

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales

Doctorado en Ciencias de la Ingeniería

Tesis Doctoral



DESARROLLO DE PAPELES BIOACTIVOS POR INJERTO DE MOLÉCULAS ESPECÍFICAS EN CELULOSA

Autora: Ing. Florencia Muratore

Directora: Dra. Raquel Martini

Diciembre de 2019

DESARROLLO DE PAPELES BIOACTIVOS POR INJERTO DE MOLÉCULAS ESPECÍFICAS EN CELULOSA

por

Ing. Florencia Muratore

Dra. Raquel Martini

Directora

Comisión Asesora de Tesis:

Dra. Raquel Martini

Dra. Silvia Barbosa (Codirectora)

Dra. Laura Rovetto

Esta Tesis fue enviada a la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba para cumplimentar los requerimientos de obtención del grado académico de Doctora en Ciencias de la Ingeniería.

Córdoba, Argentina

Diciembre, 2019



ACTA DE EXAMEN

Libro: 00001 Acta: 00082 Hoja 01/01
LLAMADO: Llamado 1 06/12/2019
CATEDRA - MESA: 06-12-19 Muratone

(P10-DI002) TESIS DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

NÚMERO	APELLIDO Y NOMBRE	DOCUMENTO	INGR.	COND.	NOTA	FIRMA
32614375	MURATORE, Florencia	DNI 32614375	2015		Aprobado	

NEPOTE, VALERIA - PINTO, FEDERICO - RIBOTTA, PABLO -

Observaciones:

Dra. Graciela Corral Briones
Directora Alternativa
Doctorado en Ciencias
de la Ingeniería
F.C.E.F. y N. - U.N.C.

María A. Bertuzzi

Córdoba, ___/___/___-

Certifico que la/s firma/s que ha/n sido puesta/s en la presente Acta pertenece/n a: _____

1 0 1 0 1
Inscriptos Ausentes Examinados Reprobados Aprobados

DEDICATORIA

*A Francesca que,
con tan poco tiempo de vida,
me enseñó muchísimo sobre el amor.*

AGRADECIMIENTOS

Muchos dicen que escribir los agradecimientos es lo más fácil de la tesis, para mi sin duda es lo más difícil, no porque no tenga a quien agradecer si no porque no creo poder expresar en algunas palabras lo agradecida que estoy con quienes me ayudaron a transitar estos últimos 5 años.

En primer lugar, quiero agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por brindarme el financiamiento y lo necesario para permitir el desarrollo de esta tesis. A el Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos y Química Aplicada que me abrió sus puertas y me brindó las herramientas necesarias para que pueda realizar mi doctorado. A la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales por darme el espacio para que pueda desarrollar este trabajo y a el Instituto Superior de Investigación, Desarrollo y Servicios en Alimentos por permitirme hacer uso de sus equipos. Y principalmente al Estado por brindarme, a lo largo de toda mi vida, y seguir brindando a la sociedad Educación Pública, Gratuita y de Calidad.

A mis directoras, Silvia y Raquel. A Silvia porque a pesar de trabajar a la distancia siempre se hizo presente, brindando sus conocimientos y gran energía para que el trabajo saliera bien. Porque hizo todo lo posible para generar momentos de encuentro para trabajar y conocernos más. Y me acompañó todo el tiempo a pesar de las circunstancias. A Raquel, porque es una excelente profesional y mejor persona aún. Por ser mi guía, dándome libertad, pero siempre atenta y comprometida. Sin dudas soy una persona muy afortunada por haber llegado a ella, teniendo la mejor directora que se pueda tener y mejor todavía, ganando una gran amiga. Gracias Reich por ser un gran ejemplo, aunque con tu humildad no lo creas.

A mis compañeros de oficina y sobre todo amigos, Nico y Lau, porque nos entendimos desde el primer día, por lo mates, las charlas, los viajes, y por ayudarme y estar siempre que los necesité. A Jime por hacerme reír y por ver siempre el vaso medio lleno.

A mis compañeros del IDTQ que hacen que el lugar de trabajo sea un lindo sitio al que te dan ganas de ir todos los días. Por los cafecitos, las jornadas de limpieza en la PP, y las ganas de mejorar el lugar que transitamos. Por compartir su sueño del IDTQ con quienes llegamos más tarde e intentamos ayudar a que se cumpla o simplemente a que no deje de soñarse.

A Mati, Nati y Mati que nos encontramos en el mismo momento y a pesar de ser tan distintos supimos querernos con nuestras diferencias y acompañarnos en estos años.

A los ayudantes de investigación y tesistas que no solo me ayudan con el trabajo, sino que también lo hacen más alegre y llevadero.

A mis amigas y amigos de siempre, que están presentes en cada paso de mi vida, y disfrutan mis logros, comparten mis alegrías y lloran mis tristezas, gracias por ser parte mi vida.

A la familia de Fede por adoptarme como parte de la suya y estar siempre.

Quiero especialmente agradecer a mi compañero de vida, Fede, por aceptarme tal cual soy, por compartir sueños, por amarme y respetarme. Gracias por elegir estar a mi lado.

A mi familia, mis padres que me ayudan y apoyan en todas las decisiones que tomo y están presentes en todos los momentos de mi vida, y a mi hermano que es muy duro, pero me quiere en secreto y que junto con Mari me hicieron muy feliz trayendo a este mundo a Francesca. Gracias por amarme y sostenerme siempre.

RESUMEN

En la presente tesis se presenta el desarrollo de papeles bioactivos con potencial aplicación en el envasado activo de alimentos. Para tal fin, se propuso el injerto de eugenol, un compuesto de origen natural con propiedades antimicrobiana, antioxidante y repelente de insectos, en celulosa, utilizando ácido policarboxílico como agente ligante. Con el objetivo de evaluar la escalabilidad del proceso propuesto, se estudiaron distintas tecnologías de curado, tales como calentamiento por convección, infrarrojo, microondas y conducción. En todos los casos, se analizaron la influencia de las variables operativas sobre el avance de la reacción y propiedades finales del papel preparado, utilizando un diseño de experimentos Doehlert para elegir las experiencias a realizar, y analizando los resultados mediante metodología de superficie de respuesta y análisis estadístico ANOVA. Se pudo comprobar que la reacción de injerto de eugenol en papel comercial se produjo con éxito en todas las tecnologías estudiadas. Asimismo, se encontraron las condiciones óptimas de reacción para cada una de las tecnologías, para lo cual se buscó un compromiso entre el avance de la reacción y las propiedades finales del material (mecánicas y color). A partir de estas condiciones, se prepararon papeles y se realizó una caracterización más específica para su aplicación como envase de alimentos comparando los papeles modificados con el papel virgen. Se analizaron las propiedades mecánicas por ensayo de tracción, rasgado y punzonado y se midió la absorción de agua y la capacidad de degradación. Por otro lado, las propiedades bioactivas analizadas fueron la actividad antioxidante, antimicrobiana, repelente e insecticida de gorgojos (*T. castaneum* y *R. dominica*). Una vez probado que el papel modificado presenta buenas características físicas y bioactivas para su posible aplicación en el envasado de alimentos, se realizaron prototipos de envasado para harina, como alimento representativo de alimentos derivados de cereales, susceptibles al ataque de plagas. En este estudio se analizó la migración de reactivos, propiedades organolépticas y conservación del alimento, arrojando resultados promisorios para la industria de envases de alimentos. Finalmente, se realizó una comparación de las tecnologías de curado ensayadas, analizando diferentes aspectos como avance de reacción, propiedades finales, apariencia, tiempo de reacción, consumo de energía, entre otros, como así también disponibilidad y uso de estas tecnologías a escala industrial, seleccionando la tecnología de conducción como la más adecuada para una propuesta de escalado industrial.

ABSTRACT

In this work, the development of bioactive papers with potential application in active food packaging is presented. The proposing route to achieve this goal involves eugenol grafting onto cellulose using polycarboxylic acid as linking agent. Eugenol is a natural compound with antimicrobial, antioxidant and insect repellent properties. In order to evaluate the process scalability, different curing technologies were evaluated, such as convection, infrared, microwave and conduction heating. In all cases, influence of the operational variables on the reaction degree and final properties of modified papers was analyzed. For this purpose, a Doehlert experimental design was used to select the set of experiences and the results were analyzed by response surface methodology and ANOVA test. It was found that eugenol grafting reaction onto commercial paper is successfully in all the technologies. Likewise, the optimal reaction conditions were found for each of the technologies, searching a compromise between the reaction progress and the paper final properties (mechanical and color). Specific properties related to food packaging material were evaluated on papers prepared under optimal conditions. For this purpose, tensile, tearing and puncture mechanical properties, water absorption and degradability were measured. On the other hand, bioactive properties, such as antioxidant, antimicrobial, repellent and insecticidal activity against weevils (*T. castaneum* and *R. dominica*), were analyzed. Once proved the good physical and bioactive properties of modified paper, a prototype for grain-based food products packaging was fabricated, representative of food susceptible to pest attack. In this study, the reagents migration, organoleptic properties and food preservation were analyzed, showing promising results to food packaging industry. Finally, a comparison of the curing technologies was made, analyzing different aspects such as reaction degree, final properties, appearance, reaction time, energy consumption, among others, as well as, the availability and industrial use of these technologies, selecting the conduction technology as the most appropriate for industrial scaling.

RESUMO

Nesta tese, apresenta-se o desenvolvimento de papéis bioativos com potencial aplicação na embalagem ativa de alimentos. Para esse fim, foi proposto o enxerto de eugenol, um composto de origem natural com propriedades antimicrobianas, antioxidantes e repelente de insetos, em celulose usando ácido carboxílico como agente de ligação. Visando analisar a escalabilidade do processo proposto, foram estudadas distintas tecnologias de cura como convecção, infravermelho, microondas e aquecimento por condução. Em todos os casos, em todos os casos, analisou-se a influência das variáveis operacionais no progresso da reação e nas propriedades finais do papel, usando um esquema de experimentos Doehlert para escolher as experiências a serem realizadas e analisando os resultados usando a metodologia da superfície de resposta e análise estatística ANOVA. Verificou-se que a reação de enxertia de eugenol em papel comercial foi bem-sucedida em todas as tecnologias estudadas. Da mesma forma, foram encontradas as condições ideais de reação para cada uma das tecnologias, para o qual se procurou um compromisso entre o progresso da reação e as propriedades finais do material (mecânicas e cor). A partir dessas condições, os papéis foram preparados e uma caracterização mais específica foi feita para se aplicar como recipiente de alimento comparando os papéis modificados com o papel virgem. As propriedades mecânicas foram analisadas por ensaios de tração, rasgado e punçoamento, e foram medidas a absorção e a capacidade de degradação da água. Por outro lado, as propriedades bioativas analisadas foram a atividade antioxidante, antimicrobiana, repelente e inseticida dos gorgulhos (*T. castaneum* e *R. dominica*). Uma vez comprovado que o papel modificado apresenta boas características físicas e bioativas para sua possível aplicação em embalagens de alimentos, foram feitos protótipos para embalagens de farinha, como alimento representativo de alimentos derivados de cereais, suscetíveis ao ataque de pragas. Neste estudo, analisou-se a migração de reagentes, propriedades organolépticas e preservação de alimentos, mostrando resultados promissores para a indústria de embalagens de alimentos. Por fim, foi realizada uma comparação das tecnologias de cura testadas, analisando diferentes aspectos como o progresso da reação, propriedades finais, aparência, tempo de reação, consumo de energia, entre outros, além da disponibilidade e uso dessas tecnologias em escala industrial, selecionando a tecnologia de condução como a mais adequada para uma proposta de escala industrial.

ÍNDICE

DEDICATORIA.....	vii
AGRADECIMIENTOS.....	ix
RESUMEN.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
RESUMO.....	xv
ÍNDICE.....	xvii
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Importancia de los envases en la conservación de alimentos.....	3
1.2. Envases en la industria de alimentos.....	4
1.2.1. Envases a base de papel	4
1.2.2. Envases activos.....	5
1.3. El papel: Propiedades y aplicaciones.....	9
1.2.4. Reactividad y funcionalización de la celulosa.....	11
1.4. Compuesto bioactivo: Eugenol.....	15
1.5. Objetivos.....	16
1.5.1. Objetivo General.....	16
1.5.2. Objetivos específicos.....	16
1.6. Organización de la Tesis.....	17
1.7. Bibliografía.....	18
CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA. TRABAJO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE DATOS.....	27
2.1. Materiales.....	29
2.2. Metodología general para la preparación de las muestras.....	33
2.3. Diseño de experimentos y análisis estadístico de datos.....	35
2.4. Diseño de experimentos de curado y descripción del método.....	38
2.4.1. Convección.....	38
2.4.2. Microondas	39

Desarrollo de papeles bioactivos por injerto de moléculas específicas en celulosa

2.4.3. Infrarrojo (IR)	39
2.4.4. Conducción.....	40
2.5. Caracterización.....	41
2.5.1. Ocurrencia y avance de reacción.....	42
2.5.1.1. Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR).....	42
2.5.1.2. Espectrofotometría UV-Vis de sólidos.....	42
2.5.2. Color.....	42
2.5.3. Propiedades mecánicas.....	43
2.5.3.1. Tracción.....	43
2.5.2.2. Punzonado.....	43
2.5.2.3. Rasgado.....	43
2.5.4. Microscopía electrónica.....	44
2.5.5. Absorción de agua.....	44
2.5.6. Biodegradabilidad.....	45
2.5.7. Bioactividad.....	45
2.5.7.1. Actividad antioxidante.....	45
2.5.7.2. Repelencia y actividad insecticida.....	46
2.5.7.3. Actividad antimicrobiana.....	46
2.5.8. Análisis del desempeño bioactivo en prototipos de envases.....	47
2.5.8.1. Actividad insecticida.....	48
2.5.8.2. Migración de reactivos.....	48
2.5.8.3. Características organolépticas.....	48
2.6. Bibliografía.....	49
CAPÍTULO 3: MODIFICACIÓN POR CONVECCIÓN. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	51
3.1. Ocurrencia y avance de reacción.....	53
3.2. Influencia de la reacción en las propiedades finales.....	59
3.2.1 Diferencia de color.....	59
3.2.2. Propiedades mecánicas.....	62
3.3. Optimización de las condiciones de reacción.....	68
3.4. Sumario – Conclusiones parciales.....	69
3.5. Bibliografía.....	70

CAPÍTULO 4: MODIFICACIÓN POR MICROONDAS. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	71
4.1. Ocurrencia y avance de reacción.....	73
4.2. Estudio de la influencia de los parámetros operativos en las propiedades finales del papel	79
4.2.1 Diferencia de color.....	79
4.3. Optimización de las condiciones de reacción.....	81
4.4. Sumario – Conclusiones Parciales.....	82
4.5. Bibliografía.....	82
CAPÍTULO 5: MODIFICACIÓN POR INFRARROJO. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	83
5.1. Ocurrencia y avance de reacción	85
5.2. Estudio de la influencia de los parámetros operativos en las propiedades finales del papel	89
5.2.1 Diferencia de color.....	89
5.2.2. Propiedades mecánicas.....	92
5.3. Optimización de las condiciones de reacción.....	98
5.4. Sumario – Conclusiones Parciales.....	99
5.5. Bibliografía.....	99
CAPÍTULO 6: MODIFICACIÓN POR CONDUCCIÓN. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	101
6.1. Ocurrencia y avance de reacción.....	103
6.2. Estudio de la influencia de los parámetros operativos en las propiedades finales del papel.....	107
6.2.1 Diferencia de color.....	107
6.2.2. Propiedades mecánicas.....	110
6.3. Optimización de las condiciones de reacción.....	115
6.4. Sumario – Conclusiones Parciales.....	116
6.5. Bibliografía.....	117
CAPÍTULO 7: EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS PAPELES MODIFICADOS COMO ENVASE ACTIVO.....	119
7.1. Estudio de las propiedades características de los envases de alimentos.....	121
7.1.1. Propiedades mecánicas a tracción	121
7.1.2. Punzonado.....	124
7.1.3. Rasgado.....	126

Desarrollo de papeles bioactivos por injerto de moléculas específicas en celulosa

7.1.4. Absorción de agua.....	127
7.1.5. Biodegradabilidad.....	128
7.2. Bioactividad.....	130
7.2.1. Actividad antioxidante	131
7.2.2. Repelencia de insectos y actividad insecticida.....	132
7.2.3. Actividad antimicrobiana.....	133
7.3. Prototipos de envases para harinas a partir de papeles modificados: Análisis del desempeño.....	133
7.3.1. Actividad insecticida/insectífuga	134
7.3.2. Migración de reactivos.....	134
7.3.3. Características organolépticas.....	136
7.4. Sumario – Conclusiones Parciales.....	138
7.5. Bibliografía.....	138
CAPÍTULO 8: SELECCIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE MODIFICACIÓN.....	143
8.1. Análisis comparativo de las tecnologías de curado estudiadas.....	145
8.2. Selección de método de curado para ser escalado.....	150
8.3. Bibliografía.....	153
CAPÍTULO 9: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	155
9.1. Conclusiones.....	157
9.2. Trabajos Futuros.....	160
ANEXO A.....	161
ANEXO B.....	169

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Importancia de los envases en la conservación de alimentos

Alrededor de un tercio de los alimentos que se producen, se pierde o desperdicia en todo el mundo, lo que equivale a aproximadamente 1300 millones de toneladas al año (Kumar & Kalita, 2017; Manalili & Dorado, 2014). Esta pérdida se produce a lo largo de toda la cadena alimentaria, desde la producción agrícola inicial hasta el consumo final en los hogares. En los países en desarrollo, se intenta hacer el mejor uso de los alimentos producidos, sin embargo, se pierde una cantidad significativa de productos en las operaciones posteriores a la cosecha debido a la falta de conocimiento, tecnología inadecuada y/o infraestructura de almacenamiento deficiente (Kumar & Kalita, 2017). Se estima que en América Latina las pérdidas y desperdicios llegan en promedio a valores de alrededor de 220 kg/año/persona, la gran mayoría de ellos generados en las etapas que van desde la producción a la venta minorista (Inta, 2013). Por tal motivo, la disminución del deterioro y de las pérdidas de alimentos es uno de los grandes desafíos actuales.

Existen diferentes problemas de conservación durante el almacenaje y transporte de alimentos (Kirwan, 2013). Una de las principales causas es el deterioro por ataque de microorganismos como mohos, levaduras y bacterias, el cual, además de generar pérdidas de alimentos, puede ser nocivo para la salud humana (M. Rooney, 1995; Simson & Straus, 2010). Otro deterioro común, es la oxidación de componentes alimenticios por acción del aire, siendo uno de los más recurrentes la oxidación de lípidos, produciendo sabores típicos de rancidez, compuestos tóxicos y pérdida de calidad nutricional (Granados & Vazquez, 2018). Por último, otra fuente de importantes pérdidas cuantitativas y cualitativas en los alimentos es la infestación por plagas de insectos poscosecha. Éstos pueden atacar materias primas almacenadas, así como productos alimenticios semielaborados y finales, debido a su capacidad de entrar en productos alimenticios envasados durante su distribución y/o almacenamiento (Hou, Fields, & Taylor, 2004). Algunos ejemplos de insectos capaces de penetrar en el envase de productos almacenados son: *Plodia interpunctella* (Hübner), *Sitophilus spp.*, *Tribolium castaneum*, *Lasioderma serricorne* (F.), *Rhyzopertha dominica* (F.), entre otros.

Las pérdidas que se producen en casi todas las etapas de la cadena alimentaria se pueden reducir utilizando un envasado adecuado (Manalili & Dorado, 2014). El envase es una parte fundamental de cualquier proceso gradual a largo plazo de disminución de pérdidas de alimentos, el cual deberá involucrar una combinación de tecnologías y

procesos (Olsmats y Wallteg, 2009). En este sentido, se han centrado esfuerzos en el desarrollo de sistemas de envasado adecuados para extender la vida útil de los alimentos (Murat Ozdemir & Floros, 2004), no solo haciendo frente a la pérdida de alimentos, sino también garantizando su inocuidad y aumentando el comercio mundial de alimentos, un aspecto fundamental para el desarrollo económico de las distintas economías (Manalili & Dorado, 2014).

1.2. Envases en la industria de alimentos

El Código Alimentario Argentino define a los envases alimentarios como aquellos destinados a contener alimentos acondicionados en ellos desde el momento de la elaboración. Tiene la finalidad de protegerlos hasta el momento de su uso por el consumidor de agentes externos y contaminación, así como de la adulteración (CAA, 2008).

Los alimentos representan entre el 75 y el 80 % de la demanda de envases. Respecto a los materiales para envasado, el papel representa el 34 % del mercado total, seguido del plástico rígido (27 %), el metal (15 %), el vidrio (11 %), plásticos flexibles (10 %) y otros materiales (3 %) (Manalili & Dorado, 2014).

1.2.1. Envases a base de papel

Más del 50% del papel y cartón producidos para envases a nivel global se utilizan en la industria alimentaria (Richard. Coles & Kirwan, 2011).

Las categorías principales de alimentos en las que se utilizan envases de papel son (Richard. Coles & Kirwan, 2011):

- productos alimenticios secos: cereales, galletas, pan y productos horneados, té, café, azúcar, harina, secos.
- mezclas de alimentos, etc.
- alimentos congelados, alimentos refrigerados y helados
- alimentos y bebidas líquidos: jugos, leche y productos derivados de la leche
- confitería de chocolate y azúcar
- comidas rápidas
- productos frescos: frutas, verduras, carne y pescado.

Debido a su bajo costo, fácil disponibilidad y gran versatilidad, es probable que el papel conserve su posición de embalaje predominante (Lund & Karel, 2003). Una de las ventajas más importante que posicionan fuertemente al papel en la industria del envasado es que es un material biodegradable, renovable y reciclable (R. Coles, 2013), lo que contribuye a la sostenibilidad a través de la conservación y protección de los alimentos, la reducción de residuos y la satisfacción de los consumidores. Estas características le otorga ciertas ventajas sobre la mayoría de los materiales de embalaje

a base de plástico (Vishtal, Hauptmann, Zelm, Majschak, & Retulainen, 2014). A medida que las preocupaciones ambientales, sociales y económicas continúen creciendo, los envases desempeñarán un papel cada vez más importante en la agenda de sostenibilidad de la industria. Por lo tanto, el desarrollo de envases sostenibles es uno de los principales desafíos que enfrenta la industria del envasado (Nampak Limited, 2010).

El papel y el cartón tienen propiedades de apariencia y rendimiento que les permiten convertirse en una amplia gama de estructuras de embalaje de forma rentable. Son imprimibles, barnizables y pueden laminarse con otros materiales. Tienen propiedades físicas que les permiten convertirse en paquetes flexibles, semirrígidos y rígidos cortando, doblando, formando, enrollando, pegando, etc. (Kirwan, 2013). Sin embargo, también presentan algunas desventajas como la permeabilidad al agua, soluciones acuosas y emulsiones, solventes orgánicos, sustancias grasas, gases como oxígeno, dióxido de carbono y nitrógeno y vapores y aromas volátiles. Por esta razón, el papel se puede asociar mediante recubrimiento o laminación con otros materiales, como materiales plásticos y aluminio, por sus buenas propiedades de barrera y para extender el rendimiento funcional, como la capacidad de sellado térmico, resistencia al calor, resistencia a la grasa (Khwaldia, Arab-Tehrany, & Desobry, 2010). Los papeles también pueden impregnarse con un inhibidor de corrosión de metales en fase de vapor, un inhibidor de moho o recubrirse con un repelente de insectos (Kirwan, 2005).

1.2.2. Envases activos

Tradicionalmente la función principal del paquete de papel es contener un producto y servir como una herramienta de comunicación con los consumidores. Sin embargo, el principal desafío actual para la industria es optimizar el diseño del sistema de envasado con actividades intrínsecas, con el fin de proporcionar protección y preservación del producto, crear el máximo atractivo para el consumidor y también garantizar un producto rentable y con bajo impacto ambiental (M. L. Rooney, 2005). Es importante tener en cuenta que, en la mayoría de los casos, el envase en sí mismo es una mala barrera para la preservación de la calidad del producto y, por lo tanto, se deben investigar algunas estrategias para mejorar sus propiedades protectoras. En este sentido, el envasado activo es un concepto innovador en el campo del envasado de alimentos. Este tipo de envase permite aumentar el período de tiempo en que se pueden consumir los alimentos, mejorando la calidad y seguridad de los alimentos (Dainelli, Gontard, Spyropoulos, Zondervan-van den Beuken, & Tobback, 2008). Según Appendini & Hotchkiss (2002), el envasado activo se puede definir como aquel en el que se han incorporado compuestos en los materiales de envase y/o en el espacio de cabeza del envase para mejorar el rendimiento del sistema de envasado.

El envasado activo es una extensión de la función de protección de un paquete para cumplir con las demandas de los consumidores de productos de alta calidad, frescos y seguros. Puede extender la vida útil de los alimentos, al tiempo que mantiene su calidad nutricional, inhibiendo el crecimiento de microorganismos patógenos, la invasión de plagas, la migración de contaminantes, garantizando así la seguridad alimentaria. También se usa comúnmente para proteger contra el oxígeno y la humedad. Ejemplos importantes de envases activos incluyen captadores de oxígeno, emisores/absorbedores de dióxido de carbono, absorbentes de humedad, absorbentes de etileno, emisores de etanol, sistemas de liberación / absorción de sabor, y envases que contienen antimicrobianos (Murat Ozdemir & Floros, 2004). Para 2050, el suministro mundial de alimentos deberá aumentar alrededor del 70%, que es desproporcionadamente más alto que el crecimiento de la población, el cual es de aproximadamente el 30% previsto por las Naciones Unidas (R. Coles, 2013). Por lo tanto, las innovaciones en empaques, que sirven para proteger mejor el producto, reducir el desperdicio y extender la vida útil del producto, utilizando materiales de origen más sostenible, tienen un papel importante que desempeñar para contribuir al desarrollo de un futuro más eficiente y sostenible (R. Coles, 2013).

La incorporación de compuestos activos en materiales poliméricos para el desarrollo de envases activos puede ser realizada usando diferentes tecnologías que podrían ser clasificadas en dos grupos. En el primero, el principio activo es retenido en la matriz polimérica por métodos físicos (impregnación) donde la sustancia se libera gradualmente del material, modificando la atmósfera interna de los alimentos envasados y o el entorno que los rodea. En el segundo grupo, el componente activo también se puede inmovilizar en superficie del material polimérico mediante una reacción química (injerto), con o sin el uso de un agente ligante, obteniendo un material con una superficie de contacto activa. El mecanismo de incorporación depende básicamente de las características de la matriz polimérica que se va a modificar, el compuesto activo, y la posible aplicación del envase. En algunos casos, se aplica una combinación de ambos métodos. Por ejemplo, Lavoine et al (Lavoine et al., 2014) injertaron beta-ciclodextrina (β CD) en papel y luego impregnaron el papel modificado con un aceite esencial antimicrobiano (carvacrol) por inmersión simple, aprovechando la capacidad de las ciclodextrinas para atrapar y formar complejos con moléculas pequeñas.

Respecto al primer grupo, hay una amplia gama de técnicas que se pueden aplicar al envasado a base de papel, siendo el revestimiento, laminados e impregnación los procesamientos más comunes para desarrollar envases activos. Generalmente, en el

recubrimiento, los productos activos se incorporan en polímeros comúnmente utilizados para proteger contra el oxígeno, la humedad o la grasa. En este sentido, el uso de varios biopolímeros ha ganado predominio porque tienen estas propiedades y no impiden la biodegradación del papel o cartón tratado. Se han utilizado biopolímeros basados en proteínas (caseína y caseinatos, suero, soja, gluten de trigo o zeína de maíz), polisacáridos (quitosano, alginato o almidón) y lípidos (ácidos grasos y ceras de cadena larga) para recubrir, individualmente o en combinación, la superficie del papel (Khwaldia et al., 2010). El compuesto activo puede liberarse por evaporación en el espacio superior (sustancias volátiles) o migrar a los alimentos (aditivos no volátiles) por difusión. La eficacia de los recubrimientos a base de biopolímeros como vehículos para incorporar antimicrobianos está relacionada principalmente con sus buenas propiedades de formación de película, alta capacidad de retención y capacidad de liberación (Khwaldia et al., 2010). De esta manera, los agentes antimicrobianos naturales como la nisina, el carvacrol o el cinamaldehído (Ben Arfa, Preziosi-Belloy, Chalier, & Gontard, 2007; Ho Lee, Soon An, Cheol Lee, Jin Park, & Sun Lee, 2004; Vartiainen et al., 2004) pueden incorporarse en biopolímeros de papel y cartón o en revestimientos de cera para reducir el deterioro de los alimentos e infecciones causadas por crecimiento microbiano. Un desarrollo reciente de Israel es el papel recubierto con nanopartículas de plata que, según se informa, podría proporcionar una alternativa a los métodos comunes de conservación de alimentos como la radiación, el tratamiento térmico y el almacenamiento a baja temperatura (R. Coles, 2013). Un ejemplo de empaque antimicrobiano comercial es Sanocoat® de Mondi (www.modigroup.com/gogreen) (R. Coles, 2013).

Se puede usar la misma metodología para la incorporación de antioxidantes en el envase con el objetivo de, reducir este aditivo en los alimentos y retrasar o inhibir el deterioro oxidativo de los alimentos, especialmente aquellos con alto contenido de lípidos. Por ejemplo, la industria de los cereales en los EE. UU ha utilizado este enfoque para la liberación de antioxidantes de butilhidroxitolueno (BHT) y antioxidantes de butilhidroxianisol (BHA) de los revestimientos de papel encerados en los cereales para el desayuno y los productos de bocadillos (Day, 2008).

Del mismo modo, la infestación de insectos, tanto de los productos almacenados como de los alimentos envasados, también es un problema por resolver para la industria alimentaria y de envasado. Por lo tanto, los repelentes de insectos también se pueden introducir en el embalaje de papel y cartón mediante recubrimiento. Un ejemplo de una innovación reciente es un recubrimiento repelente de insectos a base de agua aprobado por la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA) llamado BugBan 9000™, disponible de Michelman con sede en los Estados Unidos. Esto se puede aplicar a la

superficie de cajas de cartón plegables, papel y cartón corrugado, por ejemplo, cajas de cartón utilizadas en el transporte de alimentos, para repeler y eliminar una amplia variedad de insectos (avispa, hormigas, cucarachas, polillas, etc.) antes de que puedan penetrar el paquete (R. Coles, 2013).

Otra alternativa ampliamente utilizada para el embalaje activo a base de papel es la producción de diferentes laminados o materiales multicapa. Por ejemplo, se pueden preparar para incluir un empaque de captador de oxígeno. Muchos alimentos son muy sensibles al oxígeno, que es responsable del deterioro de muchos productos, ya sea directa o indirectamente. En muchos casos, el deterioro de los alimentos es causado por reacciones de oxidación de los componentes de los alimentos o por la presencia de microorganismos aeróbicos en descomposición. Por esta razón, se han llevado a cabo investigaciones y desarrollos en el área de envasado de alimentos, con el objetivo de eliminar el O₂ residual. En este sentido, Zerdin (Day, 2008; Zerdin, Rooney, & Vermuë, 2003) en colaboración con TNO Food Science and Nutrition (Zeist, Países Bajos) estudió el uso de cartones para líquidos preparados utilizando un laminado que incluye una capa de etilen-vinil-alcohol (EVOH) con un ZerO₂ ® experimental, para la conservación del jugo de naranja, que demuestra que el pardeamiento se redujo en un tercio después de un año a 25 °C. ZerO₂ ® es el nombre comercial registrado para una gama de materiales de embalaje de plástico que eliminan el oxígeno que están inactivos hasta que se activan con luz UV y, por lo tanto, pueden someterse a procesos convencionales en la fabricación de envases (Day, 2008).

Otro enfoque para extender la vida útil de los alimentos envasados es controlar el exceso de humedad, la principal causa del deterioro de los alimentos. Otro ejemplo es una innovadora caja de fibra que funciona como un amortiguador de humedad por sí solo sin depender de un inserto desecante. Consiste en una barrera integral al vapor de agua en la superficie interna del panel, un material similar al papel unido a la barrera, que actúa como un absorbedor y una capa no humectable, pero altamente permeable al vapor de agua del lado de las frutas o verduras. Esta caja multicapa, patentada por CSIRO Plant Industries, Australia, puede absorber agua en estado de vapor cuando baja la temperatura y aumenta la humedad relativa. Por el contrario, cuando la temperatura aumenta, la caja multicapa puede liberar vapor de agua en respuesta a una disminución de la humedad relativa (Day, 2008).

Otra aplicación de material de papel multicapa para el envasado activo de alimentos es para la absorción y liberación de sabor/olor. Por ejemplo, el amargor debido a la limonina en una variedad de jugos cítricos es un problema importante de la industria de los cítricos. Una posible solución de envasado activo sería incluir papel acetilado, un absorbente de limonina, en el material de envasado multicapa de jugo de naranja

(Rooney 2005). Además, las zeolitas pueden impregnarse o usarse como relleno a granel para eliminar olores indeseables, como la eliminación de aldehídos. La compañía sueca EKA Noble, en colaboración con la compañía holandesa Akzo, que desarrolló una gama de zeolitas de aluminosilicato sintético que, según afirman, absorbe gases olorosos dentro de su estructura altamente porosa. Su polvo BMH™ puede incorporarse en los materiales de embalaje, especialmente aquellos que están basados en papel, y los aldehídos aparentemente olorosos se absorben en los intersticios de poros del polvo (Day, 2008).

Cuando el agente activo se incorpora por un método físico, como las técnicas mencionadas anteriormente, podría liberarse a través del espacio de cabeza por evaporación o podría migrar del paquete al producto por difusión a través del material de envasado, produciéndose el agotamiento de la actividad o la modificación de las características organolépticas del alimento. Por esta razón, la inmovilización química del compuesto activo resulta una técnica interesante en la industria de alimentos, para prolongar la actividad específica y reducir la migración al alimento. Hay pocos ejemplos de envases activos a base papel en la bibliografía, uno de ellos es el envase de celulosa antimicrobiana que se obtuvo mediante injerto de compuestos fenólicos utilizando la enzima lacasa como catalizador (Elegir, Kindl, Sadocco, & Orlandi, 2008).

Algo importante de este tipo de metodología es que la funcionalización del material puede lograrse injertando la molécula de interés directamente sobre el soporte, como es el caso del injerto de fenoles naturales sobre fibras de lino (Fillat et al., 2012), o mediante un agente ligante, como el uso de hidroxietilmetacrilato para la fijación de ácido cafeico, un reconocido insecticida (Joshi et al., 2014) y antimicrobiano (Stojković et al., 2013). En el segundo caso, el ligando además de permitir la fijación del compuesto específico puede cumplir otras funciones. Por ejemplo, puede servir como “espaciador” para otorgarle la suficiente libertad de movimiento para que la porción activa del agente injertado entre en contacto con el microorganismo o insecto a controlar.

1.3 El papel: Propiedades y aplicaciones de la celulosa

El papel es una estructura de celulosa porosa compuesta de microfibrillas, que contienen moléculas de celulosa de cadena larga. La celulosa constituye el recurso de polímero renovable más abundante en la naturaleza. Es un componente de al menos un tercio de las plantas avanzadas: 40-60% (en peso) de madera seca, y más del 90% de algodón en bruto (99.9% de algodón purificado) y lino (Kamide & Kamide, 2005).

Químicamente, la celulosa es un homopolímero lineal compuesto por unidades de D-glucopiranosas que están unidas entre sí por enlaces glicosídicos β - (1-4) (Figura 1.1), en el que cada unidad se gira 180° con respecto a sus vecinos, y el segmento repetido.

Con frecuencia se considera que es un dímero de glucosa, conocido como celobiosa. Cada unidad de D-glucopiranososa posee grupos hidroxilos en las posiciones C-2, C-3 y C-6, capaces de experimentar las reacciones típicas conocidas para alcoholes primarios y secundarios. Por otro lado, el puente y el átomo de oxígeno del anillo están predominantemente involucrados en interacciones intra e intermoleculares, principalmente en enlaces de hidrógeno, y en reacciones de degradación (Klemm, Philipp, Heinze, Heinze, & Wagenknecht, 1998b).

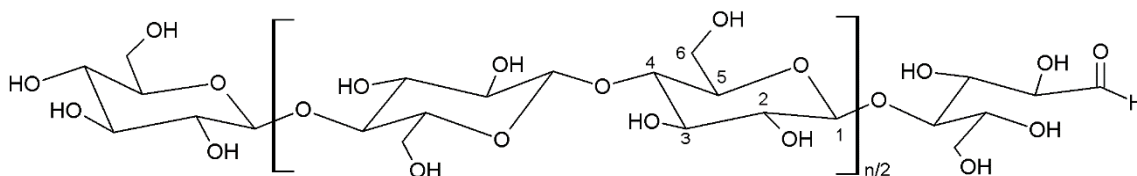


Figura 1.1. Estructura molecular de la celulosa

Los materiales de celulosa tienen grados de polimerización (GP) que dependen de la fuente y el tratamiento. Los GP de celulosa, o número de unidades de glucosa, varían de 100-300 para polvo de celulosa (celulosa obtenida de pulpa de celulosa por molienda y fraccionamiento), a 20000 para la pared secundaria del algodón e incluso a aproximadamente 40000 para algún tipo de alga (Palma, Büldt, & Jovanović, 1976). En la práctica, los procedimientos de purificación reducen los valores altos a 2500 (Wertz, Bédue, & Mercier, 2010).

