 Otros Peligros - ninguno(a)

3. COMPOSICIÓN/INFORMACIÓN SOBRE LOS COMPONENTES

3.1 Sustancias

Formula : $H_2NaO_2P \cdot H_2O$

Peso molecular : 105,99 g/mol

4. PRIMEROS AUXILIOS

4.1 Descripción de los primeros auxilios

Si es inhalado

Si aspiró, mueva la persona al aire fresco. Si ha parado de respirar, hacer la respiración artificial.

En caso de contacto con la piel

Eliminar lavando con jabón y mucha agua.

En caso de contacto con los ojos

Lavarse abundantemente los ojos con agua como medida de precaución.

Si es tragado

Nunca debe administrarse nada por la boca a una persona inconsciente. Enjuague la boca con agua.

4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados

Según nuestras informaciones, creemos que no se han investigado adecuadamente las propiedades químicas, físicas y toxicológicas.

4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente

sin datos disponibles

5. MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS

5.1 Medios de extinción

Medios de extinción apropiados

Usar agua pulverizada, espuma resistente al alcohol, polvo seco o dióxido de carbono.

5.2 Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla

Oxidos de fósforo, Oxidos de sodio

5.3 Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios

Si es necesario, usar equipo de respiración autónomo para la lucha contra el fuego.

5.4 Otros datos

sin datos disponibles

6. MEDIDAS EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL

6.1 Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia

Evite la formación de polvo. Evitar respirar los vapores, la neblina o el gas.

6.2 Precauciones relativas al medio ambiente

No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado.

6.3 Métodos y material de contención y de limpieza

Limpiar y traspalar. Guardar en contenedores apropiados y cerrados para su eliminación.

6.4 Referencia a otras secciones

Para eliminación de desechos ver sección 13.

7. MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

7.1 Precauciones para una manipulación segura

Debe disponer de extracción adecuada en aquellos lugares en los que se forma polvo. Disposiciones normales de protección preventivas de incendio.

7.2 Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades

Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado.

higroscópico

7.3 Usos específicos finales

sin datos disponibles

8. CONTROLES DE EXPOSICIÓN/ PROTECCIÓN INDIVIDUAL

8.1 Parámetros de control

Componentes con valores límite ambientales de exposición profesional.

8.2 Controles de la exposición

Controles técnicos apropiados

Procedimiento general de higiene industrial.

Protección personal

Protección de los ojos/ la cara

Use equipo de protección para los ojos probado y aprobado según las normas gubernamentales correspondientes, tales como NIOSH (EE.UU.) o EN 166 (UE).

Protección de la piel

Manipular con guantes. Los guantes deben ser controlados antes de la utilización. Utilice la técnica correcta de quitarse los guantes (sin tocar la superficie exterior del guante) para evitar el contacto de la piel con este producto. Deseche los guantes contaminados después de su uso, de conformidad con las leyes aplicables y buenas prácticas de laboratorio. Lavar y secar las manos.

Los guantes de protección seleccionados deben de cumplir con las especificaciones de la Directiva de la UE 89/686/CEE y de la norma EN 374 derivado de ello.

Protección de inmersión

Material: Caucho nitrilo

espesura minima de capa: 0,11 mm

Tiempo de perforación: > 480 min

Material probado: Dermatril® (Aldrich Z677272, Talla M)

Protección contra salpicaduras

Material: Caucho nitrilo

espesura minima de capa: 0,11 mm

Tiempo de perforación: > 30 min

Material probado: Dermatril® (Aldrich Z677272, Talla M)

origen de datos: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Teléfono +49 (0)6659 873000, e-mail

sales@kcl.de, Método de prueba: EN374

Si es utilizado en solución, o mezclado con otras sustancias, y bajo condiciones diferentes de la EN 374, ponerse en contacto con el proveedor de los guantes aprobados CE. Esta recomendación tiene carácter meramente consultivo y debe ser evaluado por un Higienista Industrial familiarizado con la situación específica de uso previsto por nuestros clientes. No debe interpretarse como una aprobación de oferta para cualquier escenario de uso específico.

Protección Corporal

Elegir la protección para el cuerpo según sus características, la concentración y la cantidad de sustancias peligrosas, y el lugar específico de trabajo., El tipo de equipamiento de protección debe ser elegido según la concentración y la cantidad de sustancia peligrosa al lugar específico de trabajo.