En la naturaleza, la celulosa no se presenta como una molécula individual aislada, sino que se encuentra como conjuntos de fibras individuales que forman cadenas de celulosa. Esto se debe a que la celulosa se sintetiza como moléculas individuales, que se hilan en un orden jerárquico en el sitio de la biosíntesis. Típicamente, aproximadamente 36 moléculas individuales de celulosa ensambladas se unen en unidades más grandes conocidas como fibrillas elementales (protofibrillas), que se empaquetan en unidades más grandes llamadas microfibrillas, y estas a su vez se ensamblan en las fibras de celulosa familiares (Habibi, Lucia, & Rojas, 2010).

La base molecular de esta tendencia a formar estructuras ordenadas es una red extendida de enlaces de hidrógeno que consta de enlaces intramoleculares, así como de enlaces intermoleculares. El orden de las macromoléculas en una fibra de celulosa no es uniforme en toda la estructura, y tenemos que asumir regiones de bajo orden (región amorfa) así como de muy alto orden cristalino (Klemm et al., 1998b). La red de enlace de hidrógeno y la orientación molecular en la celulosa pueden variar ampliamente, lo que puede dar lugar a polimorfos o alomorfos de celulosa, dependiendo de la fuente, el método de extracción o el tratamiento respectivos. Se han identificado seis polimorfos

interconvertibles de celulosa, a saber, I, II, III_I, III_{II}, IV_I y IV_{II}, en los que cada polimorfo se define por sus parámetros celulares unitarios.

La celulosa ha sido aislada de plantas leñosas mediante procesos a gran escala durante más de un siglo, eliminando los otros dos componentes principales de la pared celular, la lignina y las hemicelulosas. Aunque existen varios métodos químicos y mecánicos de deslignificación de la madera, separación de fibras y decoloración, todos implican los mismos pasos generales en la fabricación de pulpa de celulosa. En el primer paso, la materia prima se prepara para aumentar el área de superficie y así facilitar los siguientes pasos. El paso de preparación típico incluye el descortezado y astillado del material vegetal. Luego, la separación de la fibra se lleva a cabo y se eliminan los componentes no celulósicos, aplicando diferentes tecnologías. Según su naturaleza, estos métodos se clasifican en mecánicos (molienda), químicos (digestión con ácidos o álcalis) o termomecánicos (molienda con calor). Además, se puede usar una combinación de ellos. Finalmente, la pulpa destinada a productos blancos se somete a un proceso de blanqueo adicional para eliminar la lignina residual. Los productos químicos utilizados en este paso son oxígeno, ozono y peróxido de hidrógeno, mientras que el cloro gaseoso y el hipoclorito de sodio ya no se usan debido a problemas ambientales.

Una vez obtenida la pulpa de celulosa, para continuar con el proceso de producción de papel, la misma cae sobre una tela móvil donde se produce la formación de la hoja por el entrecruzamiento físico de las fibras. El exceso de agua de la pasta de celulosa pasa a través de la tela donde se elimina en un recipiente.

La hoja de papel pasa por prensas que por presión y succión eliminan parte del agua. Luego, la hoja de papel húmeda pasa por una etapa de secado que puede llevarse a cabo por diferentes tecnologías tales como cilindros calefaccionados (con diferentes configuraciones), hornos infrarrojos o microondas (Kong, Hasanbeigi, & Price, 2016). Posteriormente, un cilindro de gran diámetro aplasta la hoja de papel, para producir un papel liso y brillante. A continuación, dependiendo de su aplicación, el papel puede recibir un recubrimiento conteniendo pigmentos, ceras, almidón u otros aditivos para darle propiedades específicas, como color, resistencia al agua, a las grasas entre otros. En seguida, el papel pasa a través de unos rodillos de acero para proporcionarle tersura y un espesor homogéneo. Finalmente, el papel se enrolla para luego ser bobinado y/o cortado en las medidas requeridas.

El carácter químico de la celulosa está determinado por la sensibilidad de los enlaces β -glucosídicos entre las unidades repetitivas de glucosa al ataque hidrolítico y la presencia de un grupo hidroxilo reactivo primario y dos secundarios en cada una de las unidades

de glucopiranososa (ver Figura 1.1) (Wüstenberg, 2015). La tendencia del enlace glucosídico a la escisión hidrolítica limita en algunos casos el margen de los procedimientos experimentales, especialmente en aquellos que involucran sistemas ácidos, debido a la ocurrencia de degradación de la cadena. Además, la presencia de grupos hidroxilos libres dentro de cada unidad de monómero ofrece muchas oportunidades para una transformación química a medida; sin embargo, esta polifuncionalidad podría conducir a productos de reacción no uniformes.

El grupo hidroxilo primario en C-6 y los dos secundarios en C-2 y C-3 pueden entrar en todas las reacciones clásicas bien conocidas de un grupo hidroxilo alcohólico, especialmente las reacciones de esterificación, eterificación y oxidación. La esterificación o eterificación completa o parcial de los grupos hidroxilos son las principales rutas de reacción a todos los derivados de celulosa disponibles en la actualidad comercialmente, y que llevan sustituyentes unidos covalentemente (Klemm et al., 1998b).

Es difícil lograr una funcionalización completa de todos los grupos hidroxilos de celulosa y la mayoría de los productos fabricados a escala comercial son compuestos de celulosa parcialmente modificados que todavía contienen un número bastante grande de grupos hidroxilos libres. La distribución de grupos funcionales dentro de una sola unidad de D-anhidroglucopiranososa se rige por la disponibilidad estérica y la reactividad de los diferentes grupos hidroxilos, siendo estos últimos bastante diferentes para una solución de celulosa que contiene macromoléculas bastante aisladas, por un lado, y el polímero sólido que muestra un orden supramolecular bastante alto con los grupos hidroxilos involucrados en la formación de enlaces de hidrógeno. Con respecto a la reactividad de los tres grupos hidroxilos en C-2, C-3 y C-6 en la derivatización homogénea, la única conclusión general que se debe extraer es la afirmación de que la reacción en la posición 3 está fuertemente desfavorecida en comparación con las posiciones 2 y 6, mientras que la clasificación de las posiciones 2 y 6 depende en gran medida del tipo de reacción, el reactivo utilizado y el medio de reacción. Con reactivos de gran volumen molar, la posición 6 se ve favorecida con frecuencia debido a razones estéricas. El grupo hidroxilo en C-2 generalmente se considera el más fácilmente desprotonizado, lo que resulta en una mayor reactividad intrínseca en comparación con la de C-6. Además, la distribución de sustituyentes a lo largo de una cadena sencilla y entre las macromoléculas está determinada principalmente por la accesibilidad de los grupos hidroxilo dentro de una sección de una cadena única o a lo largo de una macromolécula (Klemm et al., 1998b).

Las reacciones químicas de la celulosa están dictadas por su naturaleza polimórfica. Las regiones amorfas menos ordenadas son significativamente más reactivas que las zonas

cristalinas altamente ordenadas. Las reacciones químicas siempre comienzan en las superficies desordenadas de las fibrillas. Se observan pocos o ningún efecto en las estructuras cristalinas inaccesibles e impenetrables (Wüstenberg, 2015).

Por lo tanto, la reactividad química de la celulosa está determinada en gran medida por la estructura supramolecular de su estado sólido. La mayoría de las reacciones en las fibras de celulosa son de naturaleza heterogénea. El medio de reacción actúa como un sistema sólido de dos fases: (a) las regiones menos ordenadas (amorfas), que se encuentran principalmente en la superficie de las fibrillas elementales o sus agregaciones y en las regiones de interconexión entre los cristalitos elementales en las fibrillas, y (b) los cristalitos elementales bien ordenados o las asociaciones fusionadas de las fibrillas elementales (Krässig et al., 2004).

Todos los tratamientos tienen como objetivo ampliar el área de superficies accesibles mediante la apertura de agregaciones fibrilares. La hinchazón con agua u otros líquidos polares es el tratamiento de activación más frecuentemente aplicado. Abre exclusivamente los intersticios interfibrilares e hincha la superficie menos ordenada y las regiones entrelazadas de los elementos fibrilares (Wüstenberg, 2015). Cuando se aplican tratamientos de hinchazón, se puede lograr una reacción casi homogénea. En algunos casos, la celulosa se puede disolver para reaccionar y luego la reacción se lleva a cabo en medios homogéneos.

Como se mencionó anteriormente, la esterificación es una reacción importante de la celulosa. La celulosa se esterifica con ácidos en presencia de un agente deshidratante o por reacción con cloruros de ácido (o acilo) o anhídridos de ácido. Los ésteres de celulosa tienen propiedades físicas y químicas completamente diferentes de la celulosa original y son solubles en una amplia gama de disolventes. Al controlar el grado de sustitución, se pueden producir numerosos derivados. Los ésteres de celulosa encuentran una variedad de usos que incluyen fibras, plásticos, películas, recubrimientos y membranas (Wertz et al., 2010). El nitrato de celulosa, el acetato de celulosa y el xantogenato de celulosa se habían producido a escala industrial ya en la segunda mitad del siglo anterior y representan hoy más del 90% de la capacidad de producción en el procesamiento químico de la celulosa (Klemm, Philipp, Heinze, Heinze, & Wagenknecht, 1998a).

La esterificación de celulosa es una rama muy importante de la derivatización comercial de celulosa que comenzó considerablemente más tarde que la conversión del polímero en ésteres. La celulosa se esterifica generalmente mediante síntesis de éter de Williamson con haluros de alquilo en presencia de una base fuerte, con óxidos de alquilenos en un medio débilmente básico, y mediante la adición de Michael de compuestos acrílicos o insaturados relacionados (Wertz et al., 2010). Tres ésteres de celulosa comerciales

importantes son metilcelulosa, etilcelulosa y carboximetilcelulosa, que generalmente se producen por reacción con haluros de alquilo.

La reticulación y el injerto de celulosa también se pueden realizar mediante enlaces éster o éter empleando agentes bifuncionales. Por ejemplo, el injerto de cadenas laterales cortas en el esqueleto de celulosa a veces ocurre en la eterificación con óxidos de alquileo mediante la adición de más de una unidad de óxido de alquileo (Klemm et al., 1998b). El injerto de cadena larga generalmente se realizaba mediante polimerización radical de compuestos de vinilo después de crear un sitio radical en la cadena de celulosa, por ejemplo, mediante una reacción redox. Como ejemplo practicado a escala comercial hace algunas décadas, se puede citar el injerto de acrilonitrilo en fibra viscosa. Además, los copolímeros en bloque de celulosa se han preparado a escala de laboratorio, mediante polimerización por radicales libres en un macroiniciador basado en celulosa (Klemm et al., 1998b).

Del mismo modo, los ácidos policarboxílicos como el ácido cítrico, o el 1,2,3,4-butanetetracarboxílico (BTCA) se han utilizado como agente de enlace para la reticulación de la esterificación de celulosa con el objetivo de impartir resistencia a las arrugas y la contracción y propiedades de secado suave a los tejidos de algodón (Bertoniere & King, 1992; Z.-H. Yang et al., 2010). Los ácidos policarboxílicos pueden reaccionar con grupos hidroxilo de celulosa y formar enlaces éster estables. Esta esterificación puede ocurrir con calor solamente o puede acelerarse por la presencia de sales de ácidos débiles, como el hipofosfito de sodio (SHPI) (C. Q. Yang, He, & Voncina, 2011). Esta reacción también se aplicó para injertar otras moléculas que contienen grupos OH en la cadena de celulosa. Por ejemplo, el quitosano y la benzofenona se usaron para proporcionar un cuidado fácil y propiedades antibacterianas a los tejidos (Fouda, El Shafei, Sharaf, & Hebeish, 2009; Hebeish et al., 2011; Hong & Sun, 2008). Además, las ciclodextrinas se unen a la celulosa en el campo textil para muchas aplicaciones: pueden absorber olores desagradables, pueden retener y liberar fragancias, sustancias "activas para el cuidado de la piel" como vitaminas, así como sustancias bioactivas, como biocidas e insecticidas (Martel, Weltrowski, Ruffin, & Morcellet, 2002; Medronho et al., 2013; Peila, Migliavacca, Aimone, Ferri, & Sicardi, 2012; Voncina & Le Marechal, 2005).

El mecanismo de reticulación entre la celulosa y los ácidos policarboxílicos es bien conocido (El-Tahlawy, El-Bendary, Elhendawy, & Hudson, 2005; Hebeish et al., 2011; C. Yang, Chen, Guan, & He, 2010). La reacción ocurre por deshidratación por debajo de la temperatura de curado de los ácidos policarboxílicos, lo que produce un anhídrido intermedio que reacciona fácilmente con los grupos hidroxilo de celulosa por esterificación. Luego, los grupos carboxílicos restantes del BTCA reaccionado pueden

formar un segundo anhídrido que también puede reaccionar con otra unidad celulósica de otra cadena macromolecular. Del mismo modo, se espera que el grupo hidroxilo en otro tipo de moléculas pueda reaccionar directamente con anhídridos de BTCA, mientras que simultáneamente reacciona con la celulosa, realizando así una reacción de injerto con ácido policarboxílico como agente de acoplamiento como se muestra en la Fig. 1.2 (Hong & Sun, 2008).

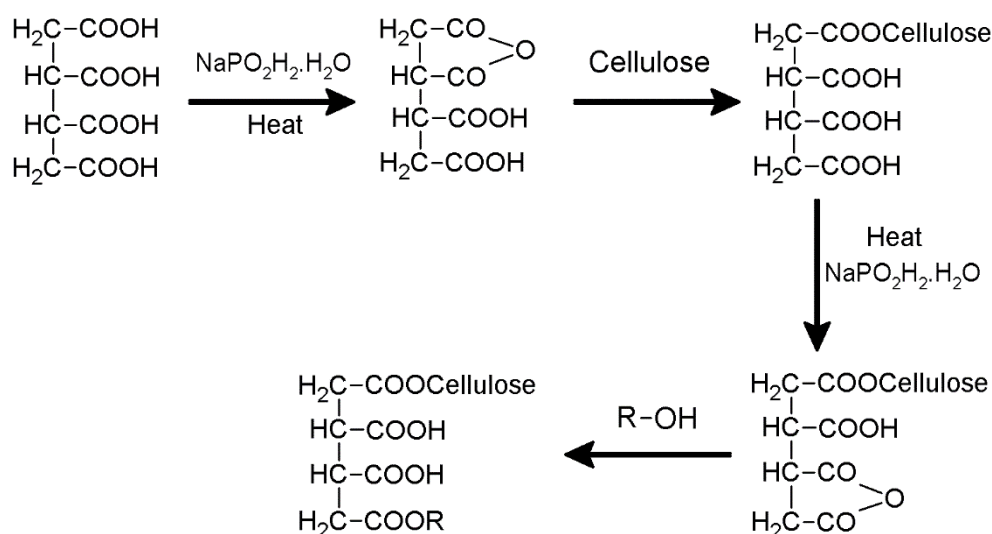


Figura 1.2. Representación esquemática de un injerto de una molécula que contiene un grupo hidroxilo sobre celulosa usando BTCA como agente de acoplamiento.

1.4 Compuesto bioactivo: Eugenol

El avance de los envases activos biodegradables que contienen extractos naturales derivados de plantas es una estrategia interesante considerada en gran medida por la industria de envases de alimentos (Cooper, 2013; Seydim & Sarikus, 2006; Song, Lee, Al Mijan, & Song, 2014), debido a la creciente percepción del consumidor de que los compuestos botánicos naturales son conservantes más saludables y podrían considerarse posibles alternativas a los aditivos sintéticos (Suppakul, Sonneveld, Bigger, & Miltz, 2008). Además, que la Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos los clasifica como generalmente reconocidos como seguros (GRAS) (Smith et al., 2005).

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 los hace tan valiosos

es que presentan actividad biológica, como por ejemplo antibacteriana, antiinflamatoria, entre otras, y esta puede ser utilizada de manera beneficiosa para un propósito específico (Trematerra & Savoldelli, 2014).

Los aceites esenciales extraídos de plantas o especias tienen una gran relevancia debido a que son fuentes ricas en compuestos biológicos activos, como los terpenoides y los ácidos fenólicos (Bakkali, Averbeck, Averbeck, & Idaomar, 2008), y desde hace tiempo se reconoce que algunos de ellos muestran propiedades específicas interesantes como antibacterianas de amplio rango (Burt, 2004; López, Sánchez, Batlle, & Nerín, 2007), repelentes de insectos (Nerio, Olivero-Verbel, & Stashenko, 2010), insecticidas (Enan, 2001; Kim, Park, Ohh, Cho, & Ahn, 2003), antiviral (Schnitzler, Astani, & Reichling, 2011), antifúngicos (Fitzgerald, Stratford, & Narbad, 2003; Kalemba & Kunicka, 2003; Silva, Ferreira, Duarte, Mendona, & Domingues, 2011; Tserennadmid et al., 2011), antiparasitarios (George, Smith, Shiel, Sparagano, & Guy, 2009), y propiedades antioxidantes (Brenes & Roura, 2010).

En particular, el eugenol (4-alil-2-metoxifenol) (Figura 1.3) es un fenol natural en el aceite esencial extraído especialmente de clavo de olor, nuez moscada y canela. Es de consistencia líquida y aceitosa, de color amarillo claro, con aroma característico, poco soluble en agua y soluble en alcohol (González Escobar, 2002).

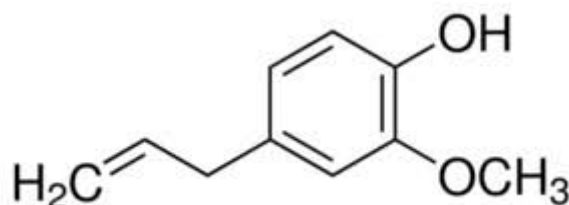


Figura 1.3. Estructura molecular del eugenol

El eugenol es una molécula extraordinariamente versátil, además, de su uso en alimentos debido a su sabor característico, este compuesto natural se aplica en la industria farmacéutica, cosmética y de cuidado dental debido a que tiene actividades biológicas, tales como propiedades antibacterianas, antifúngicas, antioxidantes y analgésicas (Huang, Ho, Lee, & Yap, 2002; Lee & Shibamoto, 2001; Velluti, Sanchis, Ramos, Egido, & Marín, 2003). También es conocido por su actividad repelente de insectos y por su actividad insecticida (Obeng-Ofori & Reichmuth, 1997; Ogendo et al., 2008). Por lo que el eugenol también es utilizado en innovaciones relacionadas a los envases de alimentos (Goñi, Gañan, Strumia, & Martini, 2016; Licciardello, Muratore, Suma, Russo, & Nerín, 2013; Suppakul, Miltz, Sonneveld, & Bigger, 2003).

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo General

El objetivo general de esta tesis es desarrollar papeles bioactivos con propiedades predeterminadas y a medida de la necesidad a cubrir, mediante el injerto directo de moléculas específicas, como el eugenol, en celulosa. En tal sentido, se desarrollarán y estudiarán diferentes metodologías que sean sencillas, de bajo costo y fácilmente escalables para su aplicación industrial real.

1.5.2. Objetivos específicos

- * Realizar reacciones de injerto de eugenol sobre celulosa utilizando ácido policarboxílico como agente ligante y diferentes metodologías para el curado (convección, infrarrojo, microondas y conducción).
- * Comprobar la eficiencia de la reacción y analizar el efecto de las diferentes variables de reacción en los distintos tipos de curados.
- * Caracterizar las propiedades finales del material como el color y las propiedades mecánicas para determinar las condiciones óptimas de reacción en cada tecnología de modificación.
- * Evaluar las propiedades finales de los papeles preparados para su aplicación en el envasado de alimentos, tales como propiedades mecánicas (tracción, punzonado, rasgado), absorción de agua, biodegradabilidad y la bioactividad impartida (antioxidante, antimicrobiana, insecticida y repelente de insectos).
- * Evaluar la interacción entre el envase (preparado con los papeles bioactivos) y el alimento a partir del sentido de la mejora en la conservación del alimento, sus propiedades organolépticas y la posible migración de reactivos.
- * Comparar las metodologías de curado y seleccionar la tecnología más adecuada para el escalado industrial.

1.6. Organización de la tesis

La tesis se organiza en 9 capítulos. En el capítulo 1 se presenta una introducción, describiendo la motivación y presentando las principales características de la celulosa y los aceites esenciales como posibles materias primas para el desarrollo de materiales sustentables en la industria del envasado de alimentos. Además, se presenta una revisión bibliográfica que permite conocer el estado actual de los temas que se desarrollan en esta tesis para culminar con el planteo de los objetivos generales y específicos. En el Capítulo 2 se presenta la metodología empleada para la preparación de los papeles modificados y las diferentes tecnologías de curado utilizadas, como así también el diseño de experimentos y el análisis estadístico aplicado para el estudio de los resultados.

Además, se detallan las técnicas de caracterización que se usaron y que se mencionarán a lo largo de toda la tesis.

Los resultados obtenidos se presentan y se discuten en los capítulos 3 al 8. En los capítulos 3, 4, 5 y 6 se detallan la influencia de las diferentes variables del proceso en la reacción y en las propiedades del papel, evaluando diferentes metodologías de curado utilizadas (convección, infrarrojo, microondas y conducción, respectivamente), para evaluar la escalabilidad del proceso propuesto. Además, en estos capítulos se seleccionan las condiciones operativas óptimas para cada una de las metodologías, utilizando el análisis estadístico en función del avance de reacción y de las propiedades finales de los papeles modificados (diferencia de color y propiedades mecánicas de tracción). Por su parte, en el Capítulo 7 se muestran las propiedades finales de los papeles modificados en relación con su aplicación para el envasado de alimentos, como propiedades mecánicas, absorción de agua, biodegradabilidad, como así también la bioactividad obtenida. Posteriormente, en este capítulo se presentan los resultados del desempeño del papel en contacto directo con el alimento mediante la preparación de prototipos de envasado, analizando la conservación del alimento, propiedades organolépticas y migración de reactivos.

Comprobada la bioactividad de los papeles modificados y su buen desempeño como envase de alimentos, en el Capítulo 8 se realiza una comparación de las diferentes tecnologías de curado donde se analizan diferentes aspectos como avance de reacción, propiedades finales, tiempo de reacción, consumo de energía, entre otros para seleccionar la tecnología más apropiada para realizar un escalado industrial. Por último, en el Capítulo 9 se presentan las conclusiones obtenidas a lo largo de esta tesis y se plantean posibles trabajos futuros.

La tesis cuenta además con dos anexos. En el Anexo A, se describe el fundamento teórico de las distintas tecnologías de curado empleadas. Mientras que, en el Anexo B, se detallan las técnicas de caracterización utilizadas durante la tesis, haciendo hincapié también al fundamento teórico de cada una de ellas.

1.7. Bibliografía

Appendini, P., & Hotchkiss, J. H. (2002). Review of antimicrobial food packaging.

Innovative Food Science and Emerging Technologies, 3(2), 113–126.

Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., & Idaomar, M. (2008). Biological effects of essential oils - A review. *Food and Chemical Toxicology*, 46(2), 446–475.

<https://doi.org/10.1016/j.fct.2007.09.106>

- Ben Arfa, A., Preziosi-Belloy, L., Chalier, P., & Gontard, N. (2007). Antimicrobial Paper Based on a Soy Protein Isolate or Modified Starch Coating Including Carvacrol and Cinnamaldehyde. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *55*(6), 2155–2162. <https://doi.org/10.1021/jf0626009>
- Bertoniere, N. R., & King, W. D. (1992). Pore structure of cotton fabrics crosslinked with formaldehyde-free reagents. *Textile Research Journal*, *62*(6), 349–356.
- Brenes, A., & Roura, E. (2010). Essential oils in poultry nutrition: Main effects and modes of action. *Animal Feed Science and Technology*, *158*(1–2), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2010.03.007>
- Burt, S. (2004). Essential oils: Their antibacterial properties and potential applications in foods - A review. *International Journal of Food Microbiology*, *94*(3), 223–253. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2004.03.022>
- CAA. (2008). *Capítulo IV: Utensilios, recipientes, envases, envolturas, aparatos y accesorios. En Código Alimentario Argentino.* https://doi.org/http://www.anmat.gov.ar/webanmat/codigoa/capitulo_iv_envases_actualiz_2008-12.pdf
- Coles, R. (2013). Paper and paperboard innovations and developments for the packaging of food, beverages and other fast-moving consumer goods. In *Trends in Packaging of Food, Beverages and Other Fast-Moving Consumer Goods (FMCG)* (pp. 187–220). <https://doi.org/10.1533/9780857098979.187>
- Coles, Richard., & Kirwan, M. J. (2011). *Food and Beverage Packaging Technology.* Oxford: Wiley-Blackwell.
- Cooper, T. a. (2013). *Developments in bioplastic materials for packaging food, beverages and other fast-moving consumer goods. Trends in Packaging of Food, Beverages and Other Fast-Moving Consumer Goods (FMCG).* Woodhead Publishing Limited.
- Dainelli, D., Gontard, N., Spyropoulos, D., Zondervan-van den Beuken, E., & Tobback, P. (2008). Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. *Trends in Food Science and Technology*, *19*(SUPPL. 1). <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.09.011>
- Day, B. P. F. (2008). Active Packaging of Food. In *Smart Packaging Technologies for Fast Moving Consumer Goods* (pp. 1–18). Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470753699.ch1>

- El-Tahlawy, K. F., El-Bendary, M. A., Elhendawy, A. G., & Hudson, S. M. (2005). The antimicrobial activity of cotton fabrics treated with different crosslinking agents and chitosan. *Carbohydrate Polymers*, *60*(4), 421–430.
- Elegir, G., Kindl, A., Sadocco, P., & Orlandi, M. (2008). Development of antimicrobial cellulose packaging through laccase-mediated grafting of phenolic compounds. *Enzyme and Microbial Technology*, *43*(2), 84–92.
<https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2007.10.003>
- Enan, E. (2001). Insecticidal activity of essential oils: Octopaminergic sites of action. *Comparative Biochemistry and Physiology - C Toxicology and Pharmacology*, *130*(3), 325–337. [https://doi.org/10.1016/S1532-0456\(01\)00255-1](https://doi.org/10.1016/S1532-0456(01)00255-1)
- Fillat, A., Gallardo, O., Vidal, T., Pastor, F. I. J., Díaz, P., & Roncero, M. B. (2012). Enzymatic grafting of natural phenols to flax fibres: Development of antimicrobial properties. *Carbohydrate Polymers*, *87*(1), 146–152.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.07.030>
- Fitzgerald, D. J., Stratford, M., & Narbad, A. (2003). Analysis of the inhibition of food spoilage yeasts by vanillin. *International Journal of Food Microbiology*, *86*(1–2), 113–122. [https://doi.org/10.1016/S0168-1605\(03\)00059-X](https://doi.org/10.1016/S0168-1605(03)00059-X)
- Fouda, M. M. G. G., El Shafei, A., Sharaf, S., & Hebeish, A. (2009). Microwave curing for producing cotton fabrics with easy care and antibacterial properties. *Carbohydrate Polymers*, *77*(3), 651–655.
- George, D. R., Smith, T. J., Shiel, R. S., Sparagano, O. A. E., & Guy, J. H. (2009). Mode of action and variability in efficacy of plant essential oils showing toxicity against the poultry red mite, *Dermanyssus gallinae*. *Veterinary Parasitology*, *161*(3–4), 276–282. <https://doi.org/10.1016/j.vetpar.2009.01.010>
- Goñi, M. L., Gañan, N. A., Strumia, M. C., & Martini, R. E. (2016). Eugenol-loaded LLDPE films with antioxidant activity by supercritical carbon dioxide impregnation. *The Journal of Supercritical Fluids*, *111*, 28–35.
- González Escobar, R. (2002). Eugenol: propiedades farmacológicas y toxicológicas. Ventajas y desventajas de su uso. *Revista Cubana de Estomatología*, *39*(2), 139–156.
- Granados, S., & Vazquez, R. (2018). Antecedentes de pérdidas y desperdicios de alimentos a nivel internacional y nacional. *Manual de Pérdidas y Desperdicios de Alimentos*, 15–25.

- Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, *110*(6), 3479–3500.
- Hebeish, A., Abdel-Mohdy, F. A., Fouda, M. M. G., Elsaid, Z., Essam, S., Tamman, G. H., & Drees, E. A. (2011). Green synthesis of easy care and antimicrobial cotton fabrics. *Carbohydrate Polymers*, *86*(4), 1684–1691.
- Ho Lee, C., Soon An, D., Cheol Lee, S., Jin Park, H., & Sun Lee, D. (2004). A coating for use as an antimicrobial and antioxidative packaging material incorporating nisin and α -tocopherol. *Journal of Food Engineering*, *62*(4), 323–329.
[https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00246-2](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00246-2)
- Hong, K. H., & Sun, G. (2008). Antimicrobial and chemical detoxifying functions of cotton fabrics containing different benzophenone derivatives. *Carbohydrate Polymers*, *71*(4), 598–605.
- Hou, X., Fields, P., & Taylor, W. (2004). The effect of repellents on penetration into packaging by stored-product insects. *Journal of Stored Products Research*, *40*(1), 47–54. [https://doi.org/10.1016/S0022-474X\(02\)00063-2](https://doi.org/10.1016/S0022-474X(02)00063-2)
- Huang, Y., Ho, S. H., Lee, H. C., & Yap, Y. L. (2002). Insecticidal properties of eugenol, isoeugenol and methyleugenol and their effects on nutrition of *Sitophilus zeamais* Motsch. (Coleoptera: Curculionidae) and *Tribolium castaneum* (Herbst) (Coleoptera: Tenebrionidae). *Journal of Stored Products Research*, *38*(5), 403–412.
- Inta. (2013). Pérdida y desperdicio. Estrategias para salvar el tercio de alimentos que se desaprovechan en el mundo. *Revista de Investigación Agropecuaria*, *39*.
- Joshi, R. S., Wagh, T. P., Sharma, N., Mulani, F. A., Sonavane, U., Thulasiram, H. V., ... Giri, A. P. (2014). Way toward “Dietary Pesticides”: Molecular Investigation of Insecticidal Action of Caffeic Acid against *Helicoverpa armigera*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *62*(45), 10847–10854.
<https://doi.org/10.1021/jf503437r>
- Kalemba, D., & Kunicka, A. (2003). Antibacterial and Antifungal Properties of Essential Oils. *Current Medicinal Chemistry*, *10*(10), 813–829.
<https://doi.org/10.2174/0929867033457719>
- Kamide, K., & Kamide, K. (2005). 1 – Introduction. In *Cellulose and Cellulose Derivatives* (pp. 1–23). Amsterdam: Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/B978-044482254-3/50003-5>

- Khwaldia, K., Arab-Tehrany, E., & Desobry, S. (2010). Biopolymer Coatings on Paper Packaging Materials. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9(1), 82–91. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2009.00095.x>
- Kim, S. Il, Park, C., Ohh, M. H., Cho, H. C., & Ahn, Y. J. (2003). Contact and fumigant activities of aromatic plant extracts and essential oils against *Lasioderma serricorne* (Coleoptera: Anobiidae). *Journal of Stored Products Research*, 39(1), 11–19. [https://doi.org/10.1016/S0022-474X\(02\)00013-9](https://doi.org/10.1016/S0022-474X(02)00013-9)
- Kirwan, M. J. (2005). Paper and Paperboard - Raw Materials, Processing and Properties. In *Paper and Paperboard Packaging Technology* (pp. 1–49). Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470995877.ch1>
- Kirwan, M. J. (2013). *Handbook of paper and paperboard packaging technology*. Oxford: Wiley-Blackwell.
- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., & Wagenknecht, W. (1998a). *Comprehensive Cellulose Chemistry: Functionalization of Cellulose, Volume 2*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/3527601937>
- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., & Wagenknecht, W. (1998b). *Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods, Volume 1*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/3527601929>
- Kong, L., Hasanbeigi, A., & Price, L. (2016). Assessment of emerging energy-efficiency technologies for the pulp and paper industry: A technical review. *Journal of Cleaner Production*, 122, 5–28. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.116>
- Krässig, H., Schurz, J., Steadman, R. G., Schliefer, K., Albrecht, W., Mohring, M., ... Schlosser, H. (2004). Cellulose. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. https://doi.org/10.1002/14356007.a05_375.pub2
- Kumar, D., & Kalita, P. (2017). Reducing Postharvest Losses during Storage of Grain Crops to Strengthen Food Security in Developing Countries. *Foods*, 6(1), 8. <https://doi.org/10.3390/foods6010008>
- Lavoine, N., Givord, C., Tabary, N., Desloges, I., Martel, B., & Bras, J. (2014). Elaboration of a new antibacterial bio-nano-material for food-packaging by synergistic action of cyclodextrin and microfibrillated cellulose. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 26, 330–340. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2014.06.006>

- Lee, K. G., & Shibamoto, T. (2001). Antioxidant property of aroma extract isolated from clove buds [*Syzygium aromaticum* (L.) Merr. et Perry]. *Food Chemistry*, *74*(4), 443–448.
- Licciardello, F., Muratore, G., Suma, P., Russo, A., & Nerín, C. (2013). Effectiveness of a novel insect-repellent food packaging incorporating essential oils against the red flour beetle (*Tribolium castaneum*). *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, *19*, 173–180.
- López, P., Sánchez, C., Batlle, R., & Nerín, C. (2007). Vapor-phase activities of cinnamon, thyme, and oregano essential oils and key constituents against foodborne microorganisms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *55*(11), 4348–4356. <https://doi.org/10.1021/jf063295u>
- Lund, D. B., & Karel, M. (2003). *PHYSICAL PRINCIPLES OF FOOD*.
- Manalili, N. M., & Dorado, M. A. (2014). *Soluciones apropiadas para el envasado de alimentos en los países en desarrollo*. (R. van Otterdijk, Ed.). Roma: FAO.
- Martel, B., Weltrowski, M., Ruffin, D., & Morcellet, M. (2002). Polycarboxylic acids as crosslinking agents for grafting cyclodextrins onto cotton and wool fabrics: Study of the process parameters. *Journal of Applied Polymer Science*, *83*(7), 1449–1456.
- Medronho, B., Andrade, R., Vivod, V., Ostlund, A., Miguel, M. G., Lindman, B., ... Valente, A. J. M. (2013). Cyclodextrin-grafted cellulose: Physico-chemical characterization. *Carbohydrate Polymers*, *93*(1), 324–330.
- Nampak Limited. (2010). Annual Report.
- Nerio, L. S., Olivero-Verbel, J., & Stashenko, E. (2010). Repellent activity of essential oils: A review. *Bioresource Technology*, *101*(1), 372–378. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.048>
- Obeng-Ofori, D., & Reichmuth, C. (1997). Bioactivity of eugenol, a major component of essential oil of *Ocimum suave* (Wild.) against four species of stored-product Coleoptera. *International Journal of Pest Management*, *43*(1), 89–94.
- Ogendo, J. O., Kostyukovsky, M., Ravid, U., Matasyoh, J. C., Deng, A. L., Omolo, E. O., ... Shaaya, E. (2008). Bioactivity of *Ocimum gratissimum* L. oil and two of its constituents against five insect pests attacking stored food products, *44*, 328–334.
- Ozdemir, M., & Floros, J. D. (2004). Active Food Packaging Technologies. *Crit. Rev.*

- Food Sci. Nutr.*, 44(3), 185–193.
<https://doi.org/10.1080/10408690490441578>
- Ozdemir, Murat, & Floros, J. D. (2004). Active food packaging technologies. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44(3), 185–193.
<https://doi.org/10.1080/10408690490441578>
- Palma, A., Büldt, G., & Jovanović, S. M. (1976). Absolutes molekulargewicht der nativen cellulose der alge valonia. *Die Makromolekulare Chemie*, 177(4), 1063–1072. <https://doi.org/10.1002/macp.1976.021770409>
- Peila, R., Migliavacca, G., Aimone, F., Ferri, A., & Sicardi, S. (2012). A comparison of analytical methods for the quantification of a reactive β -cyclodextrin fixed onto cotton yarns. *Cellulose*, 19(4), 1097–1105.
- Rooney, M. (1995). *ACTIVE FOOD PACKAGING*. BLACKIE ACADEMIC & PROFESSIONAL.
- Rooney, M. L. (2005). Introduction to active food packaging technologies. In *Innovations in Food Packaging* (pp. 63–79). <https://doi.org/10.1016/B978-012311632-1/50037-1>
- Schnitzler, P., Astani, A., & Reichling, J. (2011). Screening for antiviral activities of isolated compounds from essential oils. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2011. <https://doi.org/10.1093/ecam/nep187>
- Seydim, A. C., & Sarikus, G. (2006). Antimicrobial activity of whey protein based edible films incorporated with oregano, rosemary and garlic essential oils. *Food Research International*, 39(5), 639–644.
- Silva, F., Ferreira, S., Duarte, A., Mendona, D. I., & Domingues, F. C. (2011). Antifungal activity of Coriandrum sativum essential oil, its mode of action against Candida species and potential synergism with amphotericin B. *Phytomedicine*, 19(1), 42–47. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2011.06.033>
- Simson, S. P., & Straus, M. C. (2010). *Post-Harvest Technology of horticultural crops*. Jaipur: Oxford Book Company.
- Smith, R. L., Cohen, S. M., Doull, J., Feron, V. J., Goodman, J. I., Marnett, L. J., ... Adams, T. B. (2005). A procedure for the safety evaluation of natural flavor complexes used as ingredients in food: Essential oils. *Food and Chemical Toxicology*, 43(3), 345–363. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2004.11.007>

- Song, N. B., Lee, J. H., Al Mijan, M., & Song, K. Bin. (2014). Development of a chicken feather protein film containing clove oil and its application in smoked salmon packaging. *LWT - Food Science and Technology*, *57*(2), 453–460.
- Stojković, D., Petrović, J., Soković, M., Glamočlija, J., Kukić-Marković, J., & Petrović, S. (2013). *In situ* antioxidant and antimicrobial activities of naturally occurring caffeic acid, *p*-coumaric acid and rutin, using food systems. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *93*(13), 3205–3208.
<https://doi.org/10.1002/jsfa.6156>
- Suppakul, P., Miltz, J., Sonneveld, K., & Bigger, S. W. (2003). Antimicrobial Properties of Basil and Its Possible Application in Food Packaging, *51*(i), 3197–3207.
- Suppakul, P., Sonneveld, K., Bigger, S. W., & Miltz, J. (2008). Efficacy of polyethylene-based antimicrobial films containing principal constituents of basil. *LWT - Food Science and Technology*, *41*(5), 779–788.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.06.006>
- Trematerra, P., & Savoldelli, S. (2014). Pasta preference and ability to penetrate through packaging of *Sitophilus zeamais* Motschulsky (Coleoptera: Dryophthoridae). *Journal of Stored Products Research*, *59*, 126–132.
<https://doi.org/10.1016/j.jspr.2014.06.008>
- Tserennadmid, R., Takó, M., Galgóczy, L., Papp, T., Pesti, M., Vágvölgyi, C., ... Krisch, J. (2011). Anti yeast activities of some essential oils in growth medium, fruit juices and milk. *International Journal of Food Microbiology*, *144*(3), 480–486.
<https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2010.11.004>
- Vartiainen, J., Motion, R., Kulonen, H., Rättö, M., Skyttä, E., & Ahvenainen, R. (2004). Chitosan-coated paper: Effects of nisin and different acids on the antimicrobial activity. *Journal of Applied Polymer Science*, *94*(3), 986–993.
<https://doi.org/10.1002/app.20701>
- Velluti, A., Sanchis, V., Ramos, A. J., Egido, J., & Marín, S. (2003). Inhibitory effect of cinnamon, clove, lemongrass, oregano and palmarose essential oils on growth and fumonisin B1 production by *Fusarium proliferatum* in maize grain. *International Journal of Food Microbiology*, *89*(2–3), 145–154.
- Vishtal, A., Hauptmann, M., Zelm, R., Majschak, J.-P., & Retulainen, E. (2014). 3D Forming of Paperboard: The Influence of Paperboard Properties on Formability. *Packaging Technology and Science*, *27*(9), 677–691.
<https://doi.org/10.1002/pts.2056>

- Voncina, B., & Le Marechal, A. M. (2005). Grafting of cotton with β - Cyclodextrin via poly(carboxylic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, *96*(4), 1323–1328.
- Wertz, J.-L., Bédoué, O., & Mercier, J.-P. (2010). *Cellulose science and technology*. Lausanne: EPFL Press.
- Wüstenberg, T. (2015). *Cellulose and cellulose derivatives in the food industry: fundamentals and applications*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Yang, C., Chen, D., Guan, J., & He, Q. (2010). Cross-linking cotton cellulose by the combination of maleic acid and sodium hypophosphite. 1. Fabric wrinkle resistance. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *49*(18), 8325–8332.
- Yang, C. Q., He, Q., & Voncina, B. (2011). Cross-linking cotton cellulose by the combination of maleic acid and sodium hypophosphite. 2. Fabric fire performance. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *50*(10), 5889–5897.
- Yang, Z.-H., Wang, X.-H., Wang, H.-P., Hu, L.-Q., Zheng, X.-M., & Li, S.-W. (2010). Capsaicin Mediates Cell Death in Bladder Cancer T24 Cells Through Reactive Oxygen Species Production and Mitochondrial Depolarization. *Urology*, *75*(3), 735–741. <https://doi.org/10.1016/j.urology.2009.03.042>
- Zerdin, K., Rooney, M. L., & Vermuë, J. (2003). The vitamin C content of orange juice packed in an oxygen scavenger material. *Food Chemistry*, *82*(3), 387–395. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00559-9](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00559-9)

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

TRABAJO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE DATOS

CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA. TRABAJO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE DATOS

En este capítulo se presenta la metodología teórica y experimental utilizada en este trabajo. Inicialmente se describen los materiales utilizados y los distintos métodos para la obtención del papel modificado. Se incluyen y describen las herramientas de diseño estadístico de experimentos empleadas para seleccionar la cantidad de corridas experimentales y las condiciones de las mismas, de forma de conocer el efecto de las variables de operación optimizando recursos. Por otro lado, se describen las técnicas y equipos empleados para caracterizar el papel virgen y los papeles modificados mediante la reacción de injerto. Se detallan, además los ensayos utilizados para la realización del análisis del desempeño de los papeles preparados como envases de alimentos.

2.1. Materiales

Matriz: Papel

Para el desarrollo de este trabajo se usó como matriz un papel comercial utilizado en el envasado de alimentos que fue provisto por la empresa Cartocor S.A. El gramaje del papel utilizado es de 150g/m². Para la elección de la matriz, se tuvo en cuenta que el mismo contenga una cantidad mínima de aditivos que pudieran intervenir en las experiencias. El espectro infrarrojo del papel virgen comparado con el espectro de la celulosa (Timothy J. Johnson et al.) se muestra en la Fig. 2.1., donde se observa una alta coincidencia entre los mismos. Además, en la Figura 2.2 se muestra el espectro UV-vis en modo reflectancia del papel virgen, el cual será tomado como referencia en la del papel virgen obtenida mediante SEM, donde se puede observar caracterización de los papeles. Mientras que, en la Figura 2.3 se presentan micrografías la morfología del papel tanto de la superficie como de la sección transversal.

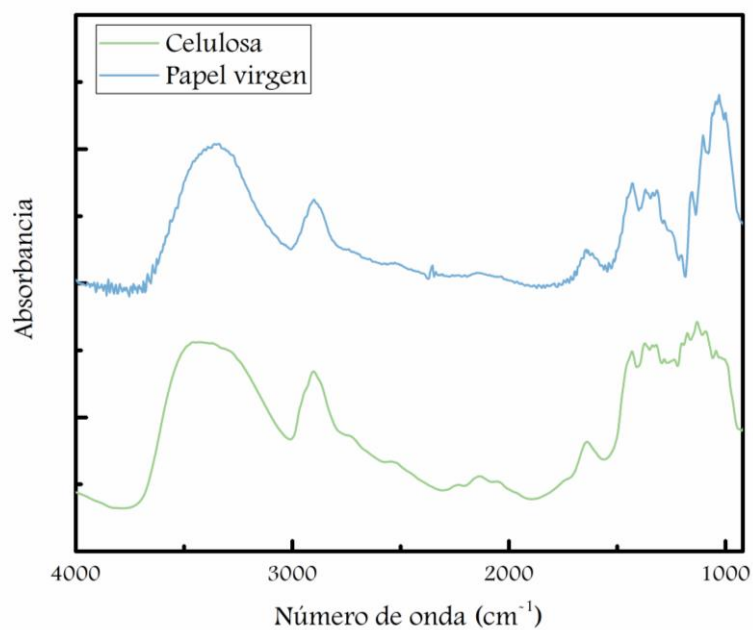


Figura 2.1. Espectro FTIR de papel virgen comparado con el de la celulosa.

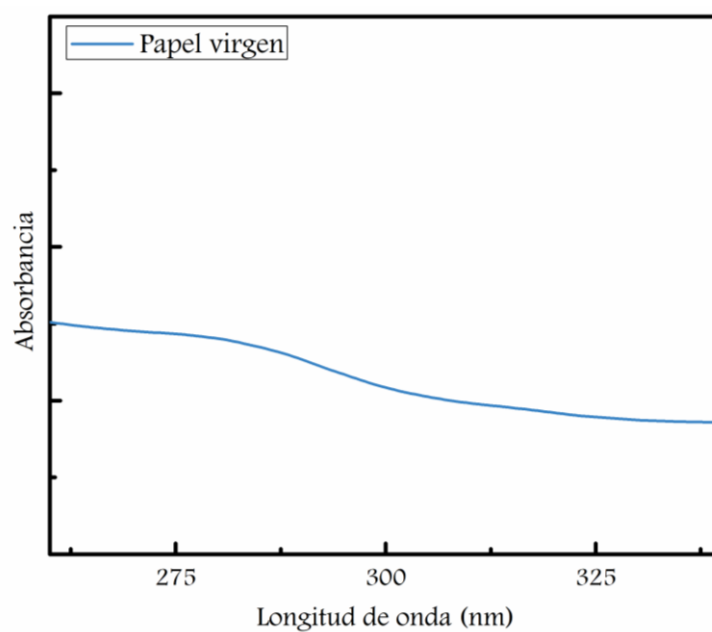


Figura 2.2. Espectro UV-vis de papel virgen.

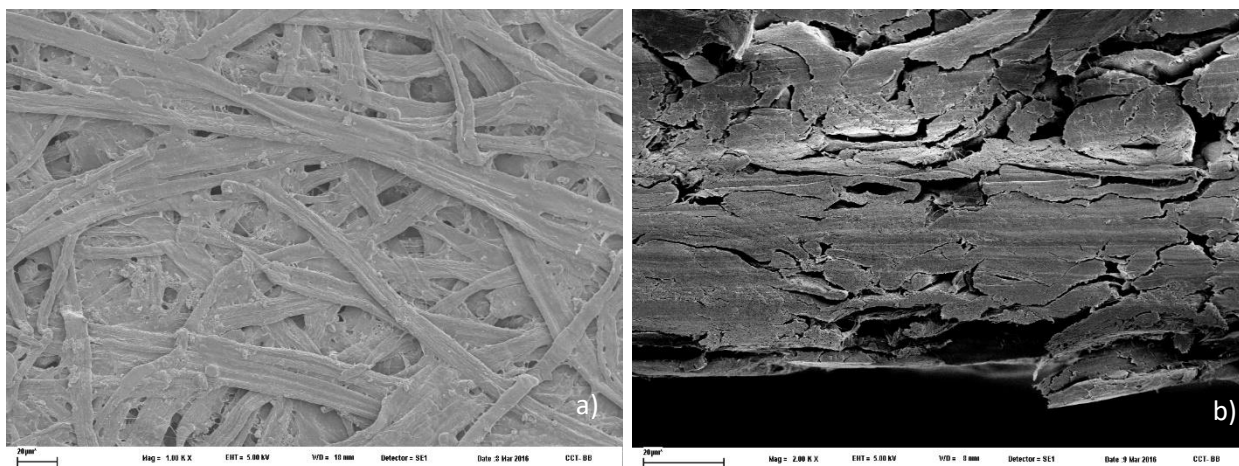


Figura 2.3. Imágenes SEM del papel virgen: a) superficie (1000x) b) sección transversal (2000x).

Compuesto activo: Eugenol

El agente activo elegido a incorporar en el papel fue el eugenol, el mismo es un líquido oleoso de color amarillo, con pureza mayor a 99%, de la empresa Sigma-Aldrich. Su fórmula química es 2-metoxi-4-(2propenil) fenol ($C_{10}H_{12}O_2$). En la Figura 2.4 se presenta los espectros FTIR (Fig. 2.4 a) y UV- vis (Fig. 2.4 b) del eugenol. Además, en la Tabla 2.1 se muestran los principales picos característicos de absorción del eugenol y sus asignaciones de grupos funcionales, siendo el pico a 1514 cm^{-1} el pico característico para su seguimiento (Dhoot et al. 2009).

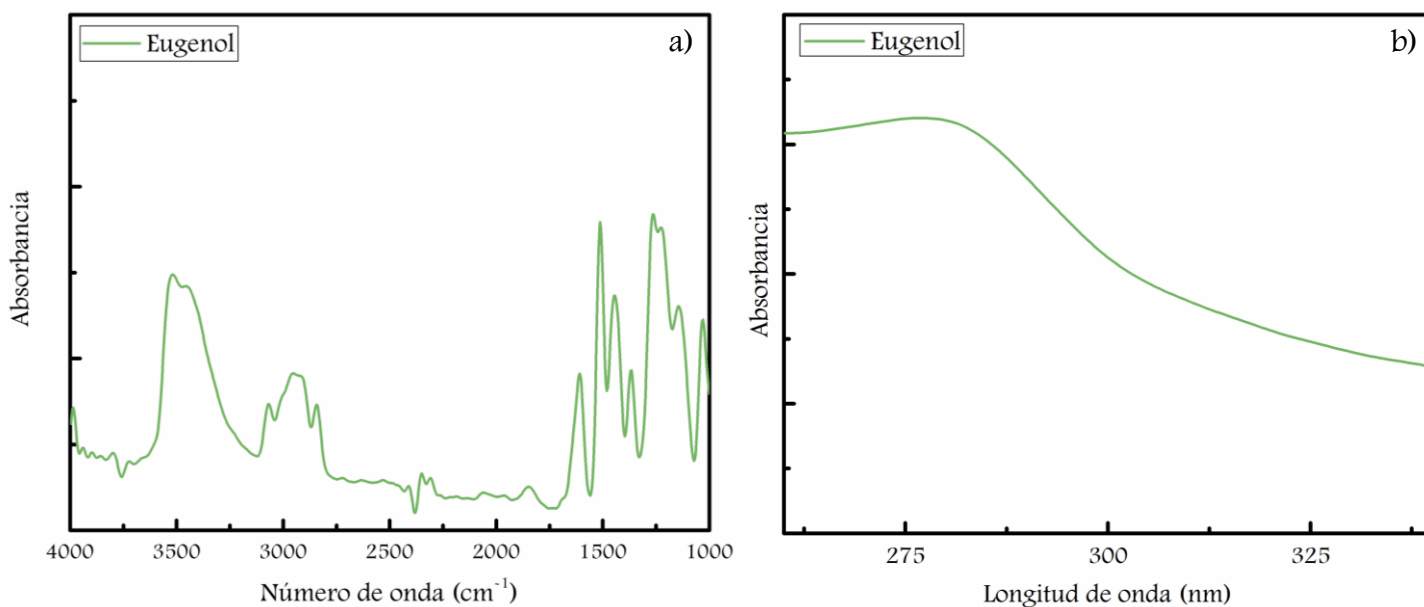


Figura 2.4. Espectros: a) FTIR y b) UV- vis del eugenol.

Tabla 2.1. Principales picos de absorción IR del eugenol (Dhoot et al. 2009).

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupos funcionales
Modo de vibración	
2870 (sim), 2960 (asim) tensión	Metilo (-CH ₃)
1370 (sim), 1450 (asim) flexión	Metilo (-CH ₃)
2860 (sim), 2930 (asim) tensión	Metileno (-CH ₂ -)
1465, 720 flexión	Metileno (-CH ₂ -)
3000, 3040 tensión	C=C→H
650-1000 flexión	C=C∨H
910, 990 flexión	Vinilo C=CH ₂
1514, 1608, 1637 tensión	Aromático C=C
3300-3550 tensión	Fenol CO→H
1300-1400 flexión	CO∨H

Adicionalmente, en la Fig. 2.4 b en el análisis UV- vis se observa la absorbancia característica del eugenol a 280 nm.

Agente ligante: Ácido butano-1, 2, 3, 4-tetracarboxílico (BTCA)

Para llevar adelante la reacción de injerto de eugenol en el papel se utilizó el BTCA como agente ligante. El mismo es un polvo cristalino, con pureza mayor a 99% de la empresa Sigma-Aldrich. En la Figura 2.5 se presenta el espectro FTIR del BTCA. El pico característico más importante del BTCA corresponde a los ácidos carboxílicos alrededor de 1720 cm⁻¹ (Yang et al. 2010).

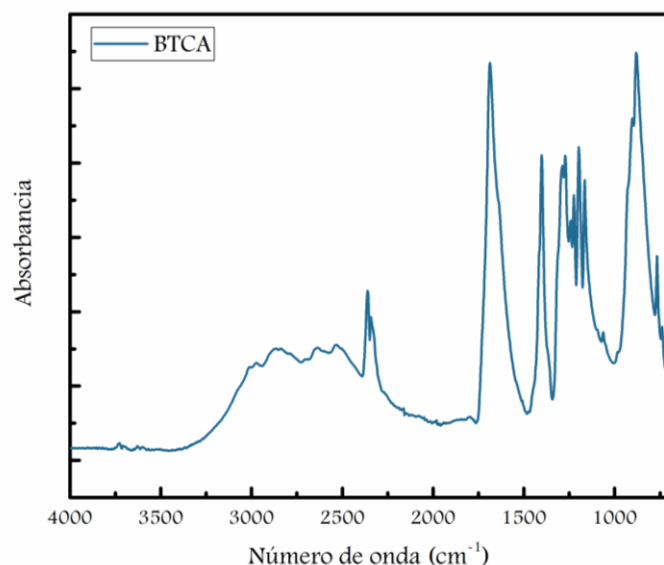


Figura 2.5. Espectro FTIR del BTCA.

Catalizador: Hipofosfito de sodio monohidratado (SHP)

El SHP se seleccionó para catalizar la reacción de injerto. Este es un polvo cristalino, de pureza mayor a 99%, provisto por la empresa Sigma-Aldrich. Su fórmula química es $\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En la Figura 2.6 se presenta el espectro FTIR del SHP.

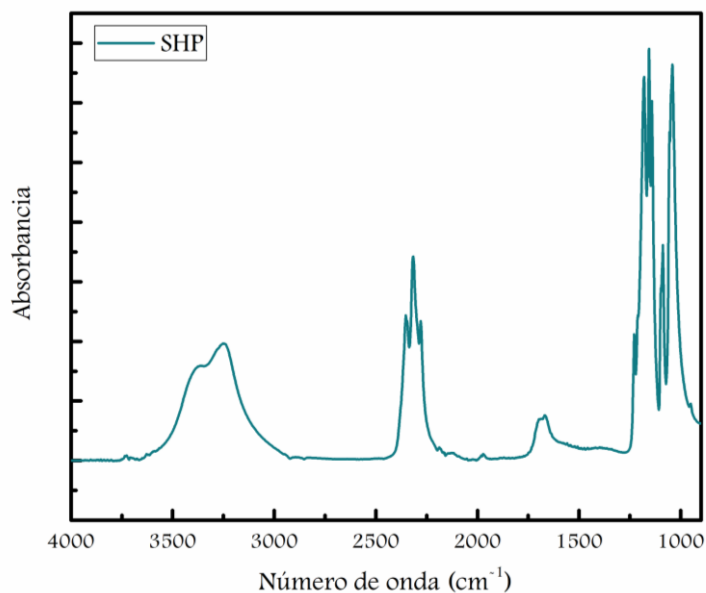


Figura 2.6. Espectros FTIR del SHP.

Solventes:

Se utilizó agua destilada y alcohol etílico al 96% para disolver el catalizador y el agente ligante y compuesto activo, respectivamente.

2.2. Metodología general para la preparación de las muestras

La metodología de modificación de papel comercial constó básicamente de 3 pasos:

- agregado de reactivos en solución,
- evaporación del solvente
- curado. (para este paso se utilizaron diferentes tecnologías de calentamiento, como convección, infrarrojo, microondas y conducción).

Se utilizaron muestras de papel de 10 x 15 cm, excepto para aquellas curadas con microondas en las cuales las medidas fueron 1 x 8 cm.

Se prepararon dos soluciones de reactivos. En la primera, se disolvió el BTCA y el eugenol en etanol (96% v/v); mientras que el catalizador (SHP) fue disuelto con agua destilada. La cantidad de solventes se mantuvo constante para todos los ensayos, siendo 3.7 ml de etanol y 0.3 ml de agua por muestra.

La cantidad de eugenol a incorporar en el papel se expresó como porcentaje de compuesto activo respecto al peso de papel seco y en función de ello, se calculó la cantidad a incorporar en la solución. Esta cantidad fue variable y se utilizaron diferentes rangos de acuerdo a la metodología de curado propuesta. Las cantidades utilizadas, determinadas por el diseño experimental en cada metodología de curado propuesta, serán mostradas en la sección 2.4. Por otra parte, para el BTCA y el SHP, se mantuvo constante la relación molar con respecto al eugenol (BTCA:eugenol y SHP:eugenol) para todos los ensayos, siendo 2:1 y 1:1, respectivamente.

El agregado de las soluciones sobre el papel se realizó con un aerógrafo con el fin de asegurar una buena distribución de los reactivos a partir de la atomización homogénea de los mismos. El mismo se llevó a cabo en dos etapas, primero, las muestras fueron atomizadas con la solución de BTCA y eugenol en alcohol a temperatura ambiente. Luego, se dejaron secar durante 12 horas a temperatura ambiente con el objetivo de eliminar el solvente. En la segunda etapa, las muestras fueron atomizadas de la misma forma con la solución de catalizador y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 12 horas también. Finalmente, las muestras fueron curadas según las diferentes metodologías (convección, infrarrojo, microondas y conducción) y según los parámetros operativos establecidos para cada caso (Sección 2.4). En la Figura 2.7 se muestra el esquema del proceso de preparación del papel.

Para un mejor análisis, de la influencia de la modificación del papel sobre las propiedades finales, se prepararon muestras siguiendo el mismo procedimiento, pero en ausencia de eugenol, utilizando sólo BTCA y SPH en cantidades correspondientes a la muestra bajo comparación.

Por último, para verificar si la reacción fue exitosa, se llevó a cabo un análisis comparativo de muestras curadas y de muestras curadas a las que se le extrajo (por lavado) el eugenol que no se unió químicamente. Debe tenerse en cuenta que el eugenol es soluble en mezclas de agua y alcohol. De esta manera, la mitad de las muestras se lavó con esta mezcla (30% de agua y 70% de alcohol) para eliminar los reactivos que no reaccionaron. Estas muestras se utilizaron también para analizar comparativamente la durabilidad del agente, y de su actividad, luego de ser lavadas.

De acuerdo a esto, el set de muestras que será evaluado a lo largo de la tesis será nombrado de la siguiente manera: papel virgen (FV), papel modificado (PM), papel modificado sin eugenol (PMsE), papel modificado y lavado (PML) y papel modificado

sin eugenol y lavado (PMsEL). Se utilizarán algunas o todas ellas dependiendo de los que se quiera analizar en los diferentes métodos de caracterización.

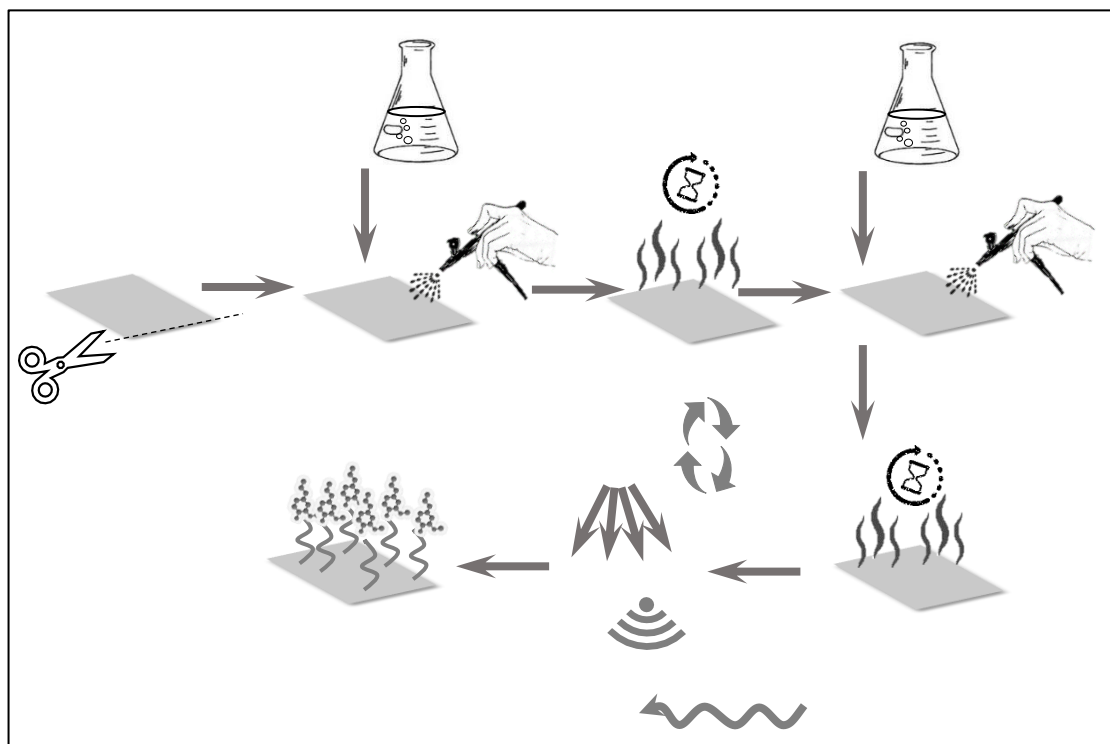


Figura 2.7. Diagrama de flujo de la preparación de las muestras

2.3. Diseño de experimentos y análisis estadístico de datos

Base teórica: La metodología de superficie de respuesta (MSR) es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas, que permiten obtener modelos polinómicos por regresión a los datos experimentales. De esta manera, es posible determinar las condiciones óptimas de operación en sistemas en los cuales la respuesta se ve influenciada por varios factores (variables independientes). Para establecer la relación entre la respuesta y las variables independientes se emplean datos cuantitativos obtenidos de un diseño óptimo de experimentos. Las técnicas de Diseño Óptimo de Experimentos (DOE) hacen uso de herramientas estadísticas que permiten la selección de un mínimo número de experiencias, distribuidas dentro de la región experimental. Las condiciones (o niveles) de cada variable independiente son modificadas simultáneamente de un experimento a otro, lo que permite evaluar efectos de interacción de variables sobre la respuesta (Gutiérrez and Salazar 2008; Montgomery 2012).

Con objeto de evaluar la influencia de los parámetros operativos o de las variables de reacción dentro de una región específica de condiciones en base a la metodología de

superficie de respuesta (RSM), se seleccionó, para cada metodología de curado, un diseño experimental para determinar los experimentos a realizar.

La relación funcional real entre los factores y las respuestas se desconoce, por lo que se establece una aproximación a la relación entre la variable dependiente (respuesta) $Y=f(X_i)$ y el conjunto de variables independientes (factores) (X_i) mediante un modelo matemático polinomial multivariado, obtenido por estimaciones de mínimos cuadrados a partir de las respuestas obtenidas experimentalmente. Estas últimas se ajustaron al siguiente modelo polinómico de segundo grado:

$$Y = b_0 + \sum b_i \cdot x_i + \sum b_{ii} \cdot x_i^2 + \sum \sum b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j \quad (2.1)$$

donde Y es la respuesta prevista, b_0 es el promedio de todas las respuestas experimentales, b_i el principal coeficiente de efecto de la variable x_i , b_{ii} el coeficiente de segundo orden de la variable x_i , y b_{ij} el coeficiente de efecto de interacción entre las variables x_i y x_j ($i \neq j$). Las variables independientes y sus efectos, así como los efectos de curvatura (interacciones) sobre la respuesta estudiada, se evaluaron estadísticamente. Un diseño Doehlert (Doehlert 1970) se seleccionó con el fin de estimar los parámetros de la ecuación 2.1 para cada metodología de curado. La particularidad de este diseño es que presenta una distribución de puntos igualmente espaciados y, en contraste con los diseños conocidos, las matrices Doehlert son más uniformes y eficientes (número de experimentos igual a $k^2 + k + 1$ siendo k el número de factores).

En cada caso, se realizó un diseño experimental donde se seleccionaron las variables operativas o de reacción según la tecnología a emplear. En todos los casos se usaron 3 variables para los cuales la matriz experimental contenía trece experimentos uniformemente distribuidos representando los vértices de un cubo octaedro o como se muestra en la Figura 2.8.

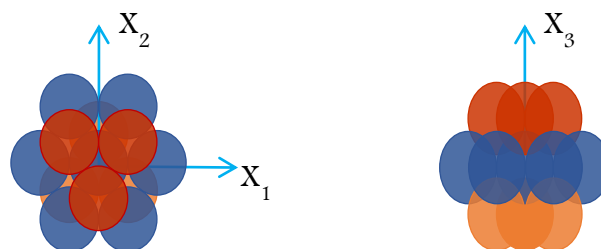


Figura 2.8. Arreglo para un diseño de experimentos Doehlert de tres variables.

Los valores de las variables fueron normalizados o codificados como: $x_i = (U_i - U_M)/\Delta U$. Donde x_i es la variable codificada en un rango que va desde -1 a $+1$, U_i el valor de la variable efectiva, U_M el valor central del rango de la variable y ΔU el paso de la variable ($\Delta U = (U_{i,Max} - U_{i,Min})/2$).

Las variables analizadas dependieron de cada tecnología evaluada. En el caso de la tecnología de convección las variables seleccionadas fueron la temperatura de reacción, el tiempo de reacción y la cantidad de eugenol con respecto al peso del papel. Estas mismas variables se utilizaron para la tecnología de curado por conducción. Mientras que para la tecnología de curado por infrarrojo las variables seleccionadas fueron la potencia de la fuente calefactora, la distancia de la muestra a la fuente y el tiempo. Por último, para la tecnología de curado por microondas las variables estudiadas fueron la potencia, el tiempo y la cantidad de compuesto activo en relación con el peso del papel. Por su parte, las respuestas analizadas fueron el avance de reacción, y algunas propiedades del papel que son importantes para su aplicación como envase de alimentos, como la diferencia de color con respecto al papel virgen (ΔE^*) y propiedades mecánicas como resistencia a la tracción, módulo de Young y ductilidad (%EL). Estas respuestas fueron medidas para todos los casos excepto para el curado por microondas ya que a estas muestras no se le midió propiedades mecánicas debido a que el tamaño de las mismas fue diferente al resto por cuestiones operativas del equipo, y no permitían el ensayo mecánico.

El análisis estadístico de los resultados se efectuó por medio del software comercial STATGRAPHICS Centurión, versión XV.1 (Virginia, USA). Se analizaron los efectos sobre las respuestas estudiadas y se ajustaron las respuestas mediante modelos de regresión múltiple. Los modelos se evaluaron por medio de los coeficientes de determinación o de regresión (R^2). La significancia estadística de los factores y de sus efectos de interacción se determinó mediante la prueba de ANOVA, siendo estadísticamente significativas las variables que daban como resultado $p < 0.05$.

Una herramienta interesante para explorar cuando existen diferentes factores que afectan a más de una respuesta estudiada es la función deseabilidad. La metodología de multicriterio es muy útil para ser empleada en la optimización y es aplicable cuando varias respuestas han sido estudiadas simultáneamente. En nuestro caso, es de interés encontrar un compromiso entre el avance de reacción, la diferencia de color y la ductilidad (%EL) (como propiedad mecánica característica). Para ello, se utilizó la función deseabilidad que es la más utilizada actualmente para este fin (Murphy, Tsui, and Allen 2005). La escala de la función deseabilidad (d) va desde $d=0$ a $d=1$. Las ventajas de esta función han sido reportadas para múltiples y variadas aplicaciones (Bezerra et al. 2008).

2.4. Diseño de experimentos de curado y descripción del método

A continuación, se describen las diferentes tecnologías de curado empleadas, los equipos utilizados y sus respectivos parámetros o variables de trabajo. El fundamento teórico de cada técnica es detallado en el Anexo A.

2.4.1. Convección

Para llevar a cabo la reacción de modificación mediante curado por convección se seleccionaron como variables la temperatura de reacción (120-180 °C), el tiempo de reacción (15-60 min) y la cantidad de eugenol a impregnar respecto al peso de papel (2-8 %). Estas condiciones de trabajo y los rangos de las variables fueron elegidas teniendo en cuenta un análisis previo donde se efectuaron pruebas para determinar los valores máximos y mínimos del modelo en los cuales hubiera ocurrencia de reacción y, a su vez, no estuviera comprometida la integridad física de la muestra de papel, además de tener en cuenta referencias bibliográficas (Martini et al. 2014).

En la Tabla 2.2 se presentan los valores codificados y reales de la matriz de experimentos de Doehlert ensayados para esta metodología. Se utilizaron 5 niveles para la temperatura, 7 niveles para el tiempo y 3 niveles para la cantidad de compuesto activo.

Tabla 2.2. Diseño de experimentos Doehlert para el curado por convección.

Exp.#	Temperatura		Tiempo		Cantidad de Eugenol	
	Codificado	Real (°C)	Codificado	Real (min)	Codificado	Real (%p/p)
R1	0	150	0	37.5	0	5
R2	1	180	0	37.5	0	5
R3	0.5	165	0.866	60.0	0	5
R4	0.5	165	0.289	45.0	0.816	8
R5	-1	120	0	37.5	0	5
R6	-0.5	135	0.866	15.0	0	5
R7	-0.5	135	0.289	30.0	-0.816	2
R8	0.5	165	0.866	15.0	0	5
R9	0.5	165	0.289	30.0	-0.816	2
R10	0	150	0.577	52.5	-0.816	2
R11	-0.5	135	0.866	60.0	0	5
R12	-0.5	135	0.289	45.0	0.816	8
R13	0	150	0.577	22.5	0.816	8

Para estas experiencias se utilizó una estufa de circulación forzada de la marca Marne que cuenta con un rango de temperatura de trabajo de 50 a 200 °C y una capacidad volumétrica de 96 litros.

2.4.2. Microondas

Para la tecnología de curado por microondas las variables operativas fueron la potencia (0.2 – 0.3 kW), el tiempo de reacción (120 – 240 s) y la cantidad de eugenol respecto al peso del papel (2 – 8 % p/p).

El equipo utilizado fue un horno microondas Discover SP (CEM, United Kingdom) que cuenta con una frecuencia de magnetron de 2450 MHz. El tamaño de las muestras fue

de 1 cm x 8 cm, debido a que el dispositivo para colocar la muestra en el horno es un tubo de vidrio, con dimensiones acotadas.

Los valores codificados y reales de la matriz de experimentos se muestran en la Tabla 2.3. En este caso, los niveles para la potencia fueron 5, 7 para el tiempo y 3 para la cantidad de eugenol.

Tabla 2.3. Diseño de experimentos Doehlert para el curado por microondas

Exp.#	Potencia		Tiempo		Cantidad de Eugenol	
	Codificado	Real (kW)	Codificado	Real (s)	Codificado	Real (%p/p)
R1	0	0.250	0	180.0	0	5
R2	1	0.300	0	180.0	0	5
R3	0.5	0.275	0.866	240.0	0	5
R4	-0.5	0.225	0.866	240.0	0	5
R5	-1	0.200	0	180.0	0	5
R6	-0.5	0.225	-0.866	120.0	0	5
R7	0.5	0.275	-0.866	120.0	0	5
R8	0.5	0.275	0.289	200.0	0.816	8
R9	-0.5	0.225	0.289	200.0	0.816	8
R10	0	0.250	-0.577	140.0	0.816	8
R11	0.5	0.275	-0.289	160.0	-0.816	2
R12	-0.5	0.225	-0.289	160.0	-0.816	2
R13	0	0.250	0.577	220.0	-0.816	2

2.4.3. Infrarrojo (IR)

En el caso del curado por infrarrojo las variables operativas elegidas fueron la potencia del horno (0.15 – 0.75 kW), el tiempo de reacción (30-210 s) y la distancia de las muestras a la fuente calefactora (10-20 cm). Para elegir los rangos de las variables operativas se realizaron algunas pruebas preliminares teniendo en cuenta siempre que hubiera ocurrencia de reacción y que el papel se mantenga íntegro. La cantidad de compuesto activo se fijó en 5%, debido a que en las pruebas preliminares con porcentajes menores no se observó reacción y a mayores cantidades en otras técnicas se observó una gran degradación del papel debido a este aumento. Además, de esta manera se tenían solo 3 variables al igual que en los otros curados, reduciendo así, la cantidad de experimentos a realizar.

Los valores codificados y reales de la matriz de experimentos se muestran en la Tabla 2.4. En este caso, los niveles para la potencia fueron 5, para el tiempo 7 y para la distancia a la fuente calefactora fueron 3.

Tabla 2.4. Diseño de experimentos Doehlert para el curado por infrarrojo.

Exp.#	Potencia		Tiempo		Distancia a la Fuente	
	Codificado	Real (kW)	Codificado	Real (s)	Codificado	Real (cm)
R1	0	0.45	0	120	0	15
R2	1	0.75	0	120	0	15
R3	0.5	0.60	0.866	210	0	15
R4	-0.5	0.30	0.866	210	0	15
R5	-1	0.15	0	120	0	15
R6	-0.5	0.30	-0.866	30	0	15
R7	0.5	0.60	-0.866	30	0	15
R8	0.5	0.60	0.289	150	0.816	20
R9	-0.5	0.30	0.289	150	0.816	20
R10	0	0.45	-0.577	60	0.816	20
R11	0.5	0.60	-0.289	90	-0.816	10
R12	-0.5	0.30	-0.289	90	-0.816	10
R13	0	0.45	0.577	180	-0.816	10

El equipo utilizado en este caso fue un horno IR que consiste en una cámara de metal aislada (1.1 x 0.35 x 0.35 m, medidas externas) con 15 tubos de cuarzo, con una distancia entre ellos de 64 mm (de centro a centro). Cada tubo tiene una potencia de 0.15 kW y tienen interruptores individuales de encendido y apagado. El horno tiene tres posiciones diferentes de la bandeja portadora de la muestra a la fuente de calor: 0.1, 0.15 y 0.2 m. El horno fue construido para la realización de un Proyecto Integrador de la carrera de Ingeniería Química de la misma casa de estudios (Gili & Palavacino, 2013).

2.4.4. Conducción

El curado por conducción se realizó utilizando como variables la temperatura de reacción (120 - 180 °C), el tiempo de contacto (reacción) (5 a 60 s) y la cantidad de eugenol respecto al peso del papel (2 a 5 % p/p). Estas variables fueron elegidas en función de los resultados obtenidos en las tecnologías previamente estudiadas, y también teniendo en cuenta ensayos preliminares, asegurando la ocurrencia de reacción y que no se deteriore el aspecto físico del papel.

Los valores codificados y reales de la matriz de experimentos se muestran en la Tabla 2.5. Para la temperatura se utilizaron 5 niveles, para el tiempo 7 y para la cantidad de eugenol respecto al peso de papel fueron 3.

Tabla 2.5. Diseño de experimentos Doehlert para el curado por conducción.