Protección respiratoria

Proteccion respiratoria no requerida. Donde la protección sea deseada Usar respiradores y componenetes testados y aprobados bajo los standards gubernamentales apropiados como NIOSH (EEUU) o CEN (UE)

9. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas

a) Aspecto	Forma: cristalino Color: blanco
b) Olor	sin datos disponibles
c) Umbral olfativo	sin datos disponibles
d) pH	6,0 - 8,0 a 50 g/l a 25 °C
e) Punto de fusión/ punto de congelación	sin datos disponibles
f) Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición	sin datos disponibles
g) Punto de inflamación	no aplicable
h) Tasa de evaporación	sin datos disponibles

i)	Inflamabilidad (sólido, gas)	sin datos disponibles
j)	Inflamabilidad superior/inferior o límites explosivos	sin datos disponibles
k)	Presión de vapor	sin datos disponibles
l)	Densidad de vapor	sin datos disponibles
m)	Densidad relativa	sin datos disponibles
n)	Solubilidad en agua	sin datos disponibles
o)	Coefficiente de reparto n-octanol/agua	sin datos disponibles
p)	Temperatura de auto-inflamación	sin datos disponibles
q)	Temperatura de descomposición	sin datos disponibles
r)	Viscosidad	sin datos disponibles
s)	Propiedades explosivas	sin datos disponibles
t)	Propiedades comburentes	sin datos disponibles

9.2 Otra información de seguridad

Densidad aparente	1,05 g/l
-------------------	----------

10. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

10.1 Reactividad

sin datos disponibles

10.2 Estabilidad química

sin datos disponibles

10.3 Posibilidad de reacciones peligrosas

sin datos disponibles

10.4 Condiciones que deben evitarse

Evitar la humedad.

10.5 Materiales incompatibles

Agentes oxidantes fuertes

10.6 Productos de descomposición peligrosos

Otros productos de descomposición peligrosos - sin datos disponibles

11. INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA

11.1 Información sobre los efectos toxicológicos

Toxicidad aguda

DL50 Oral - rata - 7.640 mg/kg

Corrosión o irritación cutáneas

sin datos disponibles

Lesiones o irritación ocular graves

sin datos disponibles

Sensibilización respiratoria o cutánea

sin datos disponibles

Mutagenicidad en células germinales

sin datos disponibles

Carcinogenicidad

IARC: No se identifica ningún componente de este producto, que presente niveles mayores que o igual a 0,1% como agente carcinógeno humano probable, posible o confirmado por la (IARC) Agencia Internacional de Investigaciones sobre Carcinógenos.

Toxicidad para la reproducción

sin datos disponibles

Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única

sin datos disponibles

Toxicidad específica en determinados órganos - exposiciones repetidas

sin datos disponibles

Peligro de aspiración

sin datos disponibles

Efectos potenciales sobre la salud

Inhalación	Puede ser nocivo si se inhala. Puede provocar una irritación en el tracto respiratorio.
Ingestión	Puede ser nocivo si es tragado.
Piel	Puede ser nocivo si es absorbido por la piel. Puede provocar una irritación de la piel.
Ojos	Puede provocar una irritación en los ojos.

Signos y Síntomas de la Exposición

Según nuestras informaciones, creemos que no se han investigado adecuadamente las propiedades químicas, físicas y toxicológicas.

Información Adicional

RTECS: SZ5640000

12. INFORMACIÓN ECOLÓGICA

12.1 Toxicidad

sin datos disponibles

12.2 Persistencia y degradabilidad

sin datos disponibles

12.3 Potencial de bioacumulación

sin datos disponibles

12.4 Movilidad en el suelo

sin datos disponibles

12.5 Resultados de la valoración PBT y mPmB

sin datos disponibles

12.6 Otros efectos adversos

sin datos disponibles

13. CONSIDERACIONES RELATIVAS A LA ELIMINACIÓN

13.1 Métodos para el tratamiento de residuos

Producto

Ofertar el sobrante y las soluciones no-aprovechables a una compañía de vertidos acreditada.

Envases contaminados

Eliminar como producto no usado.

14. INFORMACIÓN RELATIVA AL TRANSPORTE

14.1 Número ONU

ADR/RID: -

IMDG: -

IATA: -

14.2 Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas

ADR/RID: Mercancía no peligrosa

IMDG: Mercancía no peligrosa

IATA: Mercancía no peligrosa

14.3 Clase(s) de peligro para el transporte

ADR/RID: -

IMDG: -

IATA: -

14.4 Grupo embalaje

ADR/RID: -

IMDG: -

IATA: -

14.5 Peligros para el medio ambiente

ADR/RID: no

IMDG Contaminante marino: no

IATA: no

14.6 Precauciones particulares para los usuarios

sin datos disponibles

15. INFORMACIÓN REGLAMENTARIA

La hoja técnica de seguridad cumple con los requisitos de la Reglamento (CE) No. 1907/2006.