Exp.#	Temperatura		Tiempo		Cantidad de Eugenol	
	Codificado	Real (°C)	Codificado	Real (s)	Codificado	Real (%p/p)
R1	0	180	0	33	0	3.5
R2	1	200	0	33	0	3.5
R3	0.5	190	0.866	60	0	3.5
R4	0.5	190	0.866	60	0	3.5
R5	-1	160	0	33	0	3.5
R6	-0.5	170	-0.866	5	0	3.5
R7	-0.5	170	-0.866	5	0	3.5
R8	0.5	190	0.289	42	0.816	5
R9	0.5	190	0.289	42	0.816	5
R10	0	180	-0.577	14	0.816	5
R11	-0.5	170	-0.289	23	-0.816	2
R12	-0.5	170	-0.289	23	-0.816	2
R13	0	180	0.577	51	-0.816	2

En este trabajo se utilizó una plancha sublimadora automática (Microtec Technology, China) de un tamaño de la placa calefactora de 38 x 38 cm, que cuenta con un rango de temperatura de 0 a 230 °C y 4 niveles de presión, utilizándose siempre el nivel 0 debido a que era el único que mantenía en contacto la placa calefactora y la muestra de papel.

2.5. Caracterización

Todas las muestras fueron caracterizadas con las técnicas que se describen a continuación cuyos fundamentos teóricos se detallan en el Anexo B.

La caracterización de los papeles preparados se realizó en dos etapas. En la primera se analizó *la ocurrencia y avance de la reacción* utilizando espectroscopía de infrarrojo y espectrofotometría ultravioleta; *el color*, con medidas específicas ya que la apariencia es muy importante en la aplicación para envasado de alimentos; y *las propiedades mecánicas a tracción* utilizando una máquina de ensayos universal. Estas propiedades fueron utilizadas como respuestas del diseño experimental, y aplicadas para la determinación de las condiciones óptimas de operación para cada metodología de curado mediante la función deseabilidad.

En una segunda etapa, se realizó una caracterización más exhaustiva y amplia de las propiedades del papel, realizando ensayos sobre el papel modificado en las condiciones óptimas determinadas anteriormente. Para ello se evaluó biodegradabilidad, absorción de agua, y propiedades activas, tales como actividad antioxidante, antimicrobiana e

insecticida/insectífuga. Además, se complementó el análisis de propiedades mecánicas de tracción con otras como rasgado y punzonado muy pertinentes para el análisis de los papeles en envases. Estos análisis se complementaron con estudios de la morfología final resultante utilizando microscopía electrónica de barrido.

Asimismo, se evaluó la interacción entre el envase (preparado con los papeles bioactivos) y el alimento a partir del sensado de la mejora en la conservación del alimento, sus propiedades organolépticas y la posible migración de reactivos. La metodología seguida para cada una de estas técnicas de caracterización se detalla a continuación, mientras que los fundamentos teóricos de las mismas se detallan en el Anexo B.

2.5.1. Ocurrencia y avance de reacción

La ocurrencia y el avance de reacción fueron medidas por dos técnicas analíticas diferentes (FTIR y UV-vis) que se detallan a continuación.

2.5.1.1. Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)

Esta técnica se utilizó para evaluar la ocurrencia y avance de la reacción, analizando la presencia e intensidad del enlace éster formado durante la reacción de injerto y/o detección de picos característicos de los reactivos. Para ello se utilizó un equipo Nicolet iN10 MX integrado con un microscopio óptico, en modo transmisión. Los espectros fueron registrados usando un rango espectral desde 600 a 4000 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y una acumulación de 16 análisis a temperatura ambiente. En todos los casos, los espectros se realizaron directamente en el papel. Se realizaron 3 medidas de cada muestra. Con el fin de obtener una correcta caracterización de la reacción, los papeles fueron lavados con agua y alcohol, 30% y 70% respectivamente, para eliminar los reactivos no reaccionados y luego se realizó un lavado con una solución de NaOH 0.1 M para convertir los ácidos carboxílicos no reaccionados en carboxilatos y poder utilizar así estos picos para un análisis cuantitativo de la reacción (Martini et al. 2014).

2.5.1.2. Espectrofotometría UV-Vis de sólidos (UV)

Esta técnica se utilizó de manera complementaria a la FTIR para determinar ocurrencia y avance de reacción. Para ello, todas las muestras preparadas fueron analizadas en un espectrómetro UV-Vis miniatura marca StellarNet para sólidos. Los espectros fueron tomados en una franja de 200 a 1100 nm con una resolución de 0.5 nm. (Martini et al. 2014).

2.5.2. Color

El color de los papeles modificados y del papel virgen fue medido por un colorímetro CR-400, marca Konica Minolta Sensing. Se obtuvieron las tres coordenadas (L, a y b) del espacio de color CIE (Comission International d'Eclairage) para cada muestra y la diferencia de color total con respecto al papel sin modificar se calculó con la siguiente fórmula:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (2.2)$$

Se realizó la medición de tres puntos aleatorios en cada muestra y el valor informado es un promedio de las mismas (Kirwan 2005).

2.5.3. Propiedades mecánicas

2.5.3.1. Tracción

Para estas mediciones se utilizó una máquina de ensayo universal Instron 2519-104, con una carga de 0.5 kN, y una velocidad de separación de las mordazas de 30 mm/min. De cada muestra se prepararon 10 probetas rectangulares (0.01 m x 0.15 m). A cada una de estas probetas se le midió el espesor y el ancho en 3 puntos diferentes, y el promedio de las mediciones se ingresó al software del equipo para el cálculo de las propiedades. La distancia inicial de separación de las mordazas fue de 0.1 m. Se registraron los valores de la resistencia a la tracción en el momento en que se realizó el corte de la muestra de prueba; la ductilidad mediante la elongación a la rotura (%EL), que se determinó a partir de la relación entre el alargamiento en la ruptura y la longitud inicial de la muestra; y el módulo de Young (E), que es el cociente entre el esfuerzo de tracción y la deformación del material en la zona de deformación elástica lineal. Los resultados informados son el promedio de las 10 mediciones. Antes de la prueba, las muestras fueron acondicionadas durante 24 horas a 22.0 ± 2.0 ° C y 50% de humedad relativa (HR).

2.5.3.2. Punzonado

La prueba de punción se realizó en un dinamómetro universal Instron 3369 equipado con una celda de carga de 1 kN, utilizando un dispositivo fabricado para este fin inspirado en Paper puncture tester® (registrado en Eslovaquia, oficina de propiedad industrial, modelo de utilidad no. 4329) (Bukovský et al. 2006). Las pruebas se realizaron a una velocidad constante de 250 mm/min hasta que el dispositivo atravesó el papel unos 7 mm. Los resultados son un promedio de diez mediciones. Antes de la prueba, las muestras fueron previamente acondicionado durante 24 horas a 22.0 ± 2.0 ° C y 50% de HR.

2.5.3.3. Rasgado

El ensayo de rasgado se realizó de acuerdo con la norma ASTM D 1938-02 (Test Method Standard 1938) utilizando un dinamómetro universal Instron 3369 con una celda de carga de 1 kN y una velocidad de separación de mordazas de 250 mm/min. La separación inicial entre las mordazas fue de 40 mm. Los resultados son el promedio de 10 mediciones. Antes de la prueba, las muestras fueron previamente acondicionado durante 24 horas a 22.0 ± 2.0 ° C y 50% de HR.

2.5.4. Microscopía electrónica

Se utilizó la técnica de SEM para analizar las características morfológica de los papeles modificados comparados con el papel sin modificar. El microscopio utilizado fue un EVO 40XVP, ZEISS EVO Series Scanning Electron Microscopes, con un detector Everhart Thornley SE y se utilizó el software SmartSEMTM. Las muestras fueron analizadas en la superficie y también fueron analizadas en el centro, para ello fueron cortadas con bisturí con el fin de generar un corte limpio. Para su análisis fueron cubiertas con una capa de oro de aproximadamente 300 Å utilizando una metalizadora por plasma de Argón (sputter coater PELCO 91000). Las muestras se irradiaron con 15 kV.

2.5.5. Absorción de agua

Para los experimentos de absorción de agua, se utilizó la norma TAPPI T 441 (método Cobb) (Tappi Standard Test 2009). Para el mismo, se utilizaron cinco muestras del mismo grupo para establecer los valores promedio de absorción de agua para cada material. Antes de la prueba, las muestras fueron previamente acondicionadas durante 24 horas a 22.0 ± 2.0 ° C y 50% de HR. Para realizar la prueba se utilizó un dispositivo que se compone de una base metálica, 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). Para la prueba, se cortó una muestra de papel de 10 x 10 cm y se pesó con una precisión de 0.01 gramos, colocándola y ajustándola sobre el caucho o goma de la base, con la cara a analizar hacia arriba.

Posteriormente, se vertió sobre la muestra 50 ml de agua destilada a 20 °C y se lo mantuvo durante 2 min. Finalizado el tiempo se eliminó todo el líquido, se retiró la muestra y se le quitó el exceso de agua de su superficie mediante papel secante. Para eliminar el efecto de los bordes la muestra se cortó nuevamente hasta obtener un cuadrado de 5 x 5 cm y se pesó la pieza obtenida. De este modo la absorción de agua (A), se determinó como:

$$A = (P_f - P_i)/S \quad (2.3)$$

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 m x 0.05 m) y A el índice de absorción medido en g/m². El P_i se calculó proporcionalmente teniendo en cuenta el tamaño y peso inicial de la muestra.

2.5.6. Biodegradabilidad

La capacidad de degradación del papel modificado se determinó mediante el test de enterramiento de suelo, siguiendo el método descrito por González and Alvarez Igarzabal (2013) con algunas modificaciones. Los experimentos se llevaron a cabo en una caja de plástico (25 cm x 20 cm X 12 cm) que contenía 3053 g (base seca) de suelo caracterizado. Las principales características del compost son las siguientes: contenido de humedad: 40%; materia orgánica: 20%; cenizas: 45%; Relación C / N: 7,7; pH: 6.2 y conductividad eléctrica: 1.1 mmhos / cm. Las muestras se cortaron en forma cuadrada (3 cm x 3 cm), se secaron hasta peso constante en un horno a 105 °C para eliminar la humedad y se pesaron. Luego, los papeles se enterraron a 8 cm de profundidad desde la superficie del suelo, lo que favoreció las condiciones de degradación aeróbica. Las muestras se colocaron entre mallas de plástico para facilitar la recuperación de las muestras degradadas y para permitir el acceso de microorganismos y humedad. La prueba se realizó a 25 ± 2 °C y $45 \pm 5\%$ de HR agregando agua periódicamente. La fluctuación de la humedad del suelo se midió con el medidor de humedad del suelo Fieldscout TDR 150. Se tomaron muestras del suelo en diferentes momentos, se limpiaron con un cepillo y agua destilada. Después de eso, se secaron en un horno a 105 °C hasta peso constante. Finalmente, la capacidad de biodegradación de los papeles se expresó como porcentaje de pérdida de peso promedio (% PP) en relación con el peso inicial de las muestras.

2.5.7. Bioactividad

Mediante las técnicas descriptas a continuación, se evaluaron las propiedades bioactivas del papel modificado, para evaluar su posible aplicación en el envasado activo de alimentos.

2.5.7.1. Actividad antioxidante

En este trabajo se aplicó un ensayo de inhibición DDPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazilo) (Goñi et al. 2016) con algunas modificaciones para evaluar la actividad de eliminación de radicales libres del papel modificado, comparado con el papel sin modificar (control). Un mayor detalle del fundamento de la técnica se describe en el Anexo B (B.7.1). Las muestras a evaluar se cortaron (2 x 2.5 mm), se pesaron y se colocaron en viales. Luego, se añadió a cada uno 5 ml de una solución de DPPH (0.05 g / l en metanol). Todas las muestras fueron almacenadas y protegidas de la luz durante 24 hs, a temperatura ambiente. Después de esto se midió, la absorbancia de la solución resultante a 517 nm en un espectrofotómetro UV/vis (Lambda 25, Perkin Elmer, EE.

UU.). Los resultados de la actividad antioxidante se expresaron como inhibición de DPPH (% I), calculados de la siguiente manera:

$$\% I = \left(\frac{A_c - A_m}{A_c} \right) \times 100 \quad (2.4)$$

donde A_c y A_m son los valores de absorbancia 515 nm del papel virgen y el papel modificado, respectivamente.

2.5.7.2. Repelencia y actividad insecticida

La repelencia de insectos del papel modificado se evaluó utilizando la prueba de preferencia de área (Licciardello et al. 2013), frente a dos especies diferentes de gorgojos, *Tribolium castaneum* y *Rhyzopertha dominica*. El mismo consistió en colocar en una placa de Petri dos semicírculos de papel, medio círculo es un papel sin tratamiento y el otro medio es un papel tratado. Sobre esta placa, se colocaron los insectos en el centro de la cápsula, se taparon y se dejaron por 24 h. Finalizado este tiempo, se registró el número de insectos presentes en el papel virgen (N_c) y el papel tratado (N_T). Los resultados se expresan como porcentaje de repelencia (%R), como muestra la siguiente ecuación:

$$\%R = \left(\frac{N_T - N_c}{N_T + N_c} \right) \times 100 \quad (2.5)$$

Valores negativos indican actividad repelente, mientras que valores positivos indican actividad atrayente.

La capacidad insecticida se determinó en el mismo ensayo. Para ello, se contabilizó el número de gorgojos muertos luego de las 48 h. Los resultados se expresaron como porcentaje de mortalidad (% M). Los resultados de ambos ensayos son el promedio de tres mediciones.

2.5.7.3. Actividad antimicrobiana

La actividad antimicrobiana de los papeles preparados en condiciones óptimas frente a la bacteria gram negativa *Escherichia coli* se evaluó mediante la técnica estandarizada ASTM E2149 (ASTM International 2013), diseñada especialmente para antimicrobianos que están fijados en la superficie del material a evaluar.

En primer lugar, se preparó el inóculo, para el cual se cultivó *Escherichia coli* por 18 h en caldo de soja triptona estéril a 35° C. Luego, se diluyó el cultivo con la solución buffer estéril hasta que la solución tuvo una concentración entre 1.5 – 3.0 x 10⁻⁸ CFU/ml correspondiente a una absorbancia de 0.28 a 475 nm, medido espectrofotométricamente. Finalmente, se realizaron las diluciones necesarias para

obtener una concentración entre $1.5 - 3.0 \times 10^{-5}$ CFU/ml. Esta solución fue la dilución bacteriana (inóculo) de trabajo.

Posteriormente, 1 g de cada muestra a analizar se colocó en un matraz conteniendo 50 ml de buffer KH_2PO_4 estéril. Además, se preparó un matraz similar, pero sin muestra, el cual se usó como referencia (inóculo solo). A cada uno de estos matraces, se agregó 1 ml de la solución bacteriana preparada.

Para comenzar el ensayo, se determinó la concentración bacteriana de la solución en el tiempo cero realizando diluciones en serie y recuento de placas estándar a partir del matraz de muestra “inóculo solo”, para corroborar el estado del inóculo y su correcto crecimiento con el paso del tiempo. Posteriormente, todos los frascos se incubaron a 25°C , durante una hora, con agitación continua a 200 rpm. Finalizado este tiempo, se hicieron diluciones en serie de la suspensión bacteriana en contacto con cada muestra, colocándolas 0.1 ml de cada dilución en placas de Petri por triplicado. Todas las placas de Petri inoculadas se incuban a 37°C durante 24 h.

Finalmente, se realizó el recuento de las bacterias en la placa de Petri y se promedió los valores de los triplicados. Los resultados se expresaron como unidades formadoras de colonias por mililitro (CFU/ml) y el porcentaje de reducción bacteriana se calculó usando las siguientes formulas:

$$\text{Reducción}(\%)(\frac{\text{UFC}}{\text{ml}}) = \frac{C-A}{C} \times 100 \quad (2.5)$$

$$\text{Log}_{10} \text{ de reducción de bacterias} = \text{Log}_{10}(C) - \text{Log}_{10}(A) \quad (2.6)$$

Donde:

A=UFC por ml para el matraz que contiene el papel modificado, después del tiempo de contacto (1h).

C=UFC por ml para el matraz “control”, en este caso aquel correspondiente al papel virgen, después del tiempo de contacto especificado.

2.5.8. Análisis del desempeño bioactivo en prototipos de envases

Con las condiciones obtenidas como óptimas en el curado por conducción se realizó una evaluación del rendimiento bioactivo del papel para su aplicación como envase de alimentos, particularmente para derivados de granos, como harina de trigo, los cuales son muy susceptibles al ataque de plagas. Para ello, se fabricaron dos tipos de prototipo de envases dependiendo de la propiedad a evaluar: **1)** paquetes de 25 g y **2)** paquetes de 1 kg. Para los primeros, se utilizó la misma relación superficie de papel/peso de la harina, que los paquetes de harina de trigo comerciales, mientras que para los segundos se mantuvieron las medidas exactas de los comerciales.

2.5.8.1. Actividad insecticida

Se evaluó la actividad insecticida/insectífuga de los papeles modificados contra los gorgojos *T. castaneum* en paquetes de harina de trigo, utilizando el prototipo tipo 1. El ensayo se realizó para todos los tratamientos (PM, PMsE, PML, MPsEL) y se usó el PV como control. Para cada tratamiento, se colocaron tres paquetes en un recipiente cerrado con pequeñas aberturas de orificios para la ventilación. Luego se liberaron 15 gorgojos en el centro del recipiente y se cerró la tapa. Los recipientes se mantuvieron a 30 ± 2 ° C. Después de 21 días, se registraron datos del porcentaje de gorgojos vivos y muertos fuera del paquete y la cantidad de gorgojos que lo infestan (adentro). Todas las determinaciones se hicieron por duplicado.

2.5.8.2. Migración de reactivos

Se prepararon paquetes de harina de trigo de 1 kg (prototipo 2) con todas las muestras de papel y se almacenaron durante dos meses en condiciones normales de almacenamiento (área oscura, limpia y ventilada a temperatura ambiente entre 20 ° y 30 ° C, dependiendo de las condiciones climáticas). Después de este tiempo, se evaluó la migración de los reactivos a los alimentos a través de las técnicas de espectroscopía de infrarrojos (FTIR) y UV visible (UV-vis). Para este propósito, se tomaron tres muestras de diferentes zonas del paquete: dos muestras cerca de la superficie del papel, una muestra en el centro del paquete.

Los espectros infrarrojos y UV-vis de la harina envasada en PV, PM, y PMsE se obtuvieron siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.5.1.1 y 2.5.12, para detectar los grupos funcionales típicos de los reactivos utilizados en la modificación.

2.5.8.3. Características organolépticas

Se realizó una evaluación sensorial de la harina de trigo envasada en el prototipo 2 luego de dos meses de almacenamiento según descripción anterior (sección 2.5.3.2), y de galletas preparadas con esta harina. Esta evaluación se realizó en un laboratorio preparado para tal fin, con compartimentos divididos individualmente bajo un ambiente controlado.

La evaluación de la harina de trigo envasada en diferentes muestras de papel fue realizada por 6 panelistas capacitados (3 hombres y 3 mujeres en el grupo de edad de 22 a 50 años). Cada muestra se codificó antes de la prueba y se colocó de una de manera aleatoria. Las muestras codificadas de harina se presentaron a los jueces para evaluar tres atributos: aspecto general, color y olor, según las instrucciones. Las muestras se entregaron todas juntas, y la prueba se repitió tres veces en días diferentes (días

alternos). Los panelistas debieron evaluar las muestras e indicar si encontraron entre ellas diferencias de alguno de los atributos.

Por otra parte, las propiedades organolépticas de las galletas hechas con harina de trigo de almacenamiento se evaluaron mediante una prueba discriminatoria de dúo-trío. Las galletas se prepararon utilizando los siguientes ingredientes: harina de trigo (000, Pureza) (500 g), materia grasa (aceite de girasol) (60 ml), azúcar (5 g), sal (10 g), levadura seca (10 g), y agua (115 ml). La masa se amasó y se estiró hasta un espesor uniforme de 0.25 cm y se cortó en formas rectangulares de 1.5 x 10 cm. La cocción se realizó a 140°C durante 50 min. Las muestras de galletas se enfriaron y almacenaron en recipientes herméticos.

La prueba discriminatoria de dúo-trío fue realizada por 25 participantes voluntarios, sin entrenamiento y de diferentes orígenes (edad, género y profesiones). Se dieron cuatro juegos de muestras a cada panelista para comparar las galletas preparadas con harina envasada en el papel virgen (PV), con las hechas de harina almacenadas en envases de papel modificado (PM, PML, PMsE, PMsEL). Cada juego consistió en tres muestras: dos codificadas (una proveniente de papel modificado y una del papel virgen), y una muestra de referencia, la cual estaba preparada con harina envasada en papel virgen. Cada panelista tenía que indicar qué muestra codificada coincidía con la referencia. Se realizó un análisis estadístico de la prueba de dúo-trío según Meilgaard, Civille, and Carr (2006), que consideró el número mínimo de respuestas coincidentes utilizando una comparación de prueba de diferencia direccional bilateral con un nivel significativo del 5% (Ver Anexo B).

2.6. Bibliografía

- ASTM International. 2013. "ASTM E2149 – 13a. Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions." 1–5.
- Bezerra, Marcos Almeida, Ricardo Erthal Santelli, Eliane Padua Oliveira, Leonardo Silveira Villar, and Luciane Am??lia Escaleira. 2008. "Response Surface Methodology (RSM) as a Tool for Optimization in Analytical Chemistry." *Talanta* 76(5):965–77.
- Bukovský, V., M. Trnková, I. Kuka, A. Marková, and M. Marsala. 2006. "Paper Puncture Tester : A New Instrument for Facile Evaluation of Paper Strength." 3:59–62.
- Dhoot, G., R. Auras, M. Rubino, K. Dolan, and H. Soto-Valdez. 2009. "Determination of Eugenol Diffusion through LLDPE Using FTIR-ATR Flow Cell and HPLC Techniques." *Polymer* 50(6):1470–82.

- Doehlert, David H. 1970. "Uniform Shell Designs." *Applied Statistics* 19(3):231.
- Goñi, María L., Nicolás A. Gañan, Miriam C. Strumia, and Raquel E. Martini. 2016. "Eugenol-Loaded LLDPE Films with Antioxidant Activity by Supercritical Carbon Dioxide Impregnation." *The Journal of Supercritical Fluids* 111:28–35.
- González, Agustín and Cecilia I. Alvarez Igarzabal. 2013. "Soy Protein - Poly (Lactic Acid) Bilayer Films as Biodegradable Material for Active Food Packaging." *Food Hydrocolloids* 33(2):289–96.
- Gutiérrez, Humberto and Román Salazar. 2008. *Análisis y Diseño de Experimentos*. Vol. 53.
- Kirwan, Mark J. 2005. "PAPER AND PAPERBOARD Edited by Publishing." 429.
- Licciardello, F., G. Muratore, P. Suma, A. Russo, and C. Nerín. 2013. "Effectiveness of a Novel Insect-Repellent Food Packaging Incorporating Essential Oils against the Red Flour Beetle (*Tribolium Castaneum*)." *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 19:173–80.
- Martini, Raquel, Luis Serrano, Silvia Barbosa, and Jalel Labidi. 2014. "Antifungal Cellulose by Capsaicin Grafting." *Cellulose* 21(3):1909–19.
- Meilgaard, Morten C., Gail Vance Civille, and Thomas B. Carr. 2006. *Sensory Evaluation Techniques*. 4th ed. Taylor & Francis.
- Montgomery, Douglas C. 2012. "Design and Analysis of Experiments 8ed." *Design* 2:780 ST-Design and analysis of experiments. Adva.
- Murphy, Terrence E., Kwok-Leung Tsui, and Janet K. Allen. 2005. "A Review of Robust Design Methods for Multiple Responses." *Research in Engineering Design* 16(3):118–32.
- Tappi Standard Test. 2009. "Water Absorptiveness of Sized (Non-Bibulous) Paper , Paperboard , and Corrugated Fiberboard (Cobb Test)." *Tappi* 1–6.
- Test Method Standard. 1938. "Standard Test Method for Tear-Propagation Resistance (Trouser Tear) of Plastic Film and Thin Sheeting by a Single-Tear Method 1." 5–8.
- Yang, C., Dongzhong Chen, Jinping Guan, and Qingliang He. 2010. "Cross-Linking Cotton Cellulose by the Combination of Maleic Acid and Sodium Hypophosphite. 1. Fabric Wrinkle Resistance." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49(18):8325–32.
- Timothy J. Johnson, Tanya L. Myers, Yin-Fong Su, Russell G. Tonkyn, Molly Rose K. Kelly-Gorham, and Tyler O. Danby, "IARPA / PNNL Solid Phase IR Spectra" en NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, (obtenido 20 agosto 2019).

CAPÍTULO 3

MODIFICACIÓN POR CONVECCIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 3: MODIFICACIÓN POR CONVECCIÓN. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Ocurrencia y avance de reacción

Una vez realizadas las experiencias con los parámetros de reacción establecidos por el diseño de experimentos detallado en la Tabla 3.1, y antes de comenzar con el análisis de la influencia de los factores de reacción en el avance de la misma, se verificó la ocurrencia de la reacción mediante dos técnicas espectroscópicas independientes (FTIR y UV-vis).

Tabla 3.1. Diseño de experimentos Doehlert para el curado por convección.

Exp.#	Temperatura		Tiempo		Cantidad de Eugenol	
	Codificado	Real (°C)	Codificado	Real (min)	Codificado	Real (%p/p)
R1	0	150	0	37.5	0	5
R2	1	180	0	37.5	0	5
R3	0.5	165	0.866	60.0	0	5
R4	0.5	165	0.289	45.0	0.816	8
R5	-1	120	0	37.5	0	5
R6	-0.5	135	0.866	15.0	0	5
R7	-0.5	135	0.289	30.0	-0.816	2
R8	0.5	165	0.866	15.0	0	5
R9	0.5	165	0.289	30.0	-0.816	2
R10	0	150	0.577	52.5	-0.816	2
R11	-0.5	135	0.866	60.0	0	5
R12	-0.5	135	0.289	45.0	0.816	8
R13	0	150	0.577	22.5	0.816	8

Como ya fue mencionado en la introducción, el mecanismo de entrecruzamiento entre la celulosa y los ácidos policarboxílicos, como el BTCA es conocido (Yang et al. 2010). La reacción ocurre por deshidratación por debajo de la temperatura de curado de los ácidos policarboxílicos, produciendo un anhídrido intermedio que reacciona fácilmente con los grupos hidroxilo de la celulosa por esterificación. Los grupos carboxílicos remanentes pueden formar un segundo anhídrido que puede reaccionar con otra unidad de celulosa. De este mismo modo, se puede esperar que el grupo hidroxilo del eugenol reaccione directamente con el anhídrido de BTCA mientras éste reacciona simultáneamente con la celulosa. De este modo, el BTCA puede ser utilizado como agente ligante para conectar el eugenol con la celulosa a través de una esterificación (Hong and Sun 2008). En la Figura 3.1 se presenta el esquema de reacción del injerto de eugenol en celulosa utilizando como agente ligante ácido butanotetracarboxílico.

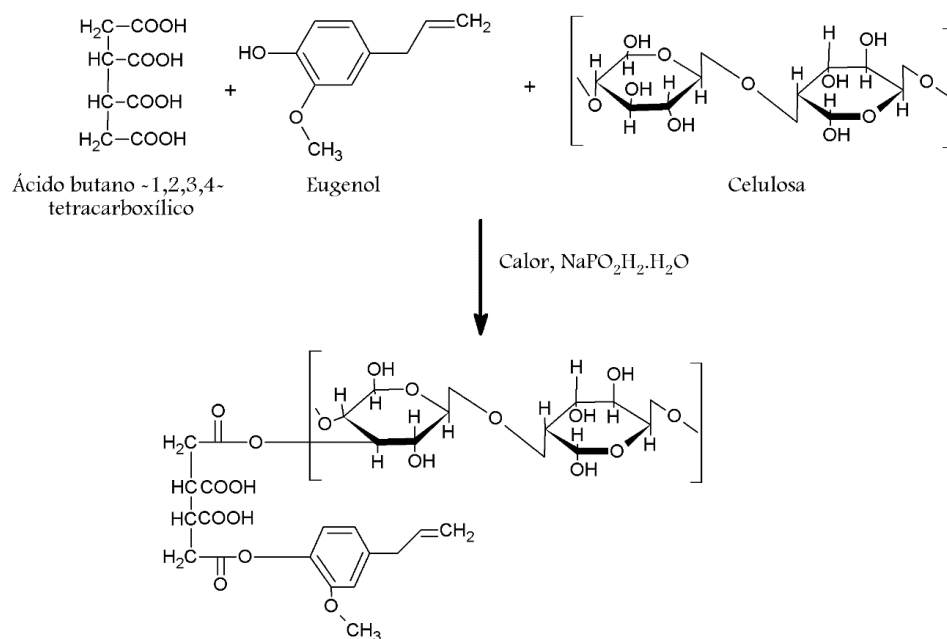


Figura 3.1. Representación esquemática del injerto de eugenol en celulosa utilizando ácido butanotetracarboxílico como agente ligante.

La ocurrencia de la reacción fue determinada inicialmente por FTIR, siguiendo los picos típicos de eugenol, los del ácido y aquellos formados durante la reacción. Para realizar este análisis los papeles modificados fueron lavados intensamente con alcohol y agua para eliminar los restos de reactivos. Después de la reacción con celulosa y del lavado, en la muestra se pueden detectar grupos carbonilos, esto es, los provenientes del éster formado durante la reacción y del ácido carboxílico (Yang et al. 2010). Las bandas del grupo éster y de los ácidos libres se solapan alrededor de 1720 cm^{-1} . Por esta razón las muestras fueron tratadas con una solución 0.1 M de NaOH para convertir el ácido carboxílico libre a carboxilato y poder utilizar así estos picos para un análisis cuantitativo de la reacción. De esta manera, el grupo carboxilato puede ser seguido a través del pico a 1580 cm^{-1} y el enlace éster a 1720 cm^{-1} . En la Figura 3.2 se muestran los espectros del papel virgen (PV) y el papel modificado lavado (PML), señalándose los picos característicos de la reacción.

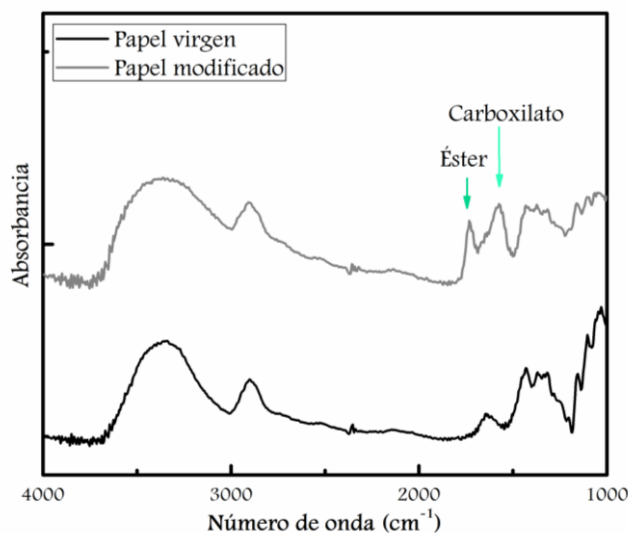


Figura 3.2. Espectro FTIR de papel sin modificar y del papel modificado.

Como puede verse en la Figura 3.2, el pico característico del eugenol a 1514 cm^{-1} , propio de la extensión del enlace aromático $\text{C}=\text{C}$ (Dhoot et al. 2009), no puede ser detectado en el papel modificado, lo cual puede deberse 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. Debido a esta dificultad, se caracterizó el producto de reacción mediante UV-vis para confirmar el injerto de eugenol.

Para tal fin, se utilizó un UV-vis para sólidos en modo reflectancia, buscando la absorbancia característica del eugenol a 280 nm. En la Figura 3.3 se puede notar la diferencia en la absorbancia del papel modificado y sin modificar encontrando un pico coincidente con el del eugenol, indicando la presencia de este compuesto en el papel.

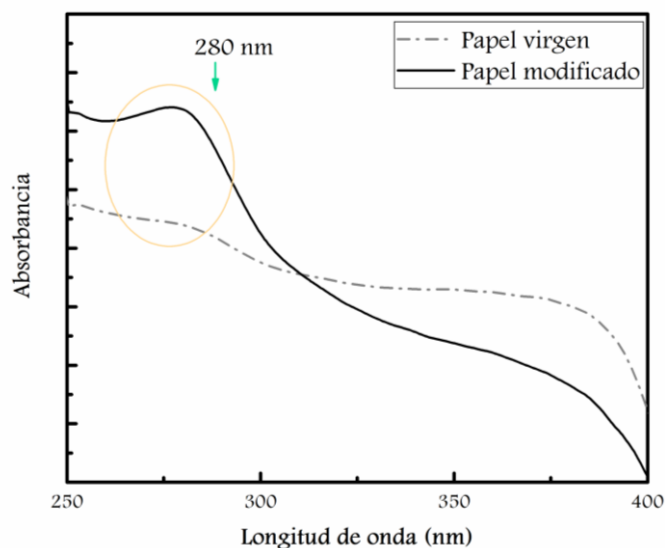


Figura 3.3. Espectro UV-vis en modo reflectancia de papel modificado y sin modificar

Una vez confirmada de esta manera la reacción de esterificación y el injerto de eugenol, se procedió con el análisis de las respuestas.

El avance de reacción para las distintas condiciones evaluadas fue medido por FTIR, debido a la simplicidad de la técnica y por facilitar su cuantificación relativa. Para ello, se siguió, por un lado, la intensidad del pico éster que nos da una idea del grado de reacción y, por otro lado, la relación de los picos carboxilato/éster que nos da indicio del grado de sustitución del ácido policarboxílico. Para este propósito, se normalizaron las absorbancias de ambos picos respecto a la banda a 1318 cm^{-1} asociada a la flexión del grupo C-H de la celulosa con el objetivo de independizarnos de las diferencias en el espesor de las muestras (Martini et al. 2014). La Tabla 3.2 muestra los valores de los resultados obtenidos para cada una de las muestras preparadas, como un promedio de tres mediciones.

Tabla 3.2. Intensidad relativa del pico éster y relación carboxilato/éster

	Intensidad relativa pico éster			Relación picos carboxilato/éster		
R1	0.42	±	0.13	2.04	±	0.38
R2	0.36	±	0.18	1.99	±	0.72
R3	0.52	±	0.35	2.07	±	1.10
R4	0.73	±	0.10	1.55	±	0.22
R5	0.28	±	0.02	3.06	±	0.08
R6	0.30	±	0.11	3.14	±	0.17
R7	0.09	±	0.04	7.00	±	2.65
R8	0.47	±	0.20	2.08	±	0.44
R9	0.62	±	0.14	1.70	±	0.26
R10	0.34	±	0.19	2.83	±	1.74
R11	0.24	±	0.20	10.04	±	1.09
R12	0.29	±	0.14	2.72	±	0.73
R13	0.58	±	0.17	1.56	±	0.13

Los modelos cuadráticos obtenidos para la intensidad del pico éster y la relación de los picos carboxilato/éster por ajuste de las respuestas de la Tabla 3.2 a la ecuación (2.1) son:

$$\begin{aligned}
 \text{Intensidad pico éster (A)} = & 0.42 + 0.19 X_{T(\varphi)} - 0.01 X_{t(\min)} + 0.11 X_{c.e.(\%)} - \\
 & 0.09 X_{T(\varphi)}^2 + 0.06 X_{T(\varphi)} X_{t(\min)} - 0.08 X_{T(\varphi)} X_{c.e.(\%)} - 0.01 X_{t(\min)}^2 - \\
 & 0.001 X_{t(\min)} X_{c.e.(\%)} + 0.05 X_{c.e.(\%)}^2 \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Relación picos carboxilato/éster} = & 2.043 - 2.202 X_{T(\text{°C})} + 1.355 X_{t(\text{min})} - \\
 & 1.162 X_{c.e.(%)^2} + 0.480 X_{T(\text{°C})}^2 - 3.991 X_{T(\text{°C})} X_{t(\text{min})} - 3.948 X_{T(\text{°C})} X_{c.e.(%)^2} + \\
 & 2.886 X_{t(\text{min})}^2 + 2.336 X_{t(\text{min})} X_{c.e.(%)^2} + 0.431 X_{c.e.(%)^2} \quad (3.2)
 \end{aligned}$$

Los coeficientes de correlación de estos modelos fueron $R^2 = 38,92\%$ y $R^2_{\text{ajustado}} = 29,48\%$, para la intensidad del pico éster y $R^2 = 31,96\%$ y $R^2_{\text{ajustado}} = 28,89\%$. para la relación de los picos carboxilato/éster. Estos valores obtenidos son bajos debido a la baja variabilidad de los parámetros medidos entre las muestras, pero, sin embargo, el modelo permite representar adecuadamente el efecto de cada variable sobre el avance de la reacción.

La Figura 3.4 muestra la influencia en la intensidad del pico éster de la temperatura y la cantidad de eugenol a tiempo constante (Fig. 3.4.a) y la temperatura y el tiempo a cantidad de eugenol constante (Fig. 3.4.b) a través de superficies de respuesta. Mientras que en la Figura 3.5 se presenta el diagrama de Pareto de los factores.

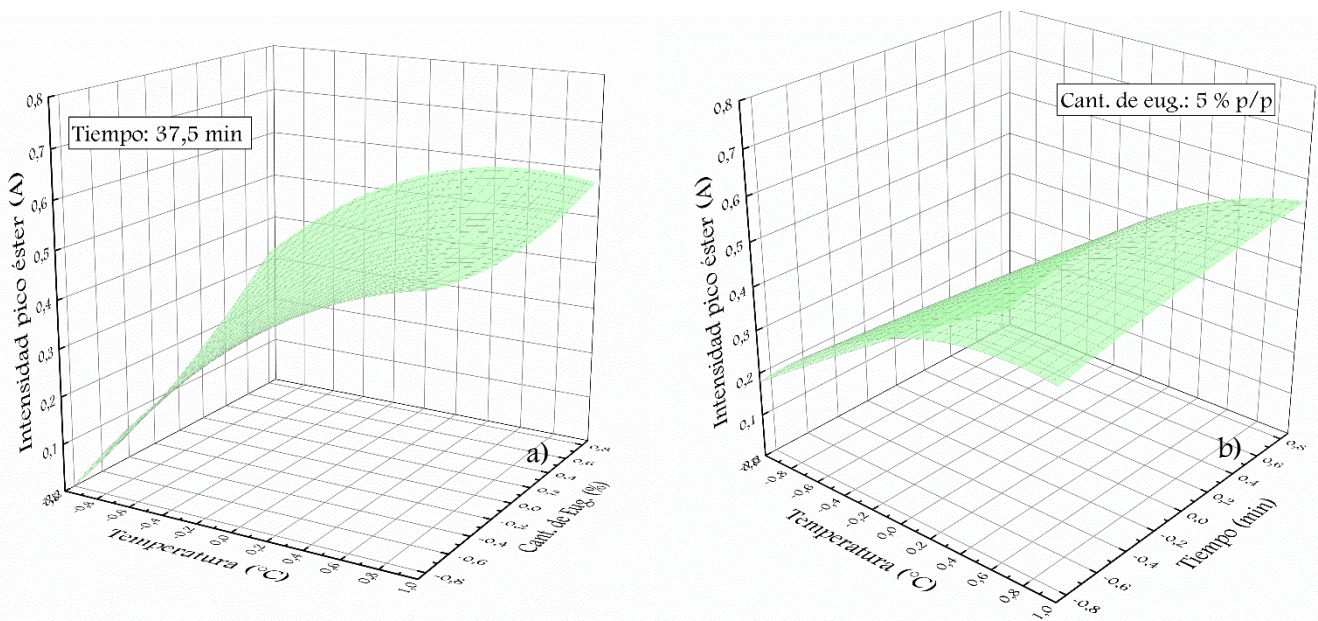


Figura 3.4. Superficies de respuestas para la intensidad del pico éster en función de: a) la temperatura y la cantidad de eugenol a tiempo constante (37.5 min), y para b) la temperatura y el tiempo a cantidad de eugenol constante (5% p/p).

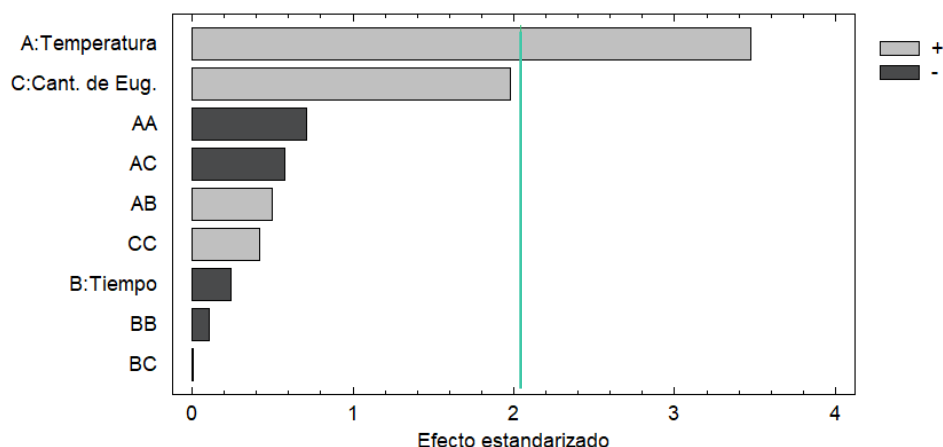


Figura 3.5. Diagrama de Pareto de los factores para la respuesta intensidad del pico éster.

A partir de este análisis combinado, es evidente que el principal factor que influye en el avance de la reacción es la temperatura, ya que el progreso esperado de la reacción aumenta a medida que aumenta la temperatura. Además, la cantidad de eugenol también produce un incremento en la reacción de injerto, mientras que el tiempo no produce cambios importantes. Para evaluar la influencia real de cada variable, se realizó la prueba ANOVA, y sus resultados se presentan en la Fig. 3.5. A partir de este análisis, es posible concluir que solo la temperatura es un factor significativo ($p < 0.05$) sobre el avance de la reacción, mientras que las otras variables de reacción no producen efectos estadísticamente significativos sobre el progreso de la reacción.

Para analizar más profundamente el avance de reacción se estudiaron los efectos principales de la relación de la intensidad de los picos carboxilato/éster, los mismos se presentan en la Figura 3.6. La temperatura y la cantidad de eugenol producen una disminución de la relación carboxilato/éster, lo que indica un mayor grado de sustitución de BTCA. Esto, puede atribuirse a una mayor reticulación de celulosa o al injerto de eugenol. El tiempo de reacción no presenta una clara tendencia. Este comportamiento inesperado en ambas respuestas se atribuyó a errores experimentales porque la prueba ANOVA indicó que solo la temperatura representa un efecto significativo, como puede observarse en la Figura 3.5 y la Figura 3.7.

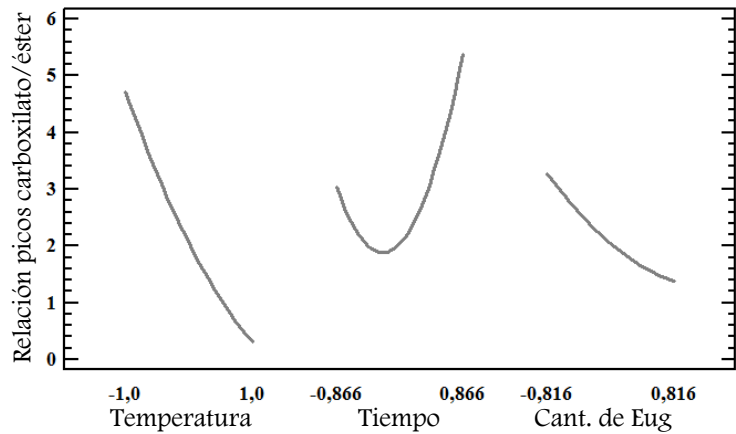


Figura 3.6. Efectos principales para la relación de la intensidad de los picos carboxilato/éster

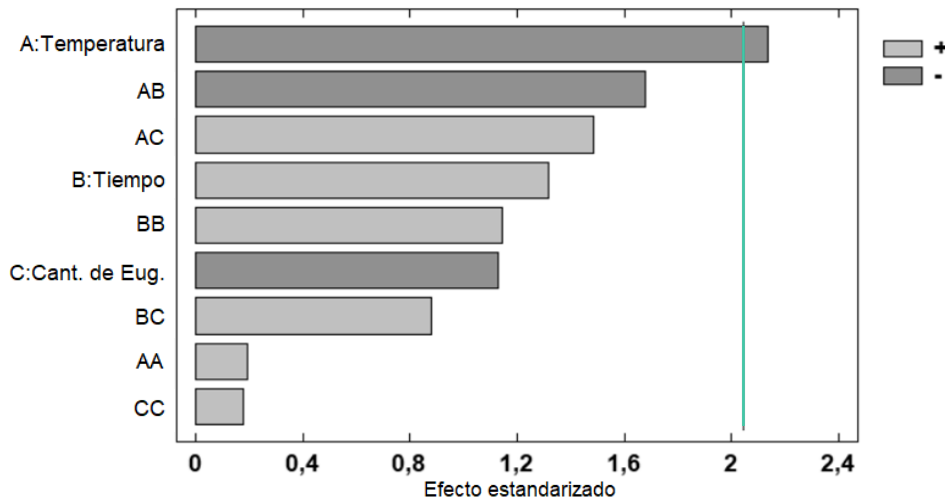


Figura 3.7. Diagrama de Pareto de los factores para la respuesta relación de los picos carboxilato/éster.

3.2. Influencia de la reacción en las propiedades finales

3.2.1. Diferencia de color

El color es una propiedad muy importante del papel que será utilizado para aplicaciones de envasado, ya que es responsable de la apariencia y el impacto visual del paquete. En este sentido, se realizaron ensayos de color sobre los papeles modificados con todas las condiciones de reacción y fueron contrastadas con el papel sin modificar.

Los papeles tratados muestran diferencias de color con respecto a uno no modificado, observando un amarilleo y en algunos casos un pardeamiento de la superficie. Con el objetivo de cuantificar estos cambios, se obtuvieron los parámetros según el espacio de

color CIELAB y se calculó la diferencia de color total (ΔE^*) con la ecuación 2.1. En la Tabla 3.3 se muestran los valores obtenidos para cada una de las muestras, el resultado es un promedio de 3 mediciones.

Tabla 3.3. Diferencia de color de las muestras tratadas.

Muestra	Diferencia de Color (ΔE^*)		
Papel Virgen	0		
R1	6.89	±	1.01
R2	9.27	±	1.23
R3	17.09	±	1.93
R4	18.2	±	8.95
R5	5.48	±	0.95
R6	6.8	±	0.42
R7	3.77	±	0.27
R8	3.47	±	0.36
R9	5.24	±	0.32
R10	6.12	±	0.26
R11	3.43	±	0.69
R12	6.75	±	1.63
R13	13.2	±	1.23

El modelo cuadrático obtenido para estas respuestas se presenta a continuación

$$\begin{aligned}
 \text{Diferencia de color } (\Delta E^*) = & 6.906 + 3.858 X_{T(^{\circ}C)} + 2.354 X_{t(\text{min})} + 4.709 X_{c.e.(\%)} + \\
 & 0.481 X_{T(^{\circ}C)}^2 + 9.822 X_{T(^{\circ}C)} X_{t(\text{min})} + 2.650 X_{T(^{\circ}C)} X_{c.e.(\%)} + 0.903 X_{t(\text{min})}^2 - \\
 & 1.498 X_{t(\text{min})} X_{c.e.(\%)} + 2.628 X_{c.e.(\%)}^2 \quad (3.3)
 \end{aligned}$$

Este modelo presenta un factor de correlación de 77,37% y un $R^2_{\text{ajustado}} = 70.34\%$.

Las superficies de respuesta obtenidas mediante el ajuste de los datos experimentales a modelos cuadráticos se presentan en la Figura 3.8. La Figura 3.8a muestra la influencia en la variación de color con el tiempo y la cantidad de eugenol para la temperatura constante, mientras que en la Figura 3.8b se muestra la variación de la temperatura y la cantidad de eugenol para el tiempo constante.

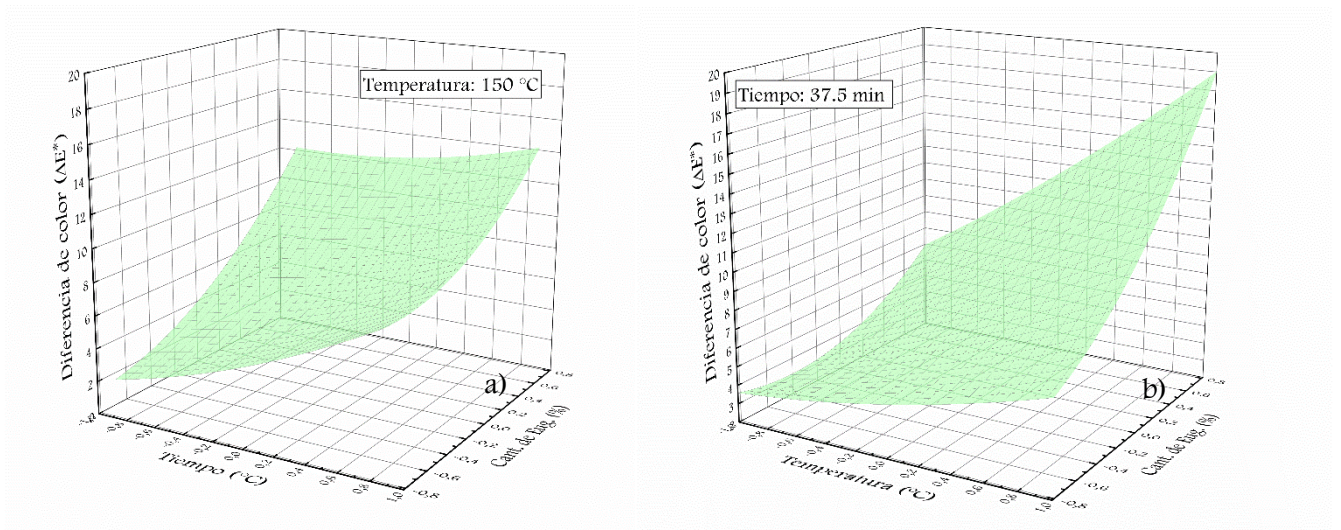


Figura 3.8. Superficies de respuestas para la diferencia de color: a) influencia del tiempo y la cantidad de eugenol a temperatura constante (150 °C); b) influencia de la temperatura y cantidad de eugenol a tiempo constante (37.5 min).

Claramente, el cambio de color aumenta con todas las variables analizadas. Conjuntamente, se realizó la prueba ANOVA para analizar la importancia del efecto de las variables en esta propiedad. En la Figura 3.9 se presenta el diagrama de Pareto de las variables de reacción para la diferencia de color.

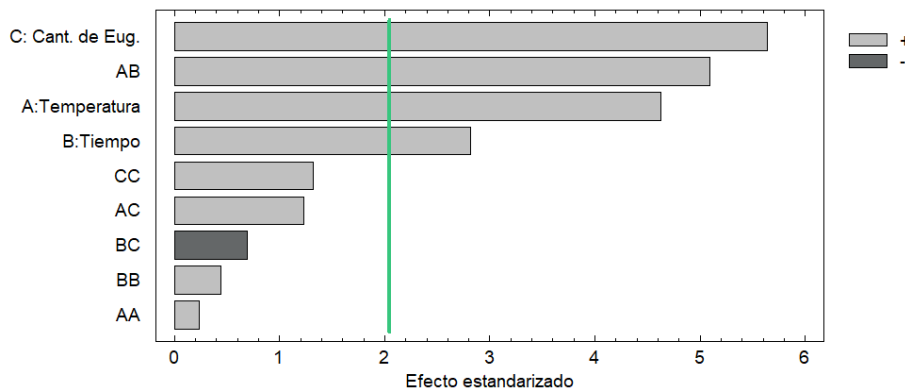


Figura 3.9. Diagrama de Pareto de los factores para la respuesta diferencia de color.

Los resultados presentados en la Figura 3.9 muestran que la variable más influyente es la cantidad de eugenol seguida de la temperatura y el tiempo. Es importante tener en cuenta que el efecto combinado temperatura/tiempo (AB) influye en la variación del color final más que la temperatura y el tiempo por sí mismos. Esta afirmación se debe al efecto de alta estandarización que se muestra en la Fig. 3.9.

Los resultados anteriores se pueden explicar por la coloración directa dada por la aplicación de reactivos y/o por posibles reacciones/subproductos secundarios. Para probar la primera posibilidad, se pulverizaron papeles comerciales con una solución de eugenol/etanol hasta impregnar el 5% en peso de eugenol en masa de papel. Los parámetros de color se midieron después de la evaporación del etanol y el ΔE^* calculado es de alrededor de 4,6. Este valor es similar a los obtenidos para el papel modificado utilizando los valores más bajos de las tres variables (temperatura, cantidad de eugenol y tiempo) como se puede observar en Fig. 3.8. Luego, teniendo en cuenta que el eugenol es un líquido oleoso de color amarillo pálido; este valor ΔE^* se puede utilizar como valor de umbral para papeles modificados. Entonces los valores de ΔE^* más altos se pueden atribuir a la segunda razón que se afirma arriba. Las posibles reacciones secundarias que podrían producir el amarilleo son la oxidación y la escisión de la cadena favorecida por las altas temperaturas a tiempos prolongados. Ambas reacciones podrían ocurrir sobre componentes celulósicos o no celulósicos, como la lignina restante o los aditivos de papel (Cheng et al. 2014; Dhoot et al. 2009). El proceso de amarilleo incluye la escisión térmica de las cadenas de polisacáridos para obtener productos de cadena corta o monómeros de azúcar como los productos de bajo peso molecular tipo furano, el principal componente de las sustancias coloreadas. Este proceso de degradación se ve favorecido por un bajo pH, mientras que la sensibilidad al calor de la celulosa se incrementa por la presencia de grupos carbonilo y carboxilo (Fischer and Beyer 2000). Por lo tanto, en el papel modificado, el aumento de la degradación debido a la sensibilidad al calor con la cantidad de reactivos se puede explicar por la presencia de una alta cantidad de BTCA que contribuye a incrementar la presencia de grupos carboxílicos y/o a disminuir el pH. Los efectos de la temperatura y el tiempo en el color son bien conocidos, así como su interacción.

Finalmente, los cambios de color en la mayor parte de las muestras modificadas no son detectables a primera vista. Sólo las muestras modificadas en las condiciones más altas muestran cambios de color apreciables.

3.2.2. Propiedades mecánicas.

Posteriormente, las muestras preparadas se sometieron a un ensayo de tracción con el objetivo de analizar su comportamiento mecánico. Las curvas de tensión-deformación obtenidas se presentan en la Figura 3.10 y los resultados de las propiedades mecánicas registradas (resistencia a la tracción, ductilidad (%EL) y módulo de Young) se muestran en la Tabla 3.4. En la Figura 3.10 se observa que el comportamiento mostrado es típico de materiales frágiles, observándose solamente la zona de deformación elástica.

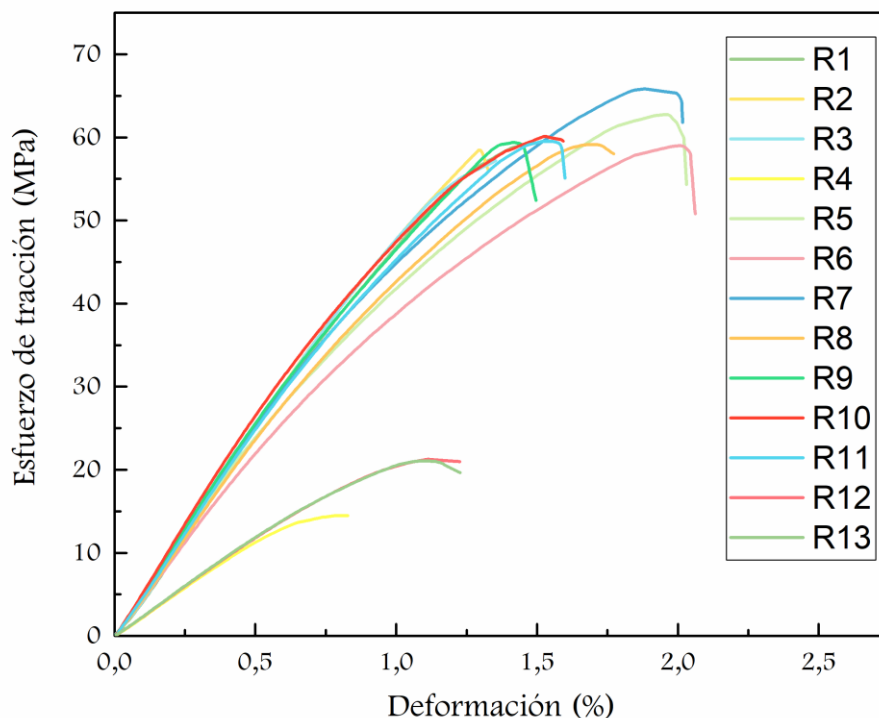


Figura 3.10. Curvas tensión-deformación de los papeles modificados.

Tabla 3.4. Propiedades mecánicas de los papeles modificados.

	Resistencia a la tracción (MPa)			Módulo de Young (MPa)			Ductilidad (%EL)		
PV	82.04	±	5.01	4262.18	±	289.04	3.62	±	0.28
1	73.21 ±	±	6.73	5314.83	±	343.47	2.08 ±	±	0.17
2	66.25 ±	±	8.18	5440.30	±	313.06	1.94 ±	±	0.24
3	66.99 ±	±	7.09	5309.87	±	226.13	1.90 ±	±	0.19
4	20.28 ±	±	2.11	2396.32	±	181.28	1.65 ±	±	0.35
5	77.21 ±	±	3.51	5017.04	±	265.81	2.58 ±	±	0.22
6	74.29 ±	±	5.23	4929.19	±	249.33	2.60 ±	±	0.30
7	78.69 ±	±	2.68	4974.05	±	194.19	2.96 ±	±	0.15
8	71.14 ±	±	5.62	4801.65	±	162.54	2.48 ±	±	0.28
9	69.99 ±	±	5.44	5286.55	±	292.88	2.20 ±	±	0.26
10	74.24 ±	±	6.42	5356.46	±	255.66	2.28 ±	±	0.12
11	68.78 ±	±	4.06	5055.84	±	176.21	2.23 ±	±	0.12
12	26.39 ±	±	2.79	2398.65	±	140.11	1.89 ±	±	0.30
13	24.63 ±	±	2.52	2435.91	±	69.35	1.72 ±	±	0.25

Con el objetivo de analizar la influencia de las variables en las propiedades mecánicas de los papeles modificados se ajustaron a estos valores a modelos cuadráticos, obteniéndose las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \text{Módulo de Young (MPa)} = & 547.01 + 105.13 X_{T(^{\circ}C)} + 68.20 X_{t(\text{min})} - \\ & 1733.48 X_{c.e.(%)^2} - 160.20 X_{T(^{\circ}C)}^2 + 458.66 X_{T(^{\circ}C)} X_{t(\text{min})} - 452.39 X_{T(^{\circ}C)} X_{c.e.(%)^2} - \\ & 271.79 X_{t(\text{min})}^2 - 233.27 X_{t(\text{min})} X_{c.e.(%)^2} - 2300.44 X_{c.e.(%)^2} \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \text{Resistencia a la tracción (MPa)} = & 73.923 - 4.14 X_{T(^{\circ}C)} - 1.37 X_{t(\text{min})} - \\ & 30.75 X_{c.e.(%)^2} + 0.10 X_{T(^{\circ}C)}^2 - 0.33 X_{T(^{\circ}C)} X_{t(\text{min})} + 1.81 X_{T(^{\circ}C)} X_{c.e.(%)^2} - 3.89 X_{t(\text{min})}^2 - \\ & 2.29 X_{t(\text{min})} X_{c.e.(%)^2} - 36.68 X_{c.e.(%)^2} \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} \text{Ductilidad (\%EL)} = & 2.17 - 0.32 X_{T(^{\circ}C)} - 0.26 X_{t(\text{min})} - 0.43 X_{c.e.(%)^2} + \\ & 0.011 X_{T(^{\circ}C)}^2 - 0.14 X_{T(^{\circ}C)} X_{t(\text{min})} + 0.38 X_{T(^{\circ}C)} X_{c.e.(%)^2} + 0.12 X_{t(\text{min})}^2 + \\ & 0.29 X_{t(\text{min})} X_{c.e.(%)^2} - 0.13 X_{c.e.(%)^2} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Estos modelos presentaron buenos coeficientes de determinación, para la resistencia a la tracción el R^2 fue 96.51% y el $R^2_{\text{ajustado}} = 95.42 \%$, para el módulo de Young R^2 fue 98.97% y R^2_{ajustado} fue 98.66%, mientras que para la ductilidad (%EL) el ajuste del modelo fue un poco menor con $R^2=86.65$ y $R^2_{\text{ajustado}} = 82.51 \%$.

Con el fin de analizar la influencia de las variables del proceso de modificación del papel sobre el comportamiento mecánico de tracción, se aplicó una metodología de respuesta de superficie. La Fig. 3.11 presenta la variación de la resistencia a la tracción con la temperatura y cantidad de eugenol a tiempo constante (Fig. 3.11a) y con tiempo y cantidad de eugenol a temperatura constante (Fig. 3.11b). Además, las Figuras 3.12 y 3.13 proporcionan datos para las superficies de respuesta para la ductilidad (%EL) y el módulo de Young, respectivamente.

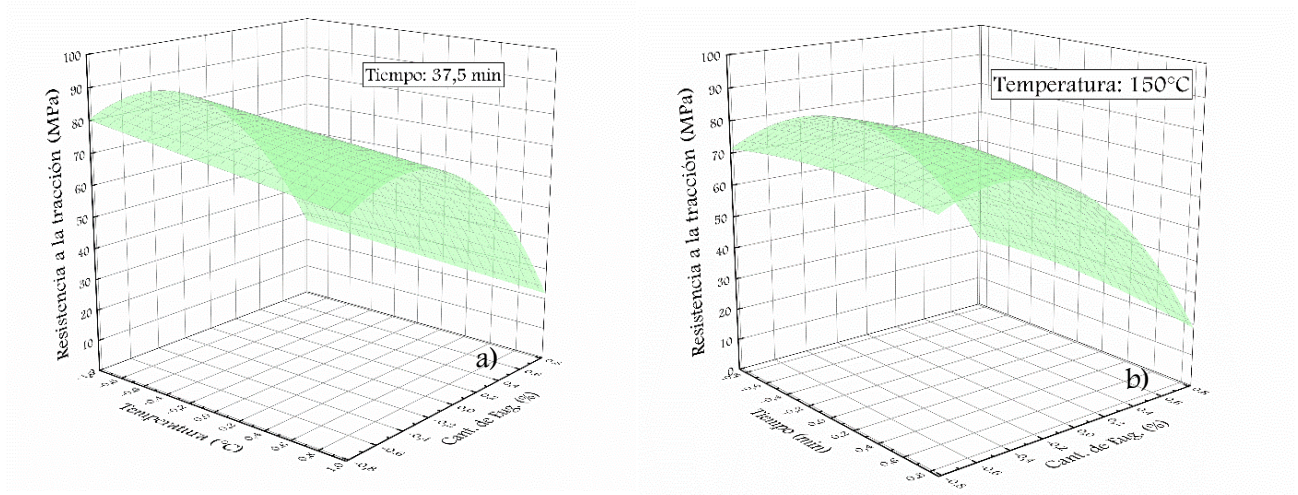


Figura 3.11. Superficie de respuesta para la resistencia a la tracción en función de: a) la temperatura y la cantidad de eugenol a tiempo constante (37.5 min), b) el tiempo y la cantidad de eugenol a temperatura constante (150 °C).

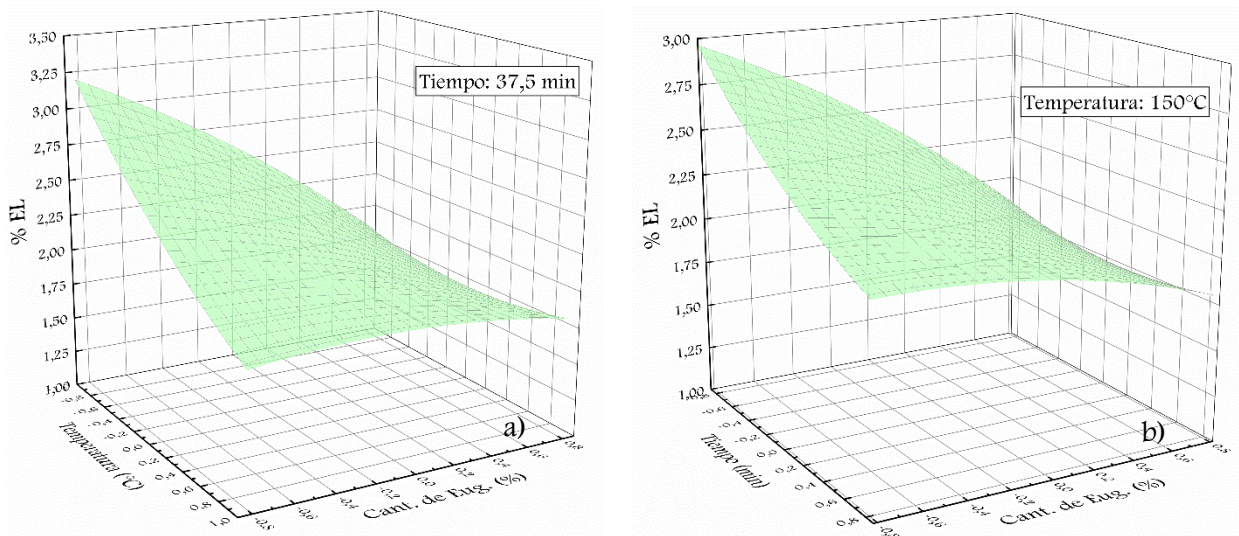


Figura 3.12. Superficie de respuesta para la ductilidad (%EL) en función de: a) la temperatura y la cantidad de eugenol a tiempo constante (37.5 min), b) el tiempo y la cantidad de eugenol a temperatura constante (150 °C).

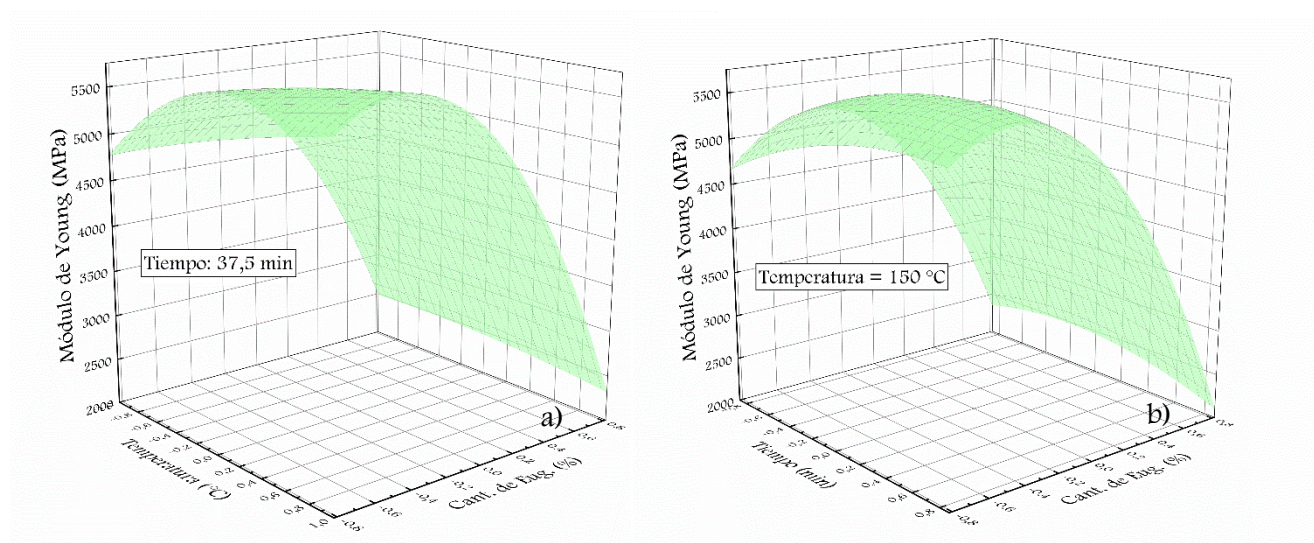


Figura 3.13. Superficie de respuesta para el módulo de Young en función de: a) la temperatura y la cantidad de eugenol a tiempo constante (37.5 min), b) el tiempo y la cantidad de eugenol a temperatura constante (150 °C).

De estos resultados se puede observar que la cantidad de eugenol parece ser el factor más importante en el comportamiento de tracción de los papeles modificados, ya que todas las propiedades analizadas varían en gran medida con él. Se detecta una reducción de la resistencia a la tracción y la elongación a la rotura con el incremento de las tres variables. Mientras tanto, el módulo de Young tiene un máximo para cantidades intermedias de eugenol, y desde este punto muestra un fuerte deterioro. Además, las otras dos variables producen un ligero aumento.

Con el fin de evaluar la influencia real de cada variable en las propiedades mecánicas, se realizaron pruebas ANOVA y los resultados se muestran como gráficos de Pareto en la Fig. 3.14. De este estudio, queda claro que la temperatura y la cantidad de eugenol son factores significativos ($p \leq 0.05$) para las tres propiedades mecánicas analizadas, mientras que el tiempo es significativo solo para la elongación a la rotura. El último estudio da también información sobre los efectos de combinación de variables. En este sentido, la interacción de los parámetros parece no influir en la resistencia a la tracción, pero el módulo se ve afectado por la interacción temperatura/tiempo, tiempo/cantidad de eugenol y temperatura/cantidad de eugenol. Esta última interacción también afecta la elongación a la rotura del papel modificado.

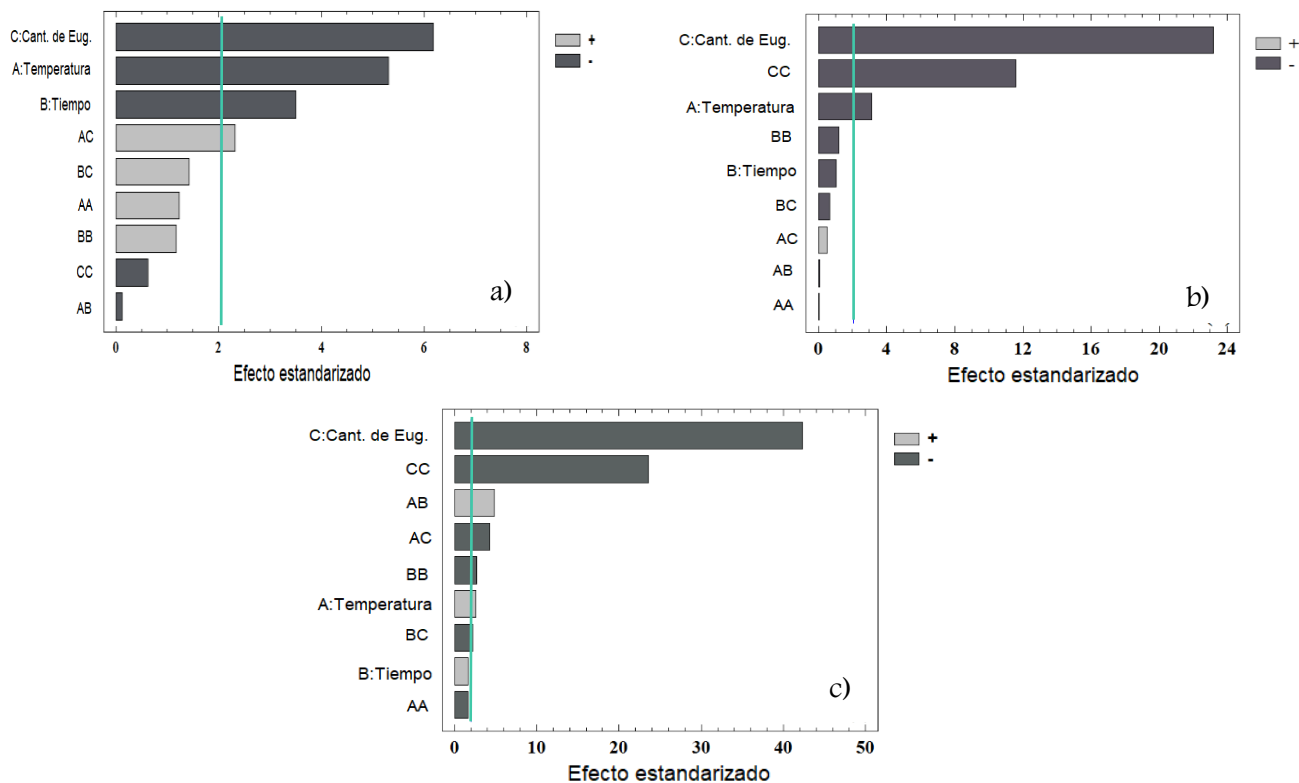


Figura 3.14. Diagrama de Pareto de los factores para las respuestas a) módulo de Young, b) ductilidad (%EL) y c) esfuerzo de tracción.

Para comprender la influencia de los parámetros de reacción en el comportamiento mecánico, se analizan los diferentes productos de reacción que pueden obtenerse. El injerto de eugenol sobre celulosa con BTCA como ligando es el producto deseado. Sin embargo, se identifican dos reacciones secundarias que producen efectos opuestos en las propiedades mecánicas: despolimerización de celulosa y reticulación de celulosa. La primera reacción secundaria se identificó por otros autores como la razón principal de la fuerte disminución de las propiedades mecánicas con las altas cantidades de reactivos (Wertz, Bédué, and Mercier 2010). La hidrólisis ácida de celulosa se favorece a un bajo nivel de pH, producido en este caso por altas concentraciones de ácido carboxílico utilizado, como mencionamos anteriormente. Este efecto se ve favorecido aún más con el incremento de la temperatura. En el sistema en estudio, la cantidad molar del BTCA duplica a la de eugenol, por lo cual el pH disminuye con esta concentración. Varios autores (Cheng et al. 2014; El-Tahlawy et al. 2005; Schlaf and Zhang 2016) encontraron que el ácido policarboxílico, como el BTCA, tiene un efecto importante en las propiedades mecánicas provocando una disminución de la resistencia a la tracción, debido al efecto catalítico de estos ácidos sobre la degradación y despolimerización de

la celulosa. Esta degradación también es responsable de la coloración de las muestras, como se explicó anteriormente. La segunda reacción secundaria produce el entrecruzamiento de las fibras de celulosa debido a las reacciones de los hidroxilos de celulosa con los grupos carboxilo del BTCA que causan la reticulación de celulosa. Este efecto podría producir un refuerzo del material, incrementando sus propiedades mecánicas.

En conclusión, diferentes fenómenos, relacionados con cada producto de reacción secundaria, afectan el rendimiento mecánico del papel modificado. El efecto predominante depende de las condiciones de reacción. Claramente, a temperaturas y cantidades de eugenol altas, predomina la hidrólisis ácida disminuyendo todas las propiedades mecánicas. Esto puede observarse claramente, en la Fig. 3.10 donde las muestras más afectadas con la R4, R12 y R13, todas preparadas con 8% de eugenol. Por otro lado, para tiempos largos y temperaturas altas, con cantidades de eugenol intermedias, aumenta la rigidez debido al mayor entrecruzamiento.