15.1 Reglamentación y legislación en materia de seguridad, salud y medio ambiente específicas para la sustancia o la mezcla

sin datos disponibles

15.2 Evaluación de la seguridad química

sin datos disponibles

16. OTRA INFORMACIÓN

Otros datos

Copyright 2012 Sigma-Aldrich Co. LLC. Se autoriza la reproducción en número ilimitado de copias para uso exclusivamente interno.

La información indicada arriba se considera correcta pero no pretende ser exhaustiva y deberá utilizarse únicamente como orientación. La información contenida en este documento esta basada en el presente estado de nuestro conocimiento y es aplicable a las precauciones de seguridad apropiadas para el producto. No representa ninguna garantía de las propiedades del producto. La Corporación Sigma-Aldrich y sus Compañías Afiliadas, no responderán por ningún daño resultante de la manipulación o contacto con el producto indicado arriba. Dirijase a www.sigma-aldrich.com y/o a los términos y condiciones de venta en el reverso de la factura o de la nota de entrega.

ANEXO B

Análisis de Varianza para Resistencia a la tracción

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:T (°C)	20578,7	1	20578,7	9,74	0,0041
B:t (min)	2268,38	1	2268,38	1,07	0,3087
C:%	1,1333E6	1	1,1333E6	536,41	0,0000
AA	2,34001	1	2,34001	0,00	0,9737
AB	25,1431	1	25,1431	0,01	0,9139
AC	593,627	1	593,627	0,28	0,6001
BB	3033,25	1	3033,25	1,44	0,2405
BC	943,902	1	943,902	0,45	0,5092
CC	284291,	1	284291,	134,56	0,0000
Error total	61270,1	29	2112,76		
Total (corr.)	1,75507E6	38			

R-cuadrada = 96,509 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 95,4255 por ciento

Error estándar del est. = 45,9648

Error absoluto medio = 28,6307

Estadístico Durbin-Watson = 2,72478 (P=0,8417)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0,363947

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 96,509% de la variabilidad en Resistencia a la tracción. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 95,4255%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 45,9648. El error medio absoluto (MAE) de 28,6307 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5,0%, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0%.

Análisis de Varianza para Elongación porcentual

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:T (°C)	0,000147	1	0,000147	28,14	0,0000
B:t (min)	0,000064	1	0,000064	12,25	0,0015
C:%	0,000199908	1	0,000199908	38,27	0,0000
AA	0,000008	1	0,000008	1,53	0,2258
AB	8,333333E-8	1	8,333333E-8	0,02	0,9004
AC	0,000028028	1	0,000028028	5,37	0,0278
BB	0,0000071358	1	0,0000071358	1,37	0,2520
BC	0,0000106667	1	0,0000106667	2,04	0,1637
CC	0,00000200573	1	0,00000200573	0,38	0,5403
Error total	0,0001515	29	0,00000522414		
Total (corr.)	0,00064159	38			

R-cuadrada = 76,3868 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 69,0585 por ciento

Error estándar del est. = 0,00228564

Error absoluto medio = 0,00149573

Estadístico Durbin-Watson = 2,21645 (P=0,2248)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0,109415

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 76,3868% de la variabilidad en Elongación porcentual. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 69,0585%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,00228564. El error medio absoluto (MAE) de 0,00149573 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5,0%, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0%.

Análisis de Varianza para Modulo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:T (°C)	1,32642E7	1	1,32642E7	6,59	0,0157
B:t (min)	5,58117E6	1	5,58117E6	2,77	0,1066
C:%	3,60156E9	1	3,60156E9	1790,05	0,0000
AA	5,1334E6	1	5,1334E6	2,55	0,1210
AB	4,73307E7	1	4,73307E7	23,52	0,0000
AC	3,67863E7	1	3,67863E7	18,28	0,0002
BB	1,47723E7	1	1,47723E7	7,34	0,0112
BC	9,78469E6	1	9,78469E6	4,86	0,0355
CC	1,11794E9	1	1,11794E9	555,64	0,0000
Error total	5,83478E7	29	2,01199E6		
Total (corr.)	5,71583E9	38			

R-cuadrada = 98,9792 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 98,6624 por ciento

Error estándar del est. = 1418,45

Error absoluto medio = 986,723

Estadístico Durbin-Watson = 1,83066 (P=0,0206)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0,0776275

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 98,9792% de la variabilidad en Modulo. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 98,6624%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 1418,45. El error medio absoluto (MAE) de 986,723 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Debido a que el valor-P es menor que 5,0%, hay una indicación de posible correlación serial al nivel de significancia del 5,0%. Grafique los residuos versus el orden de fila para ver si hay algún patrón que pueda detectarse.