3.3. Optimización de las condiciones de reacción

Con el fin de determinar las condiciones de reacción óptimas, se utilizó la función de deseabilidad en el análisis de la superficie de respuesta. En este caso, el objetivo es encontrar un compromiso entre el avance de la reacción y las propiedades finales del material. Por lo tanto, se eligió maximizar el rendimiento de la reacción de injerto (siguiendo la intensidad máxima del éster en FTIR), sin afectar adversamente las propiedades originales del papel (maximizando la elongación a la rotura y minimizando la diferencia de color).

Según este análisis, el valor óptimo para la función de deseabilidad se encontró en el rango más bajo del tiempo de reacción y la cantidad de eugenol y un valor cercano a la media para la temperatura, es decir: 15 min, 2% en peso de eugenol y 160 °C. Para comparar las propiedades reales con las predichas, se llevó a cabo la reacción nuevamente en estas condiciones óptimas y se caracterizó el material obtenido. Las propiedades predichas se obtuvieron evaluando las funciones de respuesta de la superficie en condiciones óptimas. En la Tabla 3.5, se presenta la comparación de propiedades reales y predichas, mostrando similitud entre ellas. La diferencia máxima entre los valores fue de aproximadamente el 20% relacionada con la real, lo cual evidencia la buena predicción alcanzada.

Tabla 3.5. Valores teóricos y experimentales obtenidos en las condiciones óptimas de reacción.

Respuesta	Valores óptimos	
	Experimental	Teórico
Intensidad pico éster (A)	0.428	0.423
Diferencia de color (ΔE^*)	16.09	16.66
Ductilidad (%EL)	3.61	2.80

3.4. Sumario - Conclusiones parciales.

En este capítulo, se realizó y analizó la modificación de papel comercial mediante el curado por convección. La ocurrencia de la reacción de injerto de eugenol sobre celulosa, utilizando ácido policarboxílico como agente de enlace, se evaluó mediante dos técnicas analíticas: FTIR, UV – vis. La influencia de la temperatura, el tiempo de reacción y la cantidad de reactivos se analizó mediante la metodología de la superficie de respuesta. Se usó un diseño experimental Doehlert para reducir el número de experiencias, lo que permitió concluir que el grado de reacción aumenta con el incremento de las tres variables analizadas como se esperaba. Además, se observó que las propiedades mecánicas del papel disminuyen debido a la reticulación y/o degradación de la celulosa. Además, el papel modificado mostró cambios de color con el incremento de las tres variables, aunque el aspecto del papel es bueno para la mayoría de las muestras analizadas y los cambios no son detectables a primera vista en el rango de valores de las variables analizadas. Sólo las muestras modificadas en las condiciones más altas muestran cambios de color apreciables.

Se determinaron las condiciones óptimas de reacción (160 °C, 15 min y 2% en peso de eugenol) mediante el uso de la metodología de respuesta (función de deseabilidad) buscando una compensación entre las propiedades del papel (color y elongación) y el grado de reacción. Se observó una buena concordancia entre los valores experimentales y predichos, lo que demuestra la eficacia del estudio teórico realizado.

3.5. Bibliografía

- Cheng, Xiaoli, Kaikai Ma, Rong Li, Xuehong Ren, and T. S. Huang. 2014. "Antimicrobial Coating of Modified Chitosan onto Cotton Fabrics." *Applied Surface Science* 309:138–43.
- Dhoot, G., R. Auras, M. Rubino, K. Dolan, and H. Soto-Valdez. 2009. "Determination of Eugenol Diffusion through LLDPE Using FTIR-ATR Flow Cell and HPLC Techniques." *Polymer* 50(6):1470–82.
- El-Tahlawy, Khaled F., Magda A. El-Bendary, Adel G. Elhendawy, and Samuel M. Hudson. 2005. "The Antimicrobial Activity of Cotton Fabrics Treated with Different Crosslinking Agents and Chitosan." *Carbohydrate Polymers* 60(4):421–30.
- Fischer, K. and M. Beyer. 2000. "Comparison of Light-Induced and Heat-Induced Yellowing of Pulp." *Lenzing. Ber.* 79:25–31.
- Hong, Kyung Hwa and Gang Sun. 2008. "Antimicrobial and Chemical Detoxifying Functions of Cotton Fabrics Containing Different Benzophenone Derivatives." *Carbohydrate Polymers* 71(4):598–605.
- Martini, Raquel, Luis Serrano, Silvia Barbosa, and Jalel Labidi. 2014. "Antifungal Cellulose by Capsaicin Grafting." *Cellulose* 21(3):1909–19.
- Schlaf, Marcel and Z. Conrad Zhang, eds. 2016. *Reaction Pathways and Mechanisms in Thermocatalytic Biomass Conversion I*. Singapore: Springer Singapore.
- Wertz, Jean-Luc., Olivier. Bédué, and Jean-Pierre Mercier. 2010. *Cellulose Science and Technology*. Lausanne: EPFL Press.
- Yang, C., Dongzhong Chen, Jinping Guan, and Qingliang He. 2010. "Cross-Linking Cotton Cellulose by the Combination of Maleic Acid and Sodium Hypophosphite. 1. Fabric Wrinkle Resistance." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49(18):8325–32.

CAPÍTULO 4

MODIFICACIÓN POR MICROONDAS

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 4: MODIFICACIÓN POR MICROONDAS. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Ocurrencia y avance de reacción

La tecnología de microondas se evaluó como una alternativa para curado, como una opción de reducción de los tiempos del proceso para un posible escalado del proceso. Para ello se realizó un estudio, analizando el efecto de diferentes variables operativas, tales como potencia, tiempo y cantidad de eugenol. Las experiencias realizadas fueron determinadas por el diseño de experimentos, mostrado en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Diseño de experimentos Doehlert para el curado por microondas

Exp.#	Potencia		Tiempo		Cantidad de Eugenol	
	Codificado	Real (kW)	Codificado	Real (s)	Codificado	Real (%p/p)
R1	0	0.250	0	180.0	0	5
R2	1	0.300	0	180.0	0	5
R3	0.5	0.275	0.866	240.0	0	5
R4	-0.5	0.225	0.866	240.0	0	5
R5	-1	0.200	0	180.0	0	5
R6	-0.5	0.225	-0.866	120.0	0	5
R7	0.5	0.275	-0.866	120.0	0	5
R8	0.5	0.275	0.289	200.0	0.816	8
R9	-0.5	0.225	0.289	200.0	0.816	8
R10	0	0.250	-0.577	140.0	0.816	8
R11	0.5	0.275	-0.289	160.0	-0.816	2
R12	-0.5	0.225	-0.289	160.0	-0.816	2
R13	0	0.250	0.577	220.0	-0.816	2

Lo primero que se realizó fue la verificación de la ocurrencia de reacción de la misma forma que se detalló en la sección 3.1, y se analizó el avance de reacción para los distintos experimentos del diseño. De la misma forma que en los casos anteriores el progreso de la reacción se evaluó por FTIR siguiendo la intensidad del pico éster a 1720 cm^{-1} y la relación de la intensidad de los picos carboxilato/éster normalizados. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Intensidad relativa del pico éster y relación carboxilato/éster obtenido para el curado por microondas

	Intensidad relativa pico éster			Relación picos carboxilato/éster		
R1	0.43	±	0.01	1.84	±	0.07
R2	0.50	±	0.09	1.37	±	0.13
R3	0.46	±	0.07	1.75	±	0.23
R4	0.43	±	0.01	1.83	±	0.06
R5	0.21	±	0.02	3.28	±	0.12
R6	0.21	±	0.05	3.40	±	0.38
R7	0.18	±	0.02	3.85	±	0.21
R8	0.47	±	0.05	1.73	±	0.23
R9	0.36	±	0.02	2.42	±	0.11
R10	0.26	±	0.02	2.92	±	0.15
R11	0.15	±	0.01	3.47	±	0.34
R12	0.17	±	0.01	3.59	±	0.22
R13	0.49	±	0.05	1.92	±	0.22

Las superficies de respuesta se construyeron utilizando esta información para las tres variables estudiadas (tiempo, potencia y cantidad de eugenol) a partir de los modelos cuadráticos que se presentan a continuación.

$$\begin{aligned}
 \text{Intensidad pico éster (A)} = & \mathbf{0.431} + \mathbf{0.083}X_{P(kW)} + \mathbf{0.176}X_{t(min)} + \mathbf{0.059}X_{C.E(\%)} - \\
 & \mathbf{0.071} X_{P(kW)}^2 + \mathbf{0.031}X_{P(kW)}X_{t(min)} + \mathbf{0.066}X_{P(kW)}X_{C.E(\%)} - \mathbf{0.127}X_{t(min)}^2 - \\
 & \mathbf{0.146}X_{t(min)}X_{C.E(\%)} - \mathbf{0.124}X_{C.E(\%)}^2 \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Relación picos carboxilato/éster} = & \mathbf{1.834} - \mathbf{0.529} X_{P(kW)} - \mathbf{1.146} X_{t(min)} - \\
 & \mathbf{0.381} X_{C.E(\%)} + \mathbf{0.484} X_{P(kW)}^2 - \mathbf{0.308}X_{P(kW)}X_{t(min)} - \mathbf{0.211}X_{C.E(\%)} + \mathbf{0.999}X_{t(min)}^2 + \\
 & \mathbf{0.744}X_{t(min)}X_{C.E(\%)} + \mathbf{0.895}X_{C.E(\%)}^2 \quad (4.2)
 \end{aligned}$$

Las variables de respuesta se ajustaron correctamente obteniendo un coeficiente de correlación R² de 82.05% y R²_{ajustado} de 76.48% para la intensidad de pico éster y un R² de 85.44% y R²_{ajustado} de 80.92% para la relación de intensidad de los picos carboxilato/éster. En la Figura 4.1 se puede observar la curva de respuesta de la intensidad del pico éster en función de la potencia y la cantidad de eugenol a un tiempo constante (4.1a), y en función del tiempo y la cantidad de eugenol a una potencia constante (4.1b).

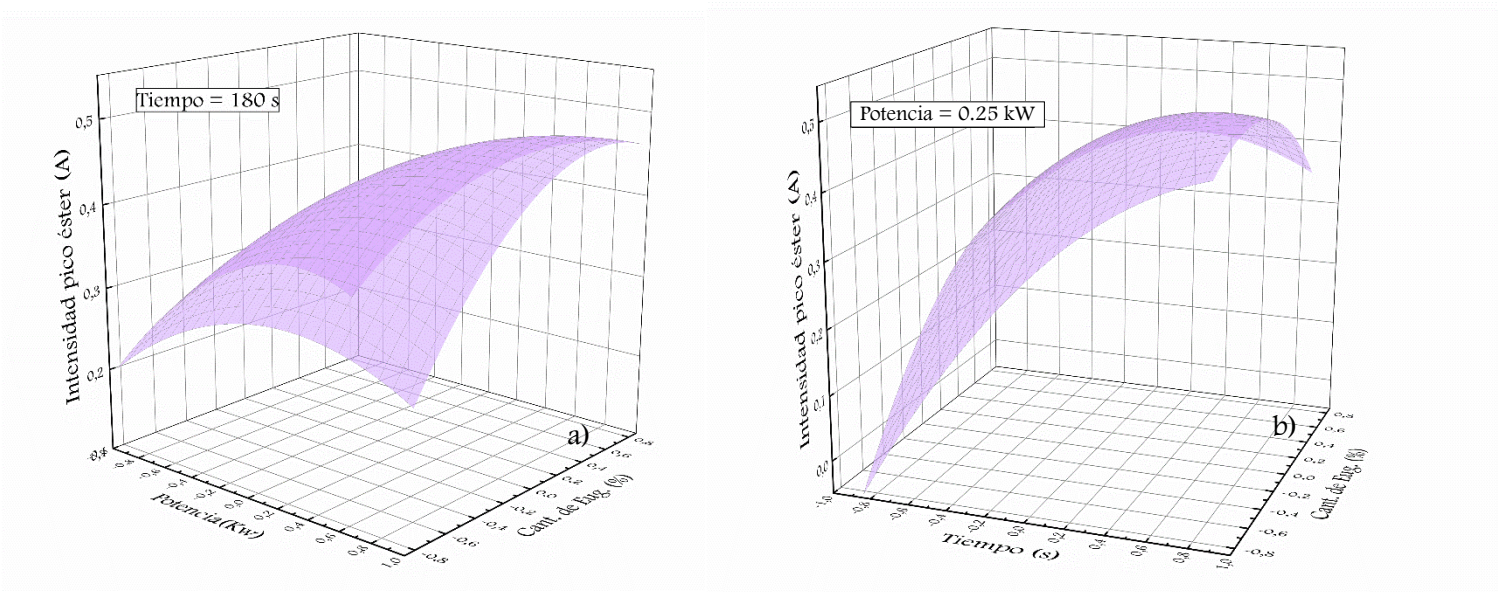


Figura 4.1. Superficies de respuestas para la intensidad del pico éster en función de: a) la potencia y cantidad de eugenol a tiempo constante (180 s), y para b) el tiempo y la cantidad de eugenol a una potencia constante (0.25 kW).

A partir de estas curvas se evidencia que el aumento de las tres variables produce un mayor avance de reacción. Según la prueba ANOVA, que se muestra mediante un diagrama de Pareto en la Figura 5.2, los tres factores fueron estadísticamente significativos ($p < 0.05$), siendo el tiempo el más importante seguido por la potencia y la cantidad de eugenol.

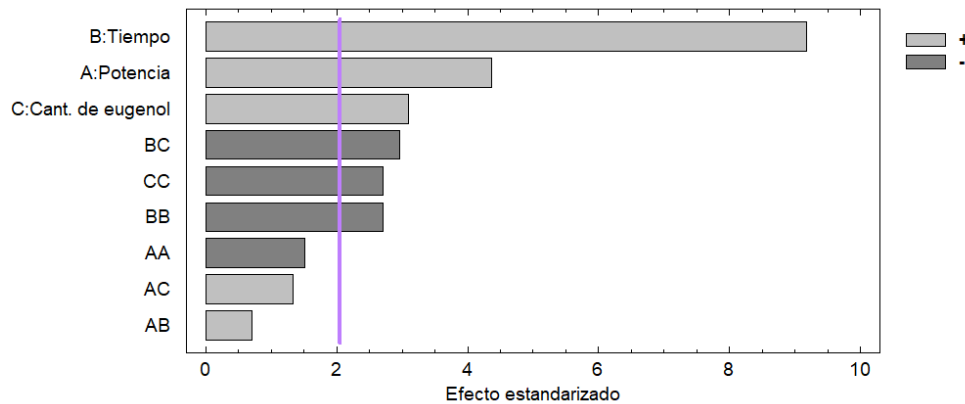


Figura 4.2. Diagrama de Pareto de los factores para la respuesta intensidad del pico éster.

El avance del injerto de eugenol también se siguió mediante UV-Vis en modo reflectancia, siguiendo el pico de absorbancia a 280 nm, como un modo de validar la información brindada por ambas técnicas. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Absorbancia UV-vis de los papeles modificados correspondientes a la longitud de onda característica del eugenol.

Muestra	Absorbancia (u.a.)
R1	0.19
R2	0.29
R3	0.25
R4	0.21
R5	0.09
R6	0.11
R7	0.07
R8	0.24
R9	0.19
R10	0.13
R11	0.06
R12	0.07
R13	0.22

El modelo cuadrático obtenido a partir de estos resultados se presenta en la ecuación 5.3 y las superficies de respuesta se construyeron utilizando esta información para las tres variables estudiadas (tiempo, potencia y cantidad de eugenol). Las variables de respuesta se ajustaron correctamente obteniendo un coeficiente de correlación R² de 86.15 % y R²_{ajustado} de 81.85 %.

$$\begin{aligned}
 \text{Absorbancia (u. a)} = & 0.19 + 0.05 X_{P(kW)} + 0.09 X_{t(min)} + 0.04 X_{C.E(\%)} + \\
 & 0.00 X_{P(kW)}^2 + 0.05 X_{P(kW)} X_{t(min)} + 0.02 X_{P(kW)} X_{C.E(\%)} - 0.04 X_{t(min)}^2 - \\
 & 0.06 X_{t(min)} X_{C.E(\%)} - 0.05 X_{C.E(\%)}^2
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

En la Figura 4.3 se puede observar la curva de respuesta de la absorbancia UV en función de la potencia y la cantidad de eugenol a un tiempo constante (4.1a), y en función del tiempo y la cantidad de eugenol a una potencia constante (4.1b). Mientras que, en la Figura 4.4 se muestra el análisis ANOVA de los factores a partir de un diagrama de Pareto.

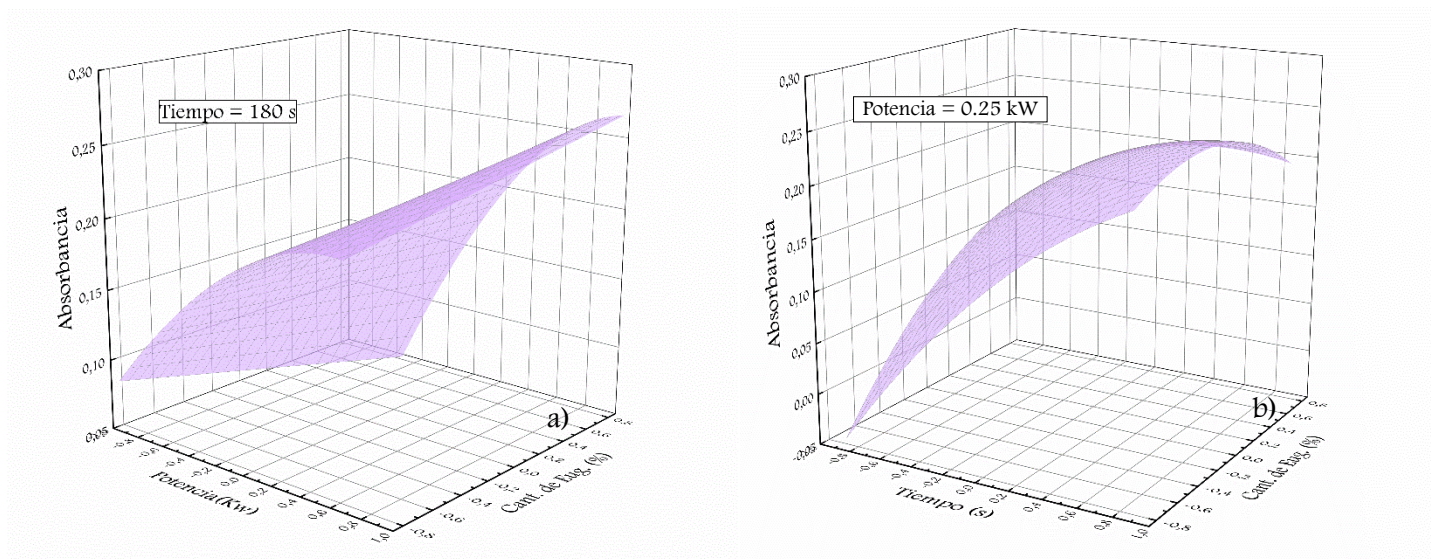


Figura 4.3. Superficies de respuestas para la absorbancia UV-vis en función de: a) la potencia y cantidad de eugenol a tiempo constante (180 s), y para b) el tiempo y la cantidad de eugenol a una potencia constante (0.25 kW).

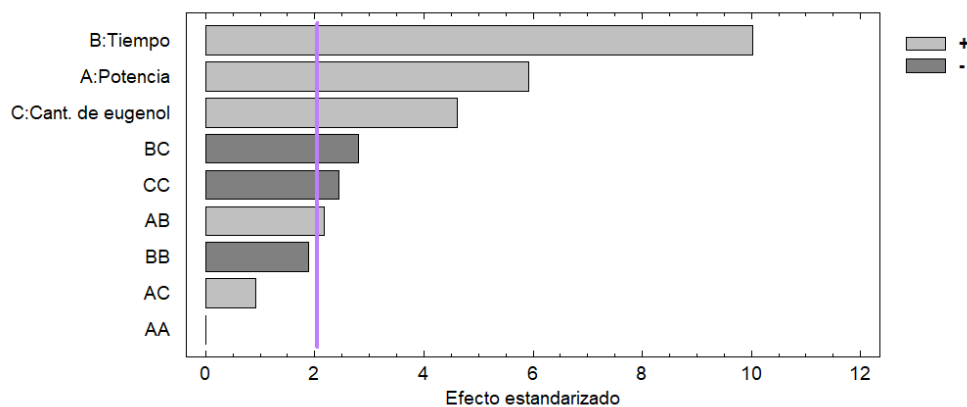


Figura 4.2. Diagrama de Pareto de los factores para la respuesta absorbancia UV-vis

Comparando las Figs. 4.1 y 4.3 se demuestra una buena correlación entre los resultados obtenidos por la intensidad del pico éster determinada en la espectroscopía de infrarrojo y la absorbancia UV del eugenol, observando un comportamiento de respuesta superficial similar. Además, el efecto estandarizado de los factores también mostró un comportamiento similar, demostrando de esta forma que es válido realizar el seguimiento de la reacción por cualquiera de las dos metodologías.

Por otra parte, el grado de sustitución del ácido carboxílico se evaluó siguiendo la relación de intensidad pico de carboxilato/éster. En la Figura 4.3, se presentan las superficies de respuesta que muestra el efecto de la potencia y el tiempo a una cantidad constante de compuesto activo (Fig. 4.3a) y la potencia y la cantidad de eugenol a tiempo constante (Fig. 4.3b). Los tres factores producen una disminución estadísticamente significativa en la relación de intensidad pico de carboxilato/éster, lo que indica un mayor grado de sustitución de ácido policarboxílico debido a una mayor reticulación de celulosa y/o injerto de eugenol. A partir del análisis ANOVA presentado mediante un diagrama de Pareto en la Figura 4.4, los factores pueden ordenarse en orden creciente de su efecto de la siguiente manera: cantidad de eugenol, potencia y tiempo. Este resultado concuerda con los resultados obtenidos para el pico del éster.

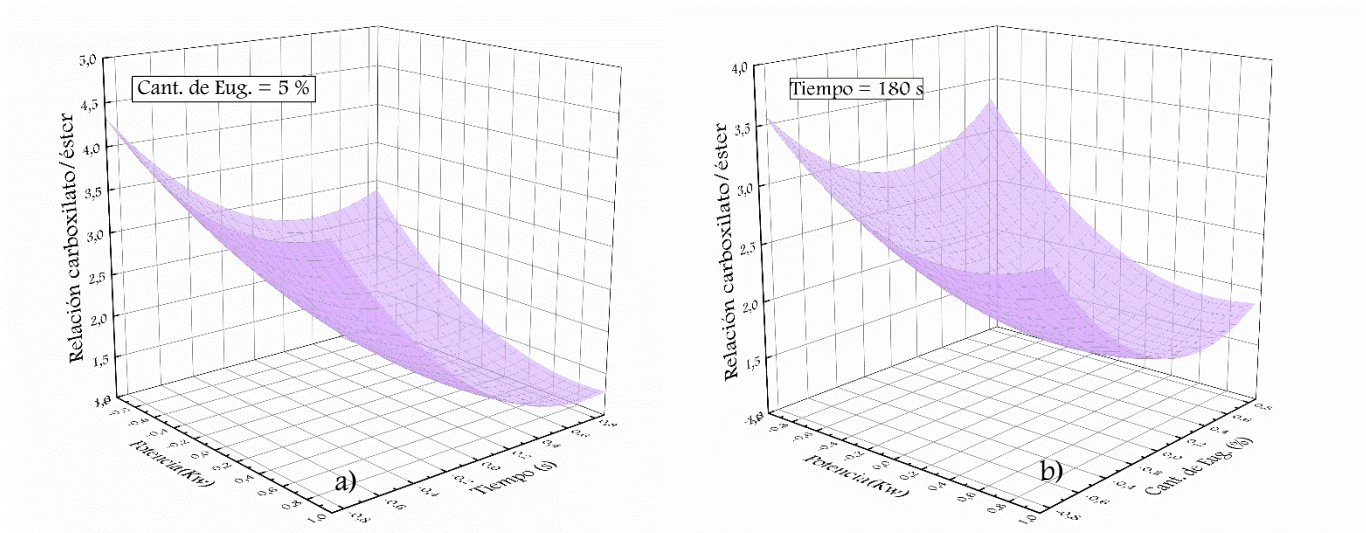


Figura 4.3. Superficies de respuestas para la relación de los picos carboxilato/éster en función de: a) la potencia y tiempo a una cantidad de eugenol constante (5% p/p), y para b) la potencia y la cantidad de compuesto activo a tiempo constante (180 s).

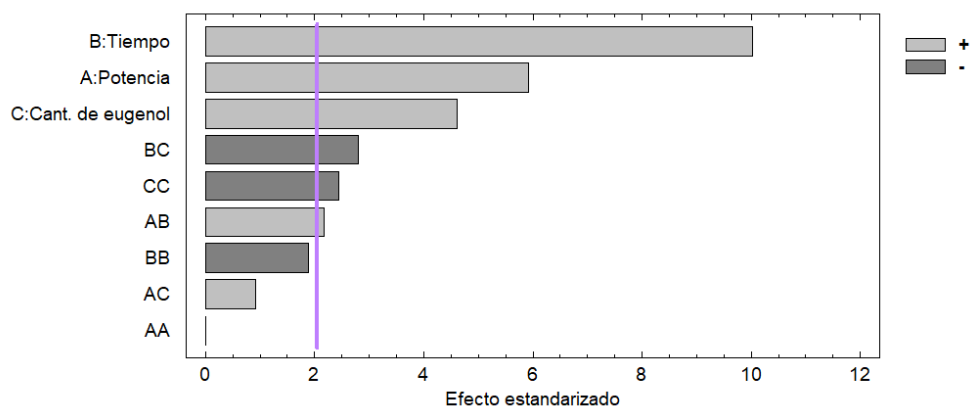


Figura 4.4. Diagrama de Pareto de los factores para la respuesta absorbancia UV-vis

4.2. Estudio de la influencia de los parámetros operativos en las propiedades finales del papel

4.2.1. Diferencia de color

La diferencia de color con respecto al papel virgen se evaluó como una señal de degradación del papel. En capítulos anteriores (Sección 3.2.1 y 4.2.1), se demostró que el papel tomaba un color amarillento posiblemente como consecuencia de reacciones secundarias como la oxidación y la escisión de la cadena favorecidas por las altas temperaturas y el tiempo prolongado, favorecidas por el bajo nivel de pH producido por la presencia de BTCA. Las propiedades mecánicas se correlacionaron con estos cambios de color. Se puede ver que, a mayor diferencia de color, más pobres eran las propiedades mecánicas para papel modificado (Sección 3.2.2 y 4.2.2). Por lo tanto, el cambio de color es tomado acá como un indicativo del estado de degradación del papel e indirectamente de la modificación de sus propiedades mecánicas, ya que no pudo ser medida por el tamaño de la muestra. Los resultados de la diferencia de color total (ΔE^*) respecto al papel virgen obtenidos utilizando el sistema CIELAB se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Diferencia de color de las muestras tratadas.

Muestra	Diferencia de Color (ΔE^*)		
Papel Virgen	0		
R1	8.09	±	0.34
R2	11.34	±	1.08
R3	9.65	±	0.68
R4	9.90	±	2.55
R5	10.05	±	1.25
R6	7.86	±	0.56
R7	7.44	±	0.95
R8	6.07	±	0.89
R9	7.92	±	1.33
R10	7.61	±	1.52
R11	3.66	±	1.60
R12	8.16	±	0.28
R13	7.61	±	1.13

La influencia de la potencia, el tiempo y la cantidad de eugenol en la diferencia de color del papel final se analizó por superficie de respuesta metodología. Para esta respuesta se obtuvo un coeficiente de correlación R^2 de 83,55% y un $R^2_{ajustado}$ de 78,46%. El modelo cuadrático obtenido se detalla a continuación:

$$\begin{aligned}
 \text{Diferencia de color } (\Delta E^*) = & 0.761 + 1.428 X_{P(kW)} + 0.535 X_{t(min)} - 0.0231 X_{CE(\%)} + \\
 & 1.419 X_{P(kW)}^2 + 1.840 X_{P(kW)} X_{t(min)} - 1.438 X_{P(kW)} X_{CE\%} + 1.223 X_{t(min)}^2 - \\
 & 0.898 X_{t(min)} X_{CE(\%)} - 0.058 X_{CE(\%)}^2
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

La Figura 4.5 muestra la influencia en la diferencia de color del tiempo y la cantidad de eugenol para a una potencia constante (Fig. 4.5a) y el efecto de la potencia y el tiempo para una cantidad de eugenol constante (Fig. 4.5b). Se puede observar que el incremento de tiempo produce un aumento en la diferencia de color. Además, la potencia tiene un ligero efecto positivo en la diferencia de color, mientras que la cantidad de eugenol no produce una tendencia clara. Este hecho está de acuerdo con el análisis ANOVA que se presenta en la Figura 4.6, que indica que el tiempo y la potencia producen un efecto estadísticamente significativo, siendo mayor el efecto del tiempo. Por lo tanto, el incremento de tiempo y potencia favorecen el proceso de degradación.

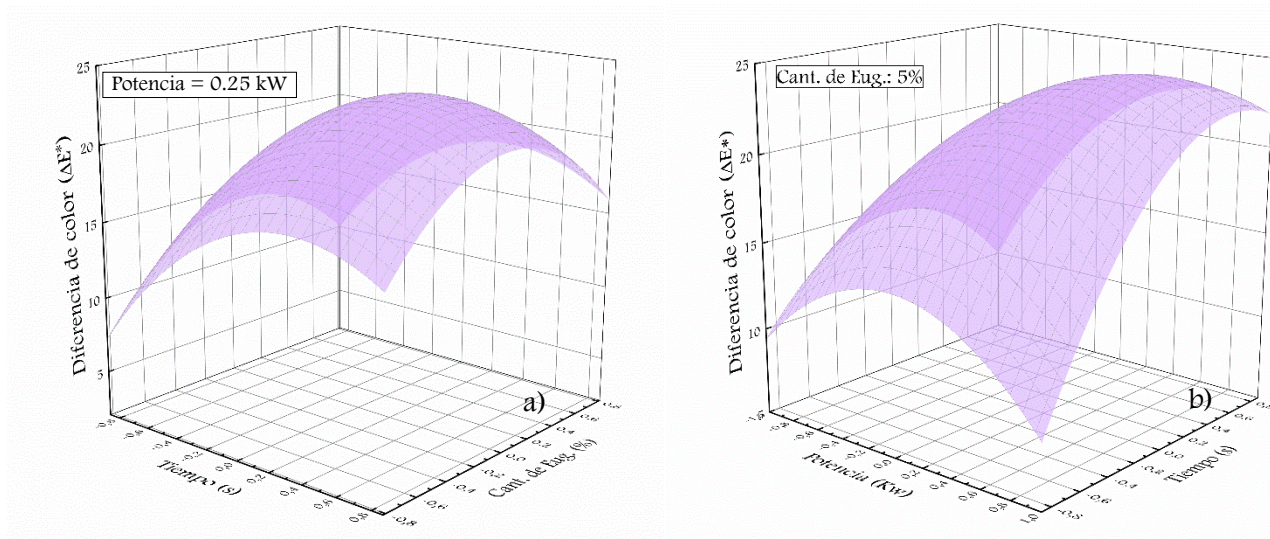


Figura 4.5. Superficies de respuestas para la diferencia de color en función de: a) el tiempo y la cantidad de eugenol a una potencia constante (0.25 kW) y para b) la potencia y el tiempo a una cantidad de eugenol constante (5% p/p).

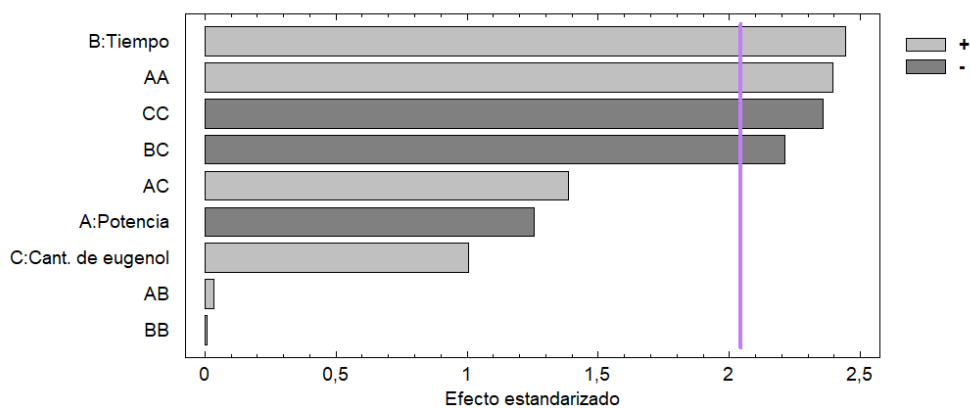


Figura 4.6. Diagrama de Pareto de los factores para la respuesta diferencia de color

4.3. Optimización de las condiciones de reacción

Sobre la base de los resultados anteriores, se aplicó la función de deseabilidad en el análisis de la superficie de respuesta. Para este propósito, como ya se realizó para las otras técnicas, el pico de éster se maximizó con el objetivo de extender el avance de la reacción, mientras que la diferencia de color se minimizó con el propósito de disminuir el efecto de degradación. Así, las condiciones óptimas de reacción para obtener papel modificado

mediante la tecnología de curado por microondas dentro de los rangos estudiados fueron: 230 W, 2% de eugenol y 240 s.

4.4. Sumario - Conclusiones Parciales

En este capítulo se exploró la tecnología de microondas para realizar el curado de papel modificado con el fin de obtener papel bioactivo. Se encontró que la reacción de injerto de eugenol en papel comercial se produce con éxito utilizando un horno de microondas. El avance de la reacción se ve favorecido por el incremento de la potencia, el tiempo y la concentración de eugenol. Se pudo observar además importantes cambios de color respecto al papel original, siendo el tiempo la variable significativa sobre esta propiedad.

Las condiciones óptimas de curado fueron 230 W, 2% de eugenol y 240 s. El avance de reacción que se obtiene a tiempos cortos es interesante de evaluar, pero la diferencia de color con respecto al papel sin modificar, indicativo de la degradación del papel, se ve muy afectada, arrojando valores superiores a los aceptables (Flexoglobal, 2018). Una comparación más completa con las otras tecnologías de curado se presentará en el Capítulo 9.

4.5. Bibliografía

- Cheng, X., Ma, K., Li, R., Ren, X., & Huang, T. S. (2014). Antimicrobial coating of modified chitosan onto cotton fabrics. *Applied Surface Science*, *309*, 138–143.
- Dhoot, G., Auras, R., Rubino, M., Dolan, K., & Soto-Valdez, H. (2009). Determination of eugenol diffusion through LLDPE using FTIR-ATR flow cell and HPLC techniques. *Polymer*, *50*(6), 1470–1482.
- El-Tahlawy, K. F., El-Bendary, M. A., Elhendawy, A. G., & Hudson, S. M. (2005). The antimicrobial activity of cotton fabrics treated with different crosslinking agents and chitosan. *Carbohydrate Polymers*, *60*(4), 421–430.
- Flexoglobal. (2018). Color Perception.

CAPÍTULO 5

MODIFICACIÓN POR INFRARROJO

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 5: MODIFICACIÓN POR INFRARROJO. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Ocurrencia y avance de reacción

El estudio de la modificación de papeles por injerto de eugenol utilizando tecnología infrarroja como medio de calentamiento para el curado, se realizó con el fin de acortar los tiempos de reacción, en búsqueda de alternativas tecnológicamente viables para su escalado industrial. Para ello, este estudio se evaluó el efecto de tres variables operativas (tiempo, potencia y distancia a la fuente de calor) sobre el avance de la reacción y propiedades finales del papel modificado, llevando a cabo las reacciones determinadas por el diseño de experimentos (Tabla 5.1). La cantidad de eugenol se mantuvo constante (5 %), debido a que como se explicó en el capítulo 2 (sección 2.4.3) con cantidades menores no se observó reacción y con cantidades mayores en los capítulos anteriores se observó un gran deterioro de las muestras.

Tabla 5.1. Diseño de experimentos Doehlert para el curado por infrarrojo.

Exp.#	Potencia		Tiempo		Distancia a la Fuente	
	Codificado	Real (kW)	Codificado	Real (s)	Codificado	Real (cm)
R1	0	0.45	0	120	0	15
R2	1	0.75	0	120	0	15
R3	0.5	0.60	0.866	210	0	15
R4	-0.5	0.30	0.866	210	0	15
R5	-1	0.15	0	120	0	15
R6	-0.5	0.30	-0.866	30	0	15
R7	0.5	0.60	-0.866	30	0	15
R8	0.5	0.60	0.289	150	0.816	20
R9	-0.5	0.30	0.289	150	0.816	20
R10	0	0.45	-0.577	60	0.816	20
R11	0.5	0.60	-0.289	90	-0.816	10
R12	-0.5	0.30	-0.289	90	-0.816	10
R13	0	0.45	0.577	180	-0.816	10

La ocurrencia de reacción se comprobó de la misma forma que se detalló en el capítulo 3 (sección 3.1), y el progreso de la reacción obtenido para cada condición operativa se evaluó por FTIR siguiendo la intensidad del pico éster a 1720 cm^{-1} y la relación de la intensidad de los picos carboxilato/éster ($1580/1720$). Para una comparación correcta, la intensidad de los picos se normalizó con respecto a la banda asociada con el modo de flexión C – H de celulosa (1318 cm^{-1}). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Intensidad relativa del pico éster y relación carboxilato/éster obtenido para el curado por infrarrojo.

	Intensidad relativa pico éster			Relación picos carboxilato/éster		
R1	0.31	±	0.11	3.44	±	0.80
R2	0.41	±	0.16	2.75	±	0.74
R3	0.64	±	0.20	1.63	±	1.03
R4	0.17	±	0.25	4.88	±	1.15
R5	0.06	±	0.04	9.20	±	0.05
R6	0.07	±	0.29	10.58	±	2.06
R7	0.05	±	0.26	11.33	±	1.98
R8	0.32	±	0.03	3.51	±	0.36
R9	0.06	±	0.08	17.25	±	2.60
R10	0.11	±	0.08	6.42	±	2.65
R11	0.42	±	0.02	2.80	±	0.20
R12	0.05	±	0.02	13.42	±	1.47
R13	0.53	±	0.02	2.38	±	0.39

Las superficies de respuesta se construyeron utilizando esta información para las tres variables estudiadas (tiempo, potencia y distancia a la fuente de calor) a partir de los modelos cuadráticos ajustados que se presentan a continuación.

$$\begin{aligned} \text{Intensidad pico éster (A)} = & 0.311 + 0.224 X_{P(kW)} + 0.205 X_{t(min)} - 0.105 X_{d(cm)} - \\ & 0.071 X_{P(kW)}^2 + 0.283 X_{P(kW)} X_{t(min)} - 0.167 X_{P(kW)} X_{d(cm)} - 0.078 X_{t(min)}^2 - \\ & 0.153 X_{t(min)} X_{d(cm)} - 0.051 X_{d(cm)}^2 \end{aligned} \quad (5.1)$$

$$\begin{aligned} \text{Relación picos carboxilato/éster} = & 3.440 - 4.968 X_{P(kW)} - 3.593 X_{t(min)} + \\ & 1.754 X_{d(cm)} + 2.536 X_{P(kW)}^2 - 2.310 X_{P(kW)} X_{t(min)} - 1.099 X_{P(kW)} X_{d(cm)} + \\ & 4.041 X_{t(min)}^2 + 7.375 X_{t(min)} X_{d(cm)} + 4.656 X_{d(cm)}^2 \end{aligned} \quad (5.2)$$

La variable de respuesta se ajustó correctamente para la intensidad del pico éster con un coeficiente de correlación R^2 de 87.32% y un $R^2_{ajustado}$ de 83.39%, mientras que para la relación de intensidad de los picos carboxilato/éster se obtuvo un coeficiente de correlación un poco más pobre siendo R^2 fue de 63.24% y el $R^2_{ajustado}$ fue de 51.83%.

La Figura 5.1 muestra la influencia en la intensidad del pico éster de la potencia y la distancia a la fuente de calor en tiempo constante (5.1a), y el tiempo y la distancia a la fuente de calor a potencia constante (5.1b).

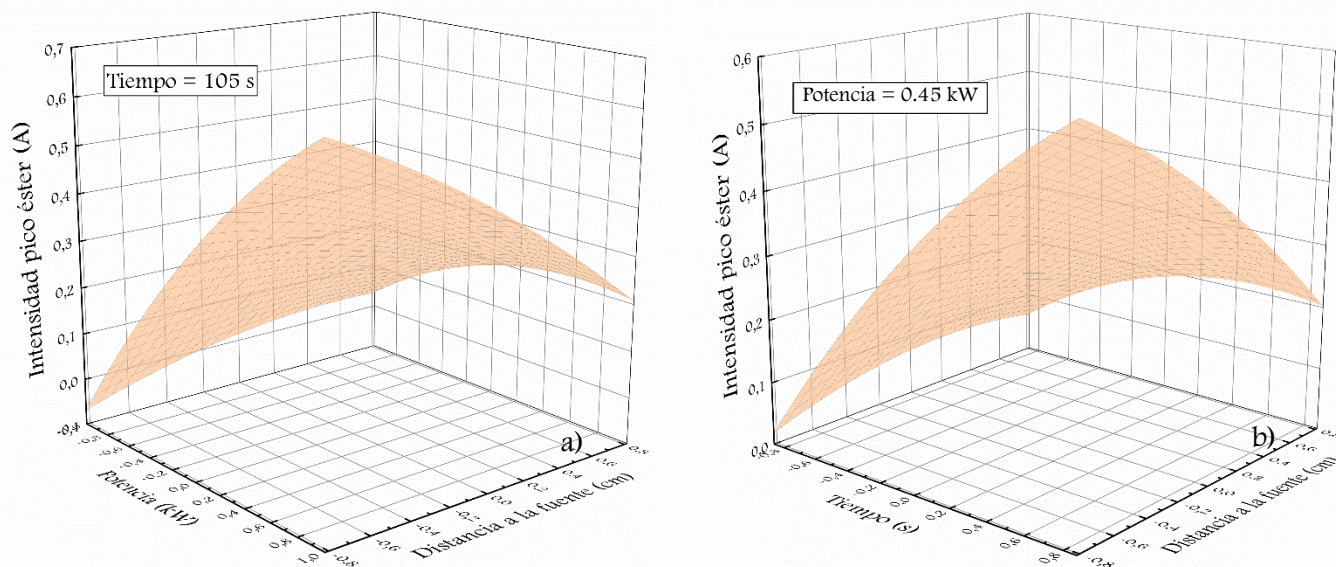


Figura 5.1. Superficies de respuestas para la intensidad del pico éster en función de: a) la potencia y la distancia a la fuente a tiempo constante (105 s), y para b) el tiempo y la distancia a la fuente a una potencia constante (0.45).

Como se esperaba, el progreso de la reacción aumenta a medida que aumenta la potencia y el tiempo. Sin embargo, la intensidad máxima del pico éster disminuye cuando aumenta la distancia a la fuente de calor.

De acuerdo con la prueba ANOVA y la gráfica de Pareto correspondiente (Fig.5.2), las tres variables son factores significativos ($p < 0.05$) en el avance de la reacción, así como las interacciones de potencia/tiempo, potencia/distancia y tiempo/distancia.

El efecto de las variables operativas en las propiedades del papel también se analizó para encontrar los parámetros de curado óptimos. Se seleccionaron dos propiedades pensando en la aplicación de envases: color y propiedades mecánicas.

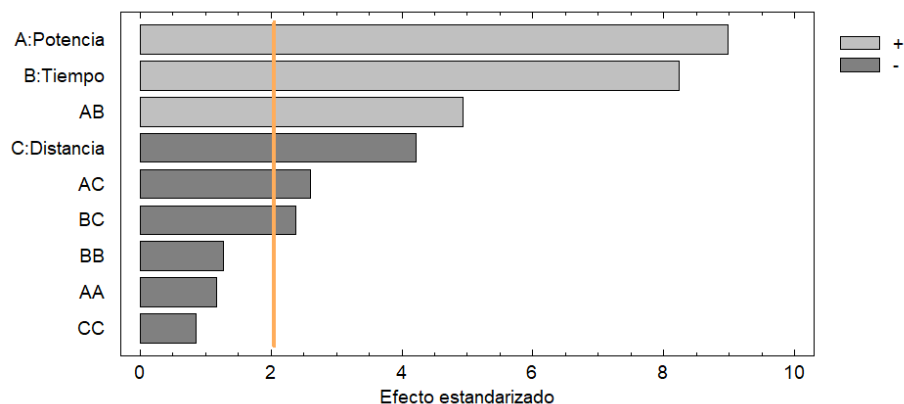


Figura 5.2. Diagrama de Pareto de los factores para la respuesta intensidad del pico éster.

Continuando con el análisis de la influencia de las variables operativas en el avance de reacción, en la Fig. 5.3 se muestran las superficies de respuesta de la relación de la intensidad de los picos carboxilato/éster en función de la potencia y el tiempo a una distancia constante (Fig. 5.3 a) y en función de la potencia y la distancia a un tiempo constante (Fig. 5.3 b).

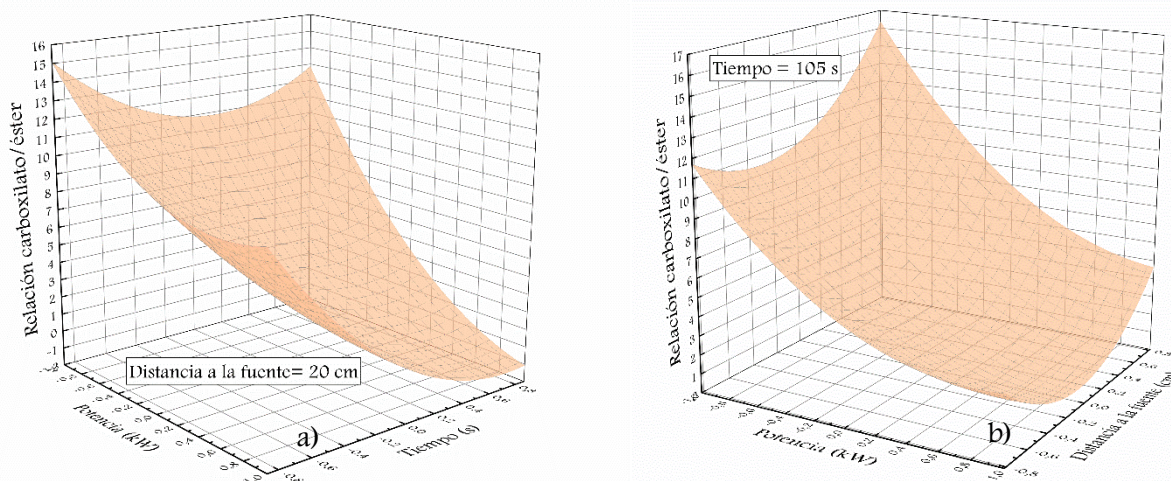


Figura 5.3. Superficies de respuestas para la relación de los picos carboxilato/éster en función de: a) la potencia y el tiempo a una distancia a la fuente constante (20cm), y para b) la potencia y la distancia a la fuente a un tiempo constante (105s).

Como se observa en la Figura 5.3, a medida que aumenta la potencia, o el tiempo, disminuye la relación pico carboxilato/éster, indicándonos un mayor grado de sustitución del BTCA

con el incremento de ambas variables. Esta mayor sustitución puede ser tanto por un mayor grado de injerto de eugenol, o por un mayor grado de entrecruzamiento de la celulosa. En la Figura 5.4 se muestra el análisis ANOVA mediante un diagrama de Pareto para la relación de los picos carboxilato/éster en donde se evidencia que la potencia y el tiempo son efectos significativos mientras que la distancia no lo es.

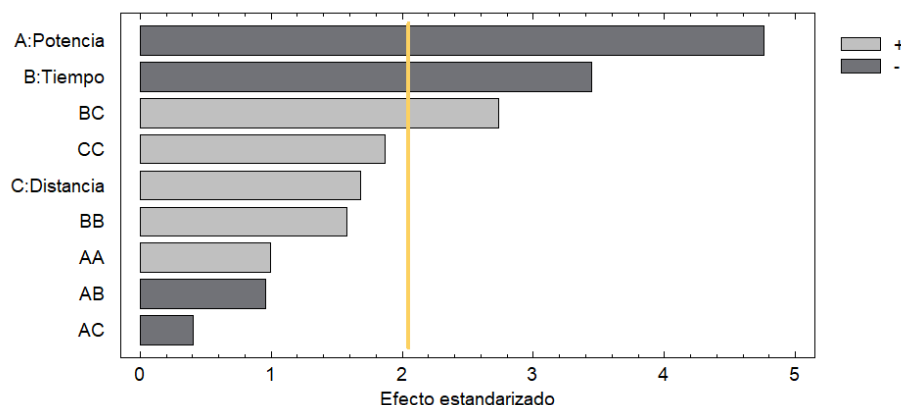


Figura 5.4. Diagrama de Pareto de los factores para la respuesta relación de los picos carboxilato/éster.

5.2. Estudio de la influencia de los parámetros operativos en la modificación del papel

5.2.1. Diferencia de color

La diferencia de color (ΔE^*) respecto al papel virgen se evaluó según el sistema CIELAB. Los resultados se muestran en la Tabla 5.3. La influencia de la potencia, el tiempo y la distancia a la fuente de calor sobre la diferencia de color del papel se analizó por metodología de superficie de respuesta. Para esta respuesta se obtuvo un coeficiente de correlación R^2 de 83,55% y un $R^2_{ajustado}$ de 78,46%. El modelo cuadrático obtenido se detalla a continuación:

$$\begin{aligned}
 \text{Diferencia de color } (\Delta E^*) = & 0.761 + 1.428 X_{P(kW)} + 0.535 X_{t(min)} - 0.0231 X_{d(cm)} + \\
 & 1.419 X_{P(kW)}^2 + 1.840 X_{P(kW)} X_{t(min)} - 1.438 X_{P(kW)} X_{d(cm)} + 1.223 X_{t(min)}^2 - \\
 & 0.898 X_{t(min)} X_{d(cm)} - 0.058 X_{d(cm)}^2 \quad (5.3)
 \end{aligned}$$

Tabla 5.3. Diferencia de color de las muestras tratadas.

Muestra	Diferencia de Color (ΔE^*)		
Papel Virgen	0		
R1	0.76	±	0.01
R2	3.69	±	0.07
R3	4.67	±	0.01
R4	0.51	±	0.01
R5	0.66	±	0.02
R6	0.99	±	0.09
R7	1.96	±	0.02
R8	0.75	±	0.03
R9	1.26	±	0.04
R10	1.41	±	0.02
R11	1.31	±	0.01
R12	0.54	±	0.01
R13	1.69	±	0.02

En general, se observa una coloración amarillenta de las muestras como consecuencia de la reacción, además de la propia coloración de eugenol. Como ya se mencionó en el capítulo anterior, los cambios de color se deben principalmente a la oxidación y la escisión de la cadena de la celulosa y otros componentes no celulósicos, como los restos de lignina o aditivos, que son favorecidos por las altas temperaturas y los tiempos prolongados, produciendo sustancias coloreadas (Cheng, Ma, Li, Ren, & Huang, 2014; Dhoot, Auras, Rubino, Dolan, & Soto-Valdez, 2009). Por lo tanto, se espera que las variables de reacción también influyan en estas diferencias de color. En la Fig. 5.3a se muestra el efecto en la diferencia de color de la potencia y el tiempo para una distancia constante a la fuente de calor, mientras que en la Fig. 5.3b se presenta la influencia de la potencia y la distancia a la fuente de calor para el tiempo constante.

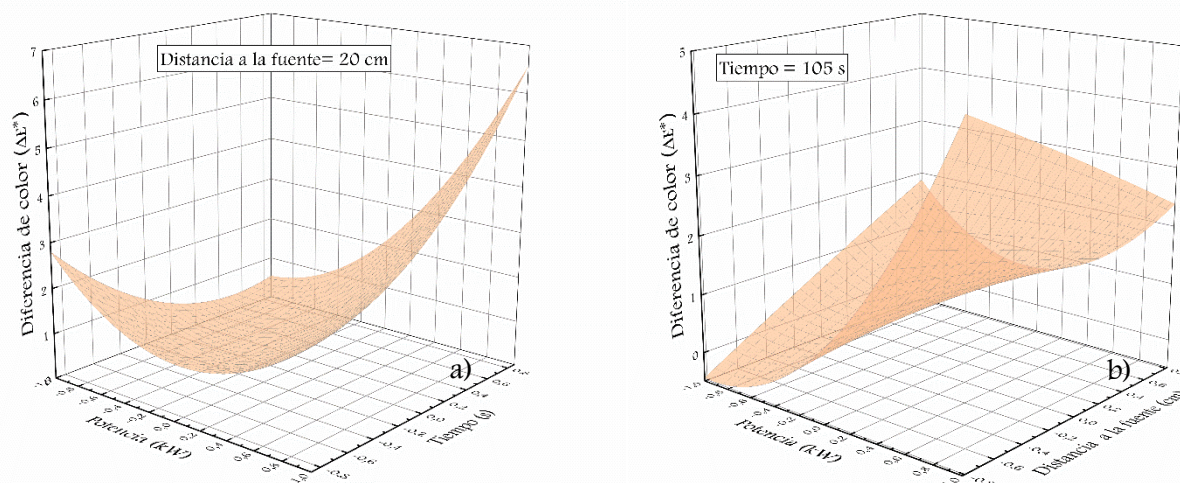


Figura 5.3. Superficies de respuestas para la diferencia de color en función de: a) la potencia y el tiempo a una distancia a la fuente constante (20 cm) y para b) la potencia y la distancia a la fuente a un tiempo constante (105 s).

Según la prueba ANOVA (Fig. 5.4), la potencia y el tiempo son efectos significativos y la potencia tiene el mayor efecto absoluto estimado, mientras que la distancia no es un efecto significativo. El color aumenta con el incremento de tiempo y potencia, como se observa en la Fig. 5.3a y b. Además, se observa que los efectos cruzados de la potencia con las variables restantes tienen un efecto estimado absoluto mayor que el tiempo.

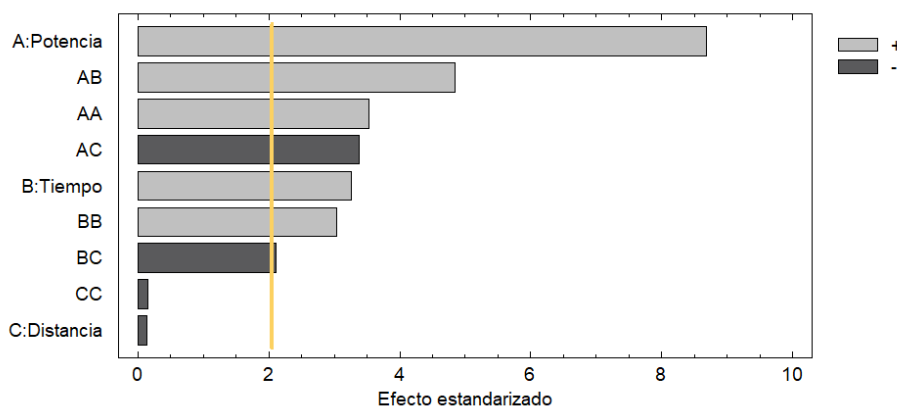


Figura 5.4. Diagrama de Pareto de los factores para la respuesta diferencia de color.

Es importante resaltar que la diferencia de color obtenida para esta metodología fue menor que la obtenida por curado por convección (Sección 3.2.1) y que la apariencia del papel es buena para la mayoría de las muestras analizadas y solo para muestras con una diferencia

de color superior a 4, las diferencias son notables (Flexoglobal, 2018). Una comparación más profunda, se realizará en el Capítulo 8.

5.2.2. Propiedades mecánicas.

Se realizaron pruebas de resistencia a la tracción para todas las muestras y se analizó el comportamiento mecánico de la tracción. Las curvas de esfuerzo-deformación se muestran en la Figura 5.5 y los resultados de las propiedades registradas se presentan en la Tabla 5.4.

Es necesario aclarar que las propiedades mecánicas del papel virgen fueron variando con el tiempo, debido a la propia degradación del papel, por lo que se observan diferencias de estas entre las diferentes metodologías. Es por eso que, en las diferentes tecnologías, se presentan también los valores de propiedades mecánicas correspondientes al papel virgen que es medido al mismo tiempo que el resto de las muestras.

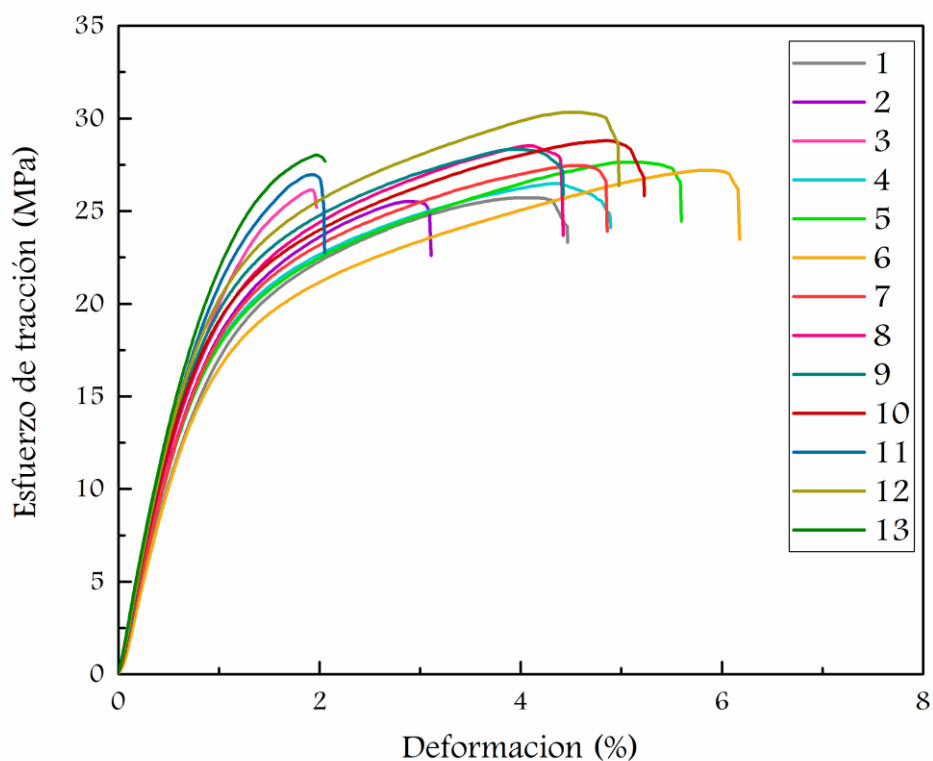


Figura 5.5. Curvas tensión deformación de los papeles modificados.

Tabla 5.4. Propiedades mecánicas de los papeles modificados y el papel virgen.

	Resistencia a la tracción (MPa)			Módulo de Young (MPa)			Ductilidad (%EL)		
PV	31.45	±	1.45	1575.9	±	6.8	7.89	±	0.64
R1	26.99	±	1.36	2024.9	±	14.0	4.44	±	1.20
R2	26.26	±	0.85	2286.2	±	178.1	3.08	±	0.95
R3	27.24	±	1.68	2359.0	±	244.6	1.96	±	0.27
R4	27.58	±	1.57	2163.0	±	28.6	4.87	±	0.74
R5	28.65	±	1.14	2239.7	±	129.5	5.57	±	0.55
R6	27.95	±	0.99	2108.2	±	110.5	6.14	±	0.58
R7	28.16	±	1.03	2199.4	±	31.0	4.84	±	0.93
R8	29.07	±	0.84	2511.3	±	31.7	4.39	±	0.75
R9	29.31	±	1.27	2687.3	±	24.3	4.40	±	0.56
R10	29.97	±	1.63	2548.9	±	8.2	5.21	±	0.61
R11	27.74	±	1.02	2718.3	±	13.7	2.02	±	0.63
R12	31.26	±	1.23	2480.4	±	3.2	4.95	±	0.46
R13	29.10	±	1.77	2762.8	±	27.1	2.07	±	0.32

Estos resultados se utilizaron para ajustar los modelos cuadráticos dando como resultado las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \text{Módulo de Young (MPa)} = & 2024.90 + 55.26 X_{P(kW)} + 77.28 X_{t(min)} - 43.74 X_{d(cm)} + \\ & 238.05 X_{P(kW)}^2 + 60.50 X_{P(kW)} X_{t(min)} - 275.04 X_{P(kW)} X_{d(cm)} + 163.99 X_{t(min)}^2 - \\ & 106.32 X_{t(min)} X_{d(cm)} + 790.39 X_{d(cm)}^2 \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$\begin{aligned} \text{Resistencia a la tracción (MPa)} = & 26.99 - 1.082 X_{P(kW)} - 0.449 X_{t(min)} + \\ & 0.051 X_{d(cm)} + 0.464 X_{P(kW)}^2 - 0.312 X_{P(kW)} X_{t(min)} + 2.119 X_{P(kW)} X_{d(cm)} + \\ & 0.835 X_{t(min)}^2 - 0.137 X_{t(min)} X_{d(cm)} + 3.305 X_{d(cm)}^2 \end{aligned} \quad (5.5)$$

$$\begin{aligned} \text{Ductilidad (%EL)} = & 4.441 - 1.518 X_{P(kW)} - 1.222 X_{t(min)} + 1.012 X_{d(cm)} - \\ & 0.115 X_{P(kW)}^2 - 0.927 X_{P(kW)} X_{t(min)} + 2.115 X_{P(kW)} X_{d(cm)} + 0.053 X_{t(min)}^2 + \\ & 0.486 X_{t(min)} X_{d(cm)} - 0.887 X_{d(cm)}^2 \end{aligned} \quad (5.6)$$

Los coeficientes de determinación obtenidos para estos modelos fueron buenos, dando para resistencia a la tracción un R^2 de 91.87% y un $R^2_{ajustado}$ de 89.35%, para la ductilidad (%EL) un R^2 de 97.87% y un $R^2_{ajustado}$ de 97.21%, y para el módulo de Young un R^2 de 98.15% y un $R^2_{ajustado}$ de 97.57%.

A partir de estos modelos se obtuvieron las superficies de respuesta con el objetivo de analizar la influencia de la modificación en las propiedades mecánicas del papel. La Fig. 5.6 muestra la variación del módulo de Young con la potencia y el tiempo para una distancia constante a la fuente de calor (Fig. 5.6 a) y con la potencia y la distancia a la fuente para tiempo constante (Fig. 5.6 b). El efecto de las mismas variables sobre la ductilidad (%EL) y la resistencia a la tracción se muestra en las superficies de respuesta de las Figuras 5.7 y 5.8, respectivamente.

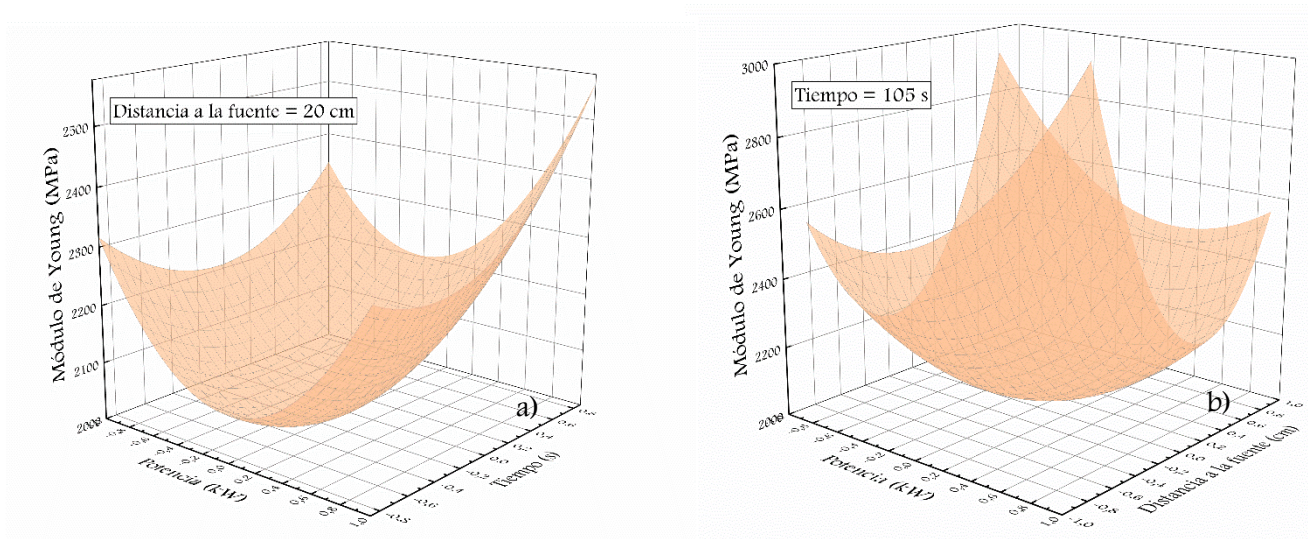


Figura 5.6. Superficie de respuesta para el módulo de Young en función de: a) la potencia y el tiempo a una distancia a la fuente fija (20 cm), y para b) la potencia y la distancia a la fuente a un tiempo constante (105 s).

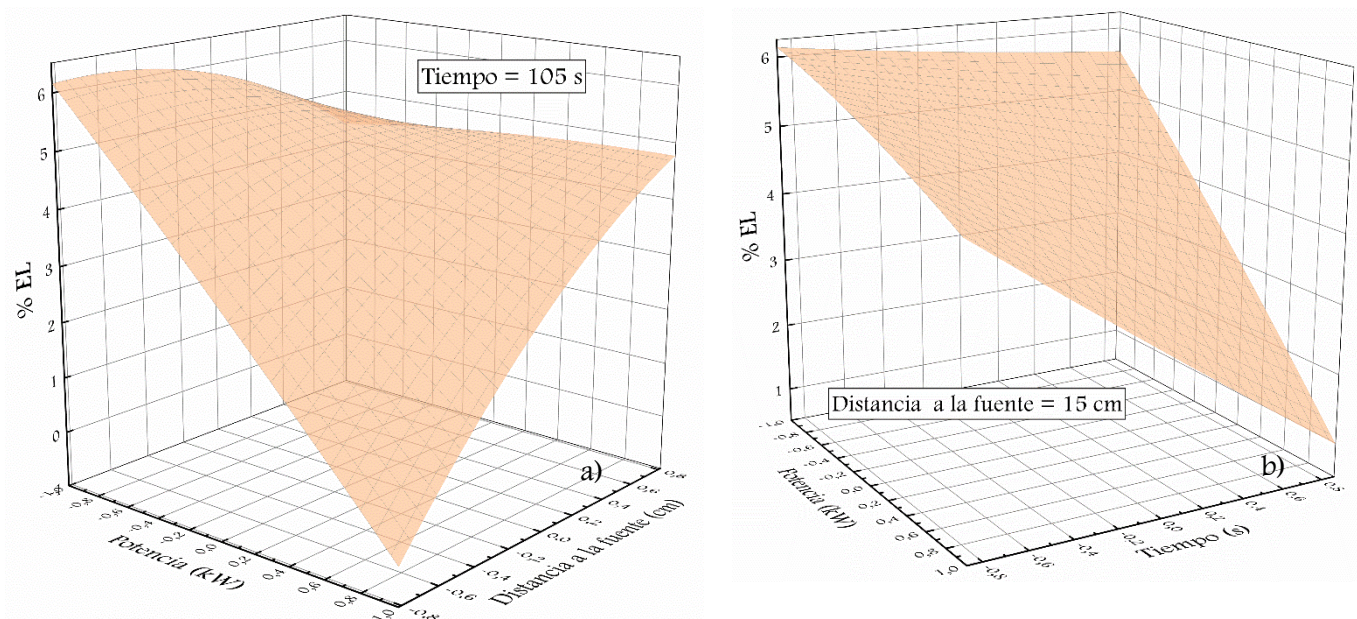


Figura 5.7. Superficie de respuesta para la ductilidad (%EL) en función de: a) la potencia y el tiempo a una distancia a la fuente fija (15 cm), y para b) la potencia y la distancia a la fuente a un tiempo constante (105 s).

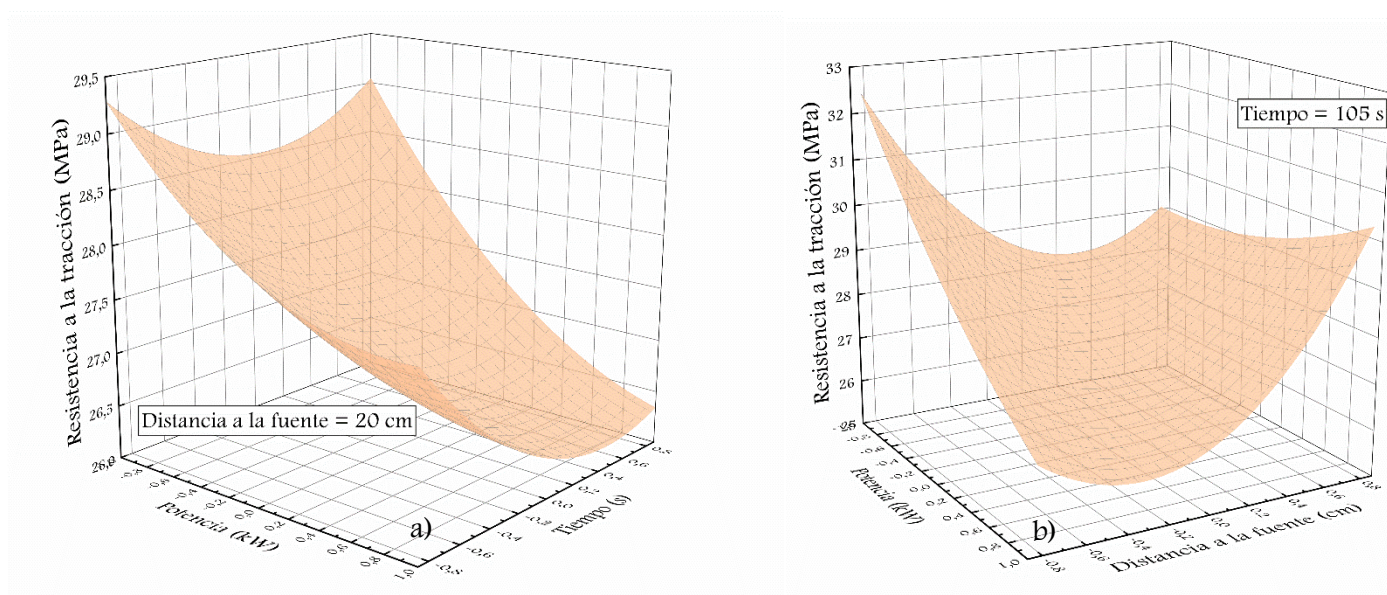


Figura 5.8. Superficie de respuesta para la resistencia a la tracción en función de: a) la potencia y el tiempo a una distancia a la fuente fija (20 cm), y para b) la potencia y la distancia a la fuente a un tiempo constante (105 s).

Para analizar el efecto de las variables operativas, se realizó un análisis ANOVA para cada respuesta y los resultados se presentan en forma de diagrama de Pareto en la Fig. 5.9

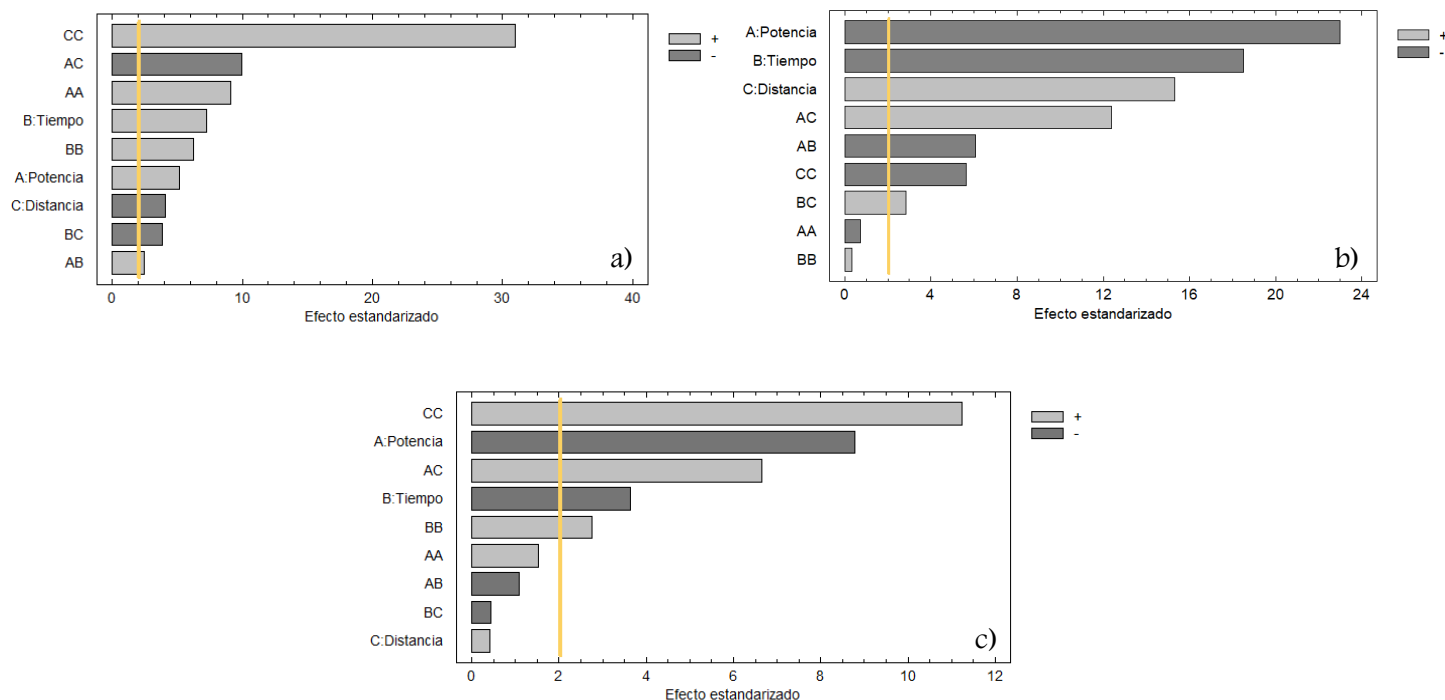


Figura 5.9. Diagrama de Pareto de los factores para las respuestas a) módulo de Young, b) ductilidad (%EL) y c) esfuerzo de tracción.

El módulo de Young presenta un comportamiento cuadrático para las tres variables, siendo todas ellas estadísticamente significativas según el análisis ANOVA (Fig. 5.9 a). Este comportamiento puede atribuirse a las reacciones secundarias producidas durante el proceso de modificación de la celulosa: despolimerización/degradación y reticulación. Como se mencionó anteriormente, el primero se deriva del efecto catalítico de BTCA debido al bajo nivel de pH y se ve favorecido por las altas temperaturas. De la misma manera, se demostró (Cheng et al., 2014; El-Tahlawy, El-Bendary, Elhendawy, & Hudson, 2005) que los ácidos policarboxílicos producen reticulación de celulosa. Por lo tanto, las propiedades mecánicas del papel modificado dependerán de la extensión de cada reacción secundaria.

Inicialmente, a medida que aumenta la potencia o el tiempo, el módulo elástico disminuye, porque la temperatura aumenta y, con ello, la degradación y despolimerización de la celulosa causada por el BTCA. Luego, a medida que la potencia o el tiempo continúan aumentando, el módulo elástico comienza a aumentar, prevaleciendo el grado de reticulación de las moléculas de celulosa. Esto ocurre debido a un aumento en la reacción de esterificación, lo que causaría un endurecimiento de la red macromolecular del papel.

Lo mismo ocurre con la distancia variable, ya que a distancias cercanas a la fuente de calor la temperatura es lo suficientemente alta como para que prevalezca la degradación de la celulosa y, con ella, la disminución del módulo elástico. A distancias mayores, el fenómeno anterior no ocurre y el papel vuelve a sus valores iniciales de constante elástica.

De lo contrario, en la Fig. 5.7 se puede observar que la elongación a la rotura disminuye con el incremento de la potencia y el tiempo y disminuye con la distancia a la fuente. Este comportamiento también puede explicarse por las reacciones secundarias mencionadas. Ambas reacciones (despolimerización y reticulación) tienen el efecto de reducir la elongación a la rotura del material. En el caso de la despolimerización, este efecto se debe a una reducción en el tamaño de las moléculas del polímero, mientras que la reticulación reduce la movilidad de las cadenas, produciendo un endurecimiento del material y la consiguiente reducción del alargamiento a la rotura. Por lo tanto, como ya se mencionó, el aumento en el tiempo, la temperatura y la disminución en la distancia a la fuente, tienen un efecto positivo en ambas reacciones secundarias, lo que produce una disminución en la elongación a la rotura del papel modificado. Para esta respuesta, las tres variables fueron estadísticamente significativas como se muestra en la Fig. 5.9b.

Por su parte, la resistencia a la tracción decrece cuando la potencia y el tiempo aumentan. De acuerdo con la discusión anterior, este decremento también puede ser debido a las reacciones secundarias. Es claro que la aparición de degradación, favorecida por el incremento de potencia y tiempo, produce una disminución en la resistencia a la tracción, como lo observaron otros autores (Cheng et al., 2014; El-Tahlawy et al., 2005). Además, la disminución de la movilidad de las cadenas detectada a un alto nivel de potencia y tiempo como consecuencia de la reticulación también podría generar una disminución en la resistencia a la tracción. Esta aseveración se basa en el comportamiento de la curva de tensión-deformación. La resistencia a la tracción (calculada como la tensión máxima que soporta la muestra) disminuye como consecuencia de una disminución en la elongación del material, y no porque el material tenga una capacidad menor para soportar la tensión.

La resistencia a la tracción presentó un efecto cuadrático cuando se incrementó la distancia a la fuente de calor. Este comportamiento inesperado puede deberse a variaciones dentro del error experimental, lo cual puede ser corroborado porque esta variable no es estadísticamente significativa como se muestra en la Fig. 5.9c.

El efecto contrapuesto de ambas reacciones secundarias detectado en las reacciones realizadas mediante infrarrojo no fue tan notorio en las muestras modificadas por calentamiento por convección, señalando que el modo de transmisión de calor tiene un efecto sobre el avance de las reacciones y los productos obtenidos.

5.3. Optimización de las condiciones de reacción

Se determinaron las condiciones óptimas de operación, buscando los mismos objetivos que en el curado por convección, los cuales eran obtener un buen avance de reacción sin afectar las propiedades finales del papel. Teniendo en cuenta este análisis, se encontró que las condiciones óptimas de reacción para obtener papel modificado mediante la tecnología de curado por infrarrojo dentro de los rangos estudiados son un tiempo de reacción elevado y un valor medio para la potencia y la distancia a la fuente de calor. Estos valores óptimos son: 130 s para el tiempo de reacción, 0.45 kW para la potencia y 15 cm para la distancia a la fuente de calor. Luego de este análisis, se prepararon papeles bajo estas condiciones optimizadas y se caracterizaron. La Tabla 5.5 muestra los resultados de los valores predichos y experimentales para cada variable de respuesta. Las predicciones se calcularon evaluando las funciones de respuesta de la superficie en condiciones óptimas. Se encontró una gran concordancia positiva entre los valores experimentales y los valores predichos para la intensidad del pico del éster, la diferencia de color y la ductilidad (%EL). Es importante mencionar que el tiempo óptimo obtenido para esta metodología es aproximadamente 8 veces más bajo que el tiempo óptimo obtenido mediante el curado por convección, las diferencias de color también se reducen y las propiedades mecánicas mejoran (Muratore et al., 2018).

Tabla 5.5. Valores teóricos y experimentales obtenidos en las condiciones óptimas de reacción.

Respuesta	Valores óptimos	
	Experimental	Teórico
Intensidad pico éster (A)	0.314	0.306
Diferencia de color (ΔE^*)	0.713	0.656
Ductilidad (%EL)	4.295	4.456

5.4. Sumario – Conclusiones Parciales

En este capítulo se exploró el curado IR como tecnología para la producción de papel bioactivo. Se encontró que la reacción de injerto de eugenol en papel comercial se produce con éxito utilizando un horno de infrarrojos. Se observó que el aumento de la potencia y el tiempo y la disminución de la distancia a la fuente calor incrementan el avance de la reacción. Asimismo, se observó que la reacción produce cambios en las propiedades mecánicas y el color, como consecuencia de reacciones secundarias de degradación y/o entrecruzamiento.

Las condiciones óptimas de operación, que maximizan el avance de la reacción y minimizan el deterioro del papel fueron: 130 s para el tiempo de reacción, 0.45 kW para la potencia y 15 cm para la distancia a la fuente de calor.

5.5. Bibliografía

- Cheng, X., Ma, K., Li, R., Ren, X., & Huang, T. S. (2014). Antimicrobial coating of modified chitosan onto cotton fabrics. *Applied Surface Science*, *309*, 138–143.
- Dhoot, G., Auras, R., Rubino, M., Dolan, K., & Soto-Valdez, H. (2009). Determination of eugenol diffusion through LLDPE using FTIR-ATR flow cell and HPLC techniques. *Polymer*, *50*(6), 1470–1482.
- El-Tahlawy, K. F., El-Bendary, M. A., Elhendawy, A. G., & Hudson, S. M. (2005). The antimicrobial activity of cotton fabrics treated with different crosslinking agents and chitosan. *Carbohydrate Polymers*, *60*(4), 421–430.
- Flexoglobal. (2018). Color Perception.

CAPÍTULO 6

MODIFICACIÓN POR CONDUCCIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 6: MODIFICACIÓN POR CONDUCCIÓN. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Ocurrencia y avance de reacción

Por último, se analizó la conducción como tecnología para el curado de la reacción de modificación del papel. Se realizó un estudio del efecto de diferentes variables operativas, tales como temperatura, tiempo y concentración de eugenol. Las experiencias realizadas y los niveles de los parámetros utilizados se detallan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Diseño de experimentos Doehlert para el curado por conducción.

Exp.#	Temperatura		Tiempo		Cantidad de Eugenol	
	Codificado	Real (°C)	Codificado	Real (s)	Codificado	Real (%p/p)
R1	0	180	0	33	0	3.5
R2	1	200	0	33	0	3.5
R3	0.5	190	0.866	60	0	3.5
R4	0.5	190	0.866	60	0	3.5
R5	-1	160	0	33	0	3.5
R6	-0.5	170	-0.866	5	0	3.5
R7	-0.5	170	-0.866	5	0	3.5
R8	0.5	190	0.289	42	0.816	5
R9	0.5	190	0.289	42	0.816	5
R10	0	180	-0.577	14	0.816	5
R11	-0.5	170	-0.289	23	-0.816	2
R12	-0.5	170	-0.289	23	-0.816	2
R13	0	180	0.577	51	-0.816	2

La ocurrencia de reacción se verificó de la misma forma que se detalló en el capítulo 3 (sección 3.1) y luego se continuó con el análisis de la influencia de las condiciones operativas (temperatura, tiempo y cantidad de eugenol) en el avance de reacción, siguiendo la intensidad del pico éster a 1720 cm⁻¹ y la relación de la intensidad de los picos carboxilato/éster (1580/1720), por FTIR. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Intensidad relativa del pico éster y relación carboxilato/éster obtenido para las muestras curadas por conducción

	Intensidad relativa pico éster			Relación picos carboxilato/éster		
R1	0.38	±	0.05	2.54	±	0.43
R2	0.28	±	0.01	2.57	±	0.13
R3	0.31	±	0.02	2.40	±	0.08

R4	0.40	±	0.01	2.64 ± 0.21
R5	0.15	±	0.02	4.69 ± 0.30
R6	0.34	±	0.02	3.35 ± 0.32
R7	0.47	±	0.08	2.38 ± 0.29
R8	0.50	±	0.06	2.05 ± 0.09
R9	0.56	±	0.05	2.23 ± 0.52
R10	0.42	±	0.05	2.49 ± 0.21
R11	0.41	±	0.08	2.05 ± 0.25
R12	0.19	±	0.05	3.59 ± 0.66
R13	0.44	±	0.01	2.10 ± 0.09

Las superficies de respuesta se construyeron utilizando esta información para las tres variables estudiadas (temperatura, tiempo y cantidad de eugenol) a partir de los modelos cuadráticos que se presentan a continuación.

$$\begin{aligned} \text{Intensidad pico éster (A)} = & \mathbf{0.383} + \mathbf{0.054} X_{T(^{\circ}C)} + \mathbf{0.014} X_{t(s)} + \mathbf{0.089} X_{CE(\%)} - \\ & \mathbf{0.161} X_{T(^{\circ}C)}^2 - \mathbf{0.131} X_{T(^{\circ}C)} X_{t(s)} - \mathbf{0.123} X_{T(^{\circ}C)} X_{CE(\%)} + \mathbf{0.054} X_{t(s)}^2 + \mathbf{0.051} X_{t(s)} X_{CE(\%)} + \\ & \mathbf{0.089} X_{CE(\%)}^2 \end{aligned} \quad (6.1)$$

$$\begin{aligned} \text{Relación picos carboxilato/éster} = & \mathbf{2.536} - \mathbf{0.896} X_{T(^{\circ}C)} - \mathbf{0.302} X_{t(s)} - \\ & \mathbf{0.199} X_{CE(\%)} + \mathbf{1.091} X_{T(^{\circ}C)}^2 + \mathbf{0.421} X_{T(^{\circ}C)} X_{t(s)} + \mathbf{0.688} X_{T(^{\circ}C)} X_{CE(\%)} - \mathbf{0.151} X_{t(s)}^2 - \\ & \mathbf{0.177} X_{t(s)} X_{CE(\%)} - \mathbf{0.407} X_{CE(\%)}^2 \end{aligned} \quad (6.2)$$

La variable de respuesta se ajustó para la intensidad del pico éster con un coeficiente de correlación bajo R² de 76.45% y un R²_{ajustado} de 69.14%, mientras que para la relación de intensidad de los picos carboxilato/éster se ajustó correctamente con un coeficiente de correlación R² de 85.55% y el R²_{ajustado} de 81.07%.

Modificación por conducción

La Figura 6.1 muestra las superficies de respuesta obtenidas para la intensidad del pico éster en función de la temperatura y la cantidad de eugenol a tiempo constante (6.1a), y el tiempo y la cantidad de eugenol a temperatura constante (6.1b).

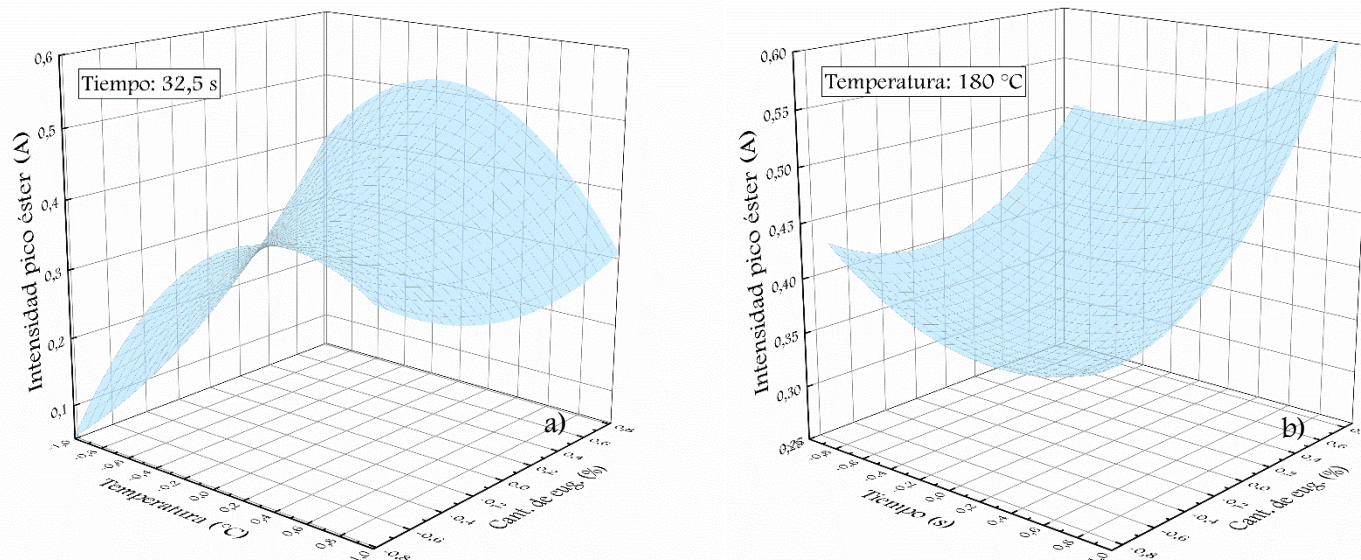


Figura 6.1. Superficies de respuestas para la intensidad del pico éster en función de: a) la temperatura y la cantidad de eugenol a un tiempo constante (32.5 s), y para b) el tiempo y la cantidad de eugenol a una temperatura constante (180 °C).

Se puede observar, que a medida que aumenta la temperatura, el tiempo y la cantidad de eugenol aumenta la intensidad del pico éster. Este resultado es lo que se esperaba, ya que en los casos anteriores se demostró que un incremento de las tres variables da como consecuencia un aumento en el avance de reacción.

Para confirmar la influencia de las variables se realizó la prueba ANOVA y la gráfica de Pareto correspondiente se muestra en la Figura 6.2. Se puede ver que la variable tiempo no es significativa. Mientras que, las variables cantidad de compuesto activo y temperatura son factores significativos ($p < 0.05$) en el avance de la reacción.

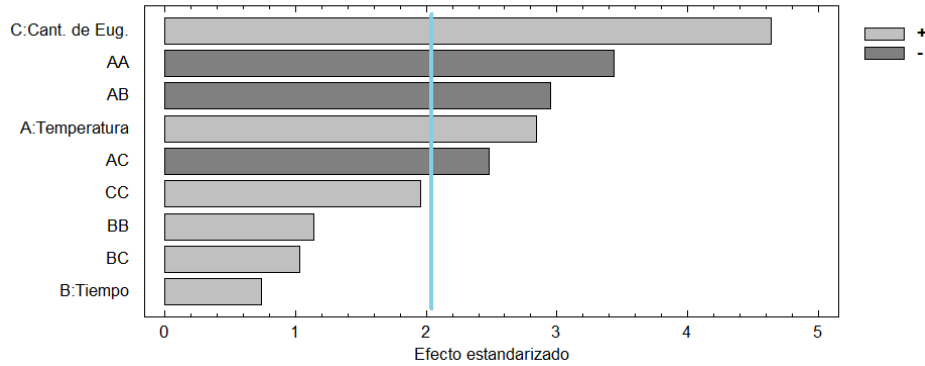


Figura 6.2. Diagrama de Pareto de los factores para la respuesta intensidad del pico éster.

Continuando con el análisis de la influencia de las variables operativas en el avance de reacción, en la Figura 6.3 se muestran las superficies de respuesta de la relación de la intensidad de los picos carboxilato/éster en función de la temperatura y el tiempo a una cantidad de eugenol constante y en función de la temperatura y la cantidad de eugenol a un tiempo constante.

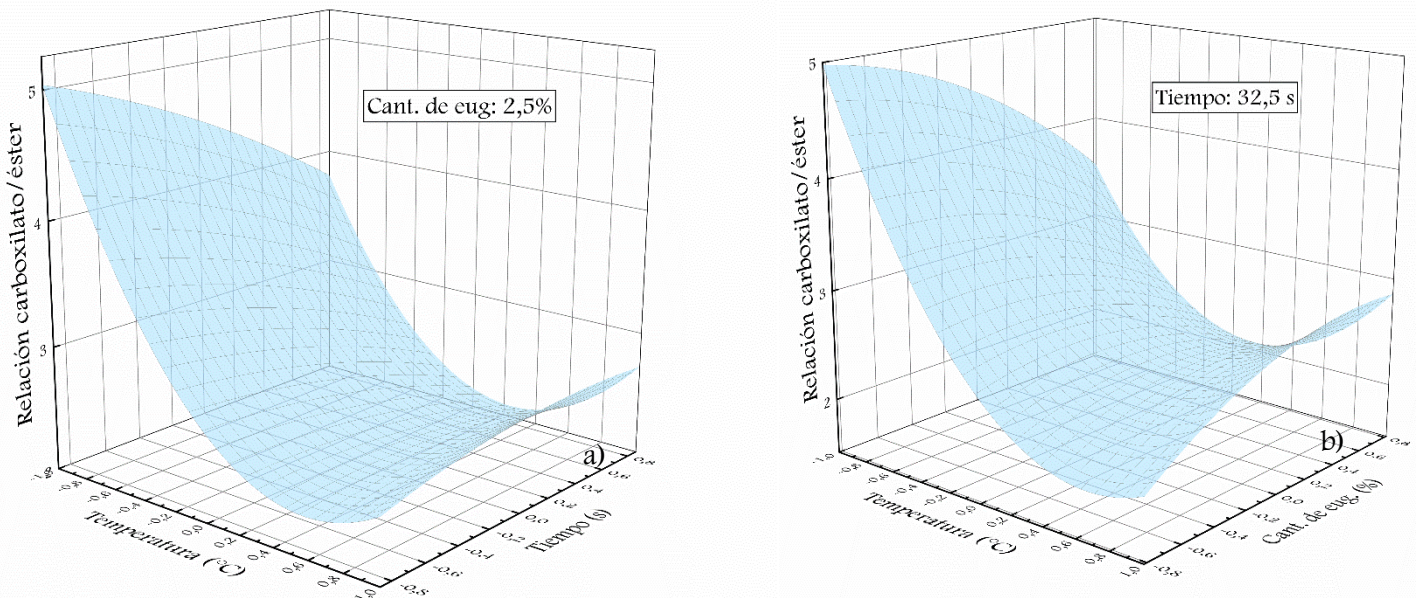


Figura 6.3. Superficies de respuestas para la relación de los picos carboxilato/éster en función de: a) la temperatura y el tiempo a una cantidad de eugenol constante (2.5 % p/p), y para b) la temperatura y cantidad de eugenol a un tiempo constante (32.5 s).

Como se observa en la Figura 6.3 a medida que aumenta la temperatura, el tiempo y la cantidad de eugenol disminuye la relación pico carboxilato/éster, indicándonos un mayor

grado de sustitución del BTCA con el incremento de todas las variables, como era de esperarse. Esta mayor sustitución puede ser tanto por un mayor grado de injerto de eugenol, o por un mayor grado de entrecruzamiento de la celulosa, como ya ha sido mencionado. En la figura 6.4 se muestra el análisis ANOVA mediante un diagrama de Pareto para la relación de los picos carboxilato/éster en donde se evidencia que la temperatura y el tiempo también son efectos significativos en el avance de reacción mientras que en este caso la cantidad de eugenol no es significativo.

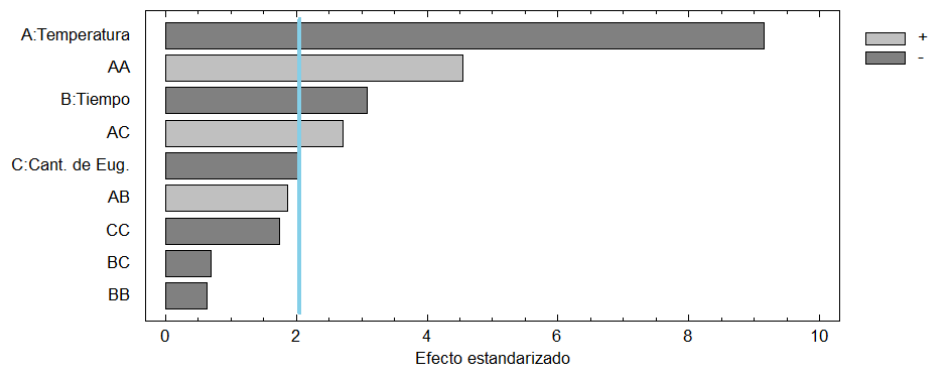


Figura 6.4. Diagrama de Pareto de los factores para la respuesta relación de los picos carboxilato/éster.

6.2. Estudio de la influencia de los parámetros operativos en la modificación del papel

6.2.1. Diferencia de color

Como en los casos anteriores la diferencia de color total (ΔE^*) respecto al papel virgen se evaluó según el sistema CIELAB. Los resultados se muestran en la Tabla 6.3. La influencia de la temperatura, el tiempo y la cantidad de eugenol en la diferencia de color del papel final se analizó por metodología de superficie de respuesta. Para esta respuesta se obtuvo un coeficiente de correlación alto siendo el R^2 de 92.86% y un $R^2_{ajustado}$ de 90.65%. El modelo cuadrático obtenido se detalla a continuación:

$$\begin{aligned}
 \text{Diferencia de color } (\Delta E^*) = & 4.76 + 5.040 X_{T(^{\circ}C)} + 3.334 X_{t(s)} + 2.384 X_{CE(\%)} + \\
 & 3.17 X_{T(^{\circ}C)}^2 + 3.637 X_{T(^{\circ}C)} X_{t(s)} + 1.577 X_{T(^{\circ}C)} X_{CE(\%)} + 1.105 X_{t(s)}^2 + 1.555 X_{t(s)} X_{CE(\%)} + \\
 & 2.834 X_{CE(\%)}^2
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

Tabla 6.3. Diferencia de color de las muestras tratadas.

Muestra	Diferencia de Color (ΔE^*)	
Papel Virgen	0	
R1	4.76	\pm 0.39
R2	12.76	\pm 0.28
R3	13.05	\pm 0.49
R4	5.55	\pm 0.23
R5	3.09	\pm 0.09
R6	2.86	\pm 0.23
R7	4.06	\pm 0.37
R8	13.25	\pm 1.08
R9	7.49	\pm 0.17
R10	7.62	\pm 0.26
R11	6.92	\pm 0.10
R12	3.12	\pm 0.03
R13	6.20	\pm 0.04

En general, se observa la misma coloración amarillenta de las muestras como consecuencia de la reacción, además de la propia coloración de eugenol. Como ya se mencionó, los cambios de color se deben principalmente a la oxidación y la escisión de la cadena de la celulosa y otros componentes no celulósicos, como los restos de lignina o aditivos, que son favorecidos por las altas temperaturas y los tiempos prolongados y producen sustancias coloreadas (Cheng, Ma, Li, Ren, & Huang, 2014; Dhoot, Auras, Rubino, Dolan, & Soto-Valdez, 2009). Por lo tanto, se espera que las variables de reacción también influyan en estas diferencias de color. En la Fig. 6.3a se muestra el efecto en la variación de color de la temperatura y la cantidad de eugenol para un tiempo constante, mientras que en la Fig. 6.3b se presenta la influencia del tiempo y la cantidad de eugenol para una temperatura constante.

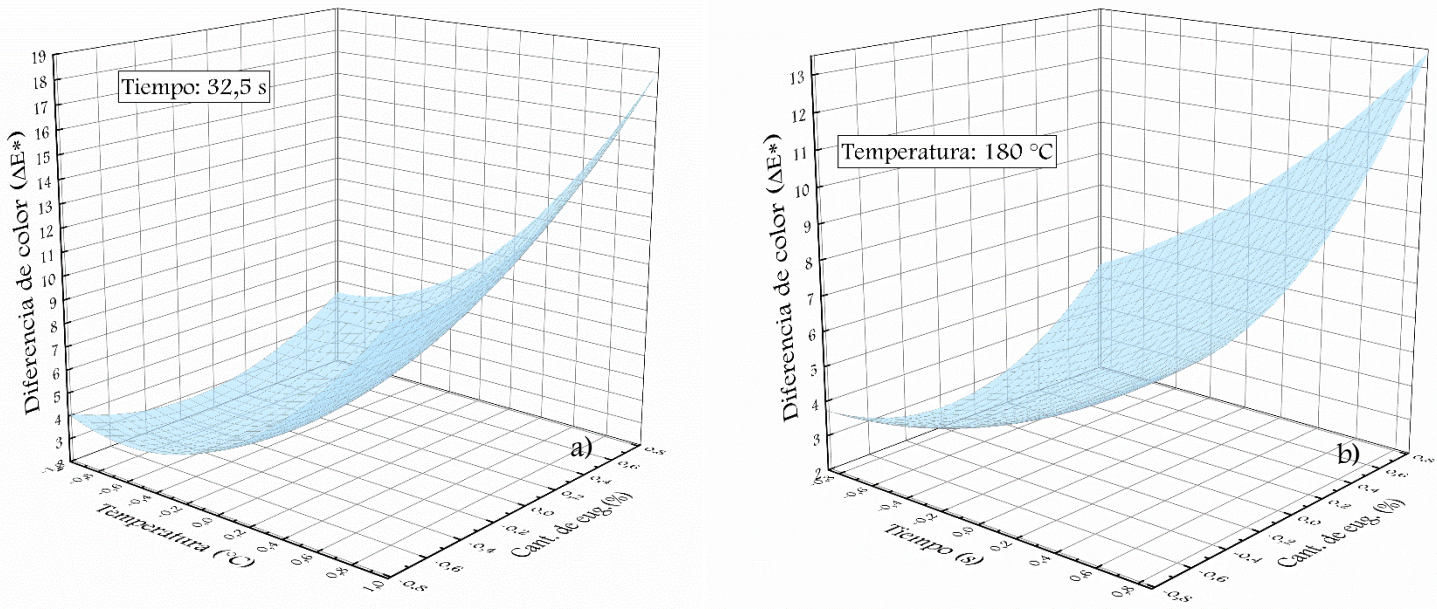


Figura 6.3. Superficies de respuestas para la variación de color en función de: a) la temperatura y la cantidad de eugenol a un tiempo constante (32.5 s), y para b) el tiempo y la cantidad de eugenol a una temperatura constante (180 °C).

Según la prueba ANOVA (Fig. 6.4), las tres variables son factores significativos y la temperatura tiene el mayor efecto absoluto estimado, seguido del tiempo y la cantidad de compuesto activo. El color aumenta con el incremento de las tres variables, como se observa en la Fig. 6.3a y b.

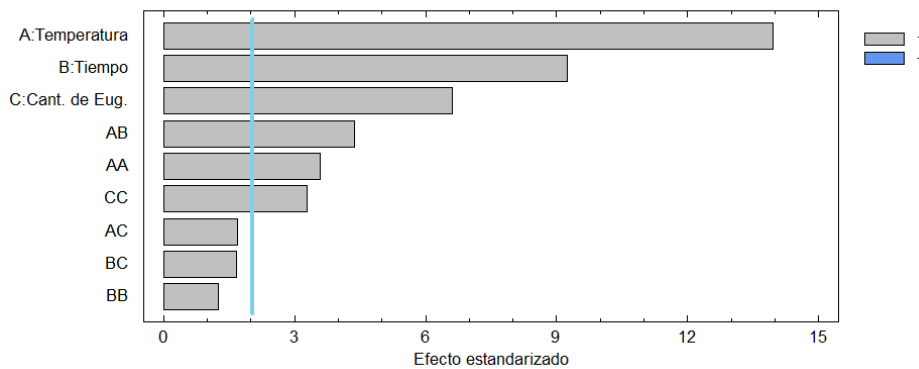


Figura 6.4. Diagrama de Pareto de los factores para la respuesta diferencia de color

6.2.2. Propiedades mecánicas.

Por otro lado, se realizaron pruebas de resistencia a la tracción para todas las muestras y se analizó el comportamiento mecánico de la tracción. Las curvas de esfuerzo-deformación se muestran en la Figura 6.5 y los resultados de las propiedades registradas se presentan en la Tabla 6.4.

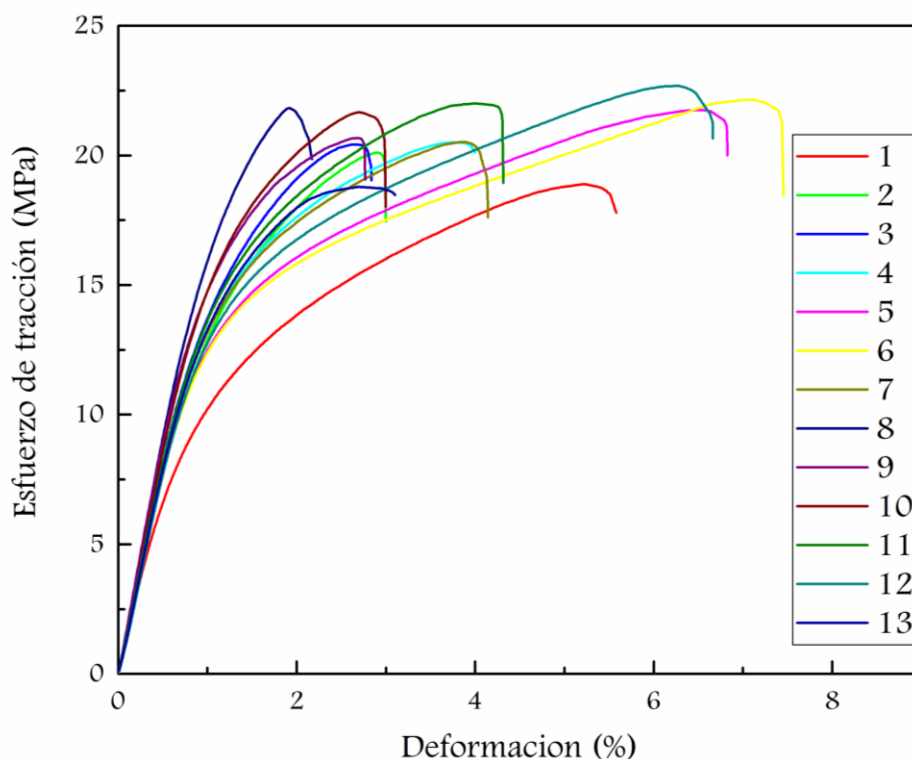


Figura 6.5. Curvas tensión deformación de los papeles modificados.

Tabla 6.4. Propiedades mecánicas de los papeles modificados y el papel virgen.

	Resistencia a la tracción (MPa)		Módulo de Young (MPa)		Ductilidad (%EL)
PV	29.76	± 1.85	1149.09	± 43.88	9.02 ± 0.76
1	21.16	± 1.59	1182.47	± 120.37	6.17 ± 0.64
2	21.84	± 1.92	1576.56	± 158.84	3.29 ± 0.84
3	23.46	± 1.17	1665.95	± 220.39	3.27 ± 0.47
4	21.69	± 1.81	1565.19	± 157.71	4.20 ± 0.52
5	23.47	± 1.87	1262.27	± 84.18	7.20 ± 0.57
6	23.49	± 1.67	1170.31	± 62.32	7.78 ± 0.38
7	21.98	± 1.52	1551.28	± 132.63	4.58 ± 0.59

8	23.41 ± 1.83	1844.70 ± 105.08	2.40 ± 0.22
9	22.73 ± 2.26	1851.44 ± 192.24	3.04 ± 0.74
10	22.75 ± 1.23	1756.89 ± 148.80	3.22 ± 0.68
11	24.15 ± 1.20	1569.85 ± 123.78	4.65 ± 0.53
12	25.12 ± 1.43	1338.92 ± 93.85	6.96 ± 0.73
13	22.33 ± 1.86	1594.17 ± 119.41	3.53 ± 0.78

Estos resultados se utilizaron para ajustar los modelos cuadráticos dando como resultado las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \text{Módulo de Young (MPa)} = & 1171.61 + 148.30X_{T(^{\circ}C)} + 99.79X_{t(s)} + 170.43X_{CE(\%)} + \\ & 253.95X_{T(^{\circ}C)}^2 - 92.55X_{T(^{\circ}C)}X_{t(s)} + 19.50X_{T(^{\circ}C)}X_{CE(\%)} + 304.56X_{t(s)}^2 - \\ & 48.36X_{t(s)}X_{CE(\%)} + 529.98X_{CE(\%)}^2 \end{aligned} \quad (6.4)$$

$$\begin{aligned} \text{Resistencia a la tracción (MPa)} = & 21.34 - 0.43X_{T(^{\circ}C)} - 0.31X_{t(s)} - 0.53X_{CE(\%)} + \\ & 1.29X_{T(^{\circ}C)}^2 + 1.85X_{T(^{\circ}C)}X_{t(s)} + 0.21X_{T(^{\circ}C)}X_{CE(\%)} + 1.29X_{t(s)}^2 + 2.03X_{t(s)}X_{CE(\%)} + \\ & 2.45X_{CE(\%)}^2 \end{aligned} \quad (6.5)$$

$$\begin{aligned} \text{Ductilidad (\%EL)} = & 6.181 - 1.697X_{T(^{\circ}C)} - 1.365X_{t(s)} - 1.061X_{CE(\%)} - 0.877X_{T(^{\circ}C)}^2 + \\ & 0.696X_{T(^{\circ}C)}X_{t(s)} + 0.125X_{T(^{\circ}C)}X_{CE(\%)} - 1.189X_{t(s)}^2 + 1.247X_{t(s)}X_{CE(\%)} - \\ & 2.854X_{CE(\%)}^2 \end{aligned} \quad (6.6)$$

Los coeficientes de determinación obtenidos para estos modelos fueron algo bajos para la resistencia a la tracción y el módulo, mientras que para la ductilidad (%EL) el ajuste fue correcto. Dando para la resistencia a la tracción un R² de 63.23% y un R²_{ajustado} de 51.82%. para la ductilidad (%EL) un R² de 88.62% y un R²_{ajustado} de 85.08%. y para el módulo de Young un R² de 65.28% y un R²_{ajustado} de 54.51%.

A partir de estos modelos se obtuvieron las superficies de respuesta con el objetivo de analizar la influencia de la modificación en las propiedades mecánicas del papel. La Figura 6.6 muestra la variación del módulo de Young con la temperatura y la cantidad de eugenol para un tiempo constante (Fig. 6.6.a) y el tiempo y la cantidad de eugenol a temperatura constante (Fig. 6.6.b). El efecto de las mismas variables sobre la ductilidad (%EL) y la resistencia a la tracción se muestra en las superficies de respuesta de las Figuras 6.7 y 6.8. respectivamente.

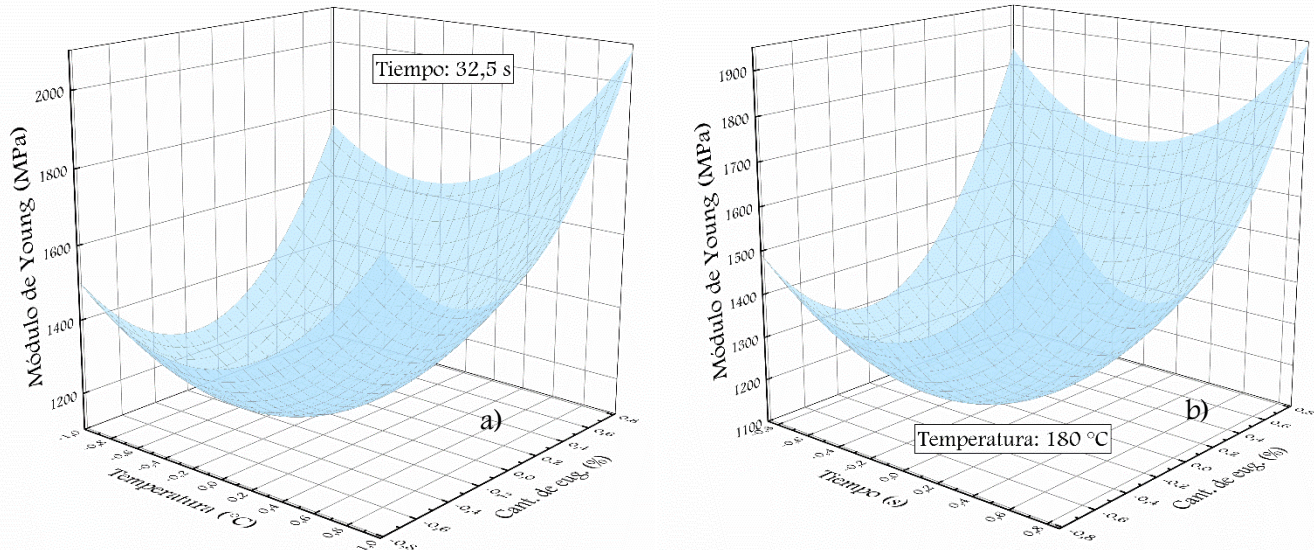


Figura 6.6. Superficie de respuesta para el módulo de Young en función de: a) la temperatura y la cantidad de eugenol a un tiempo constante (32.5 s), y para b) el tiempo y la cantidad de eugenol a una temperatura constante (180 °C). (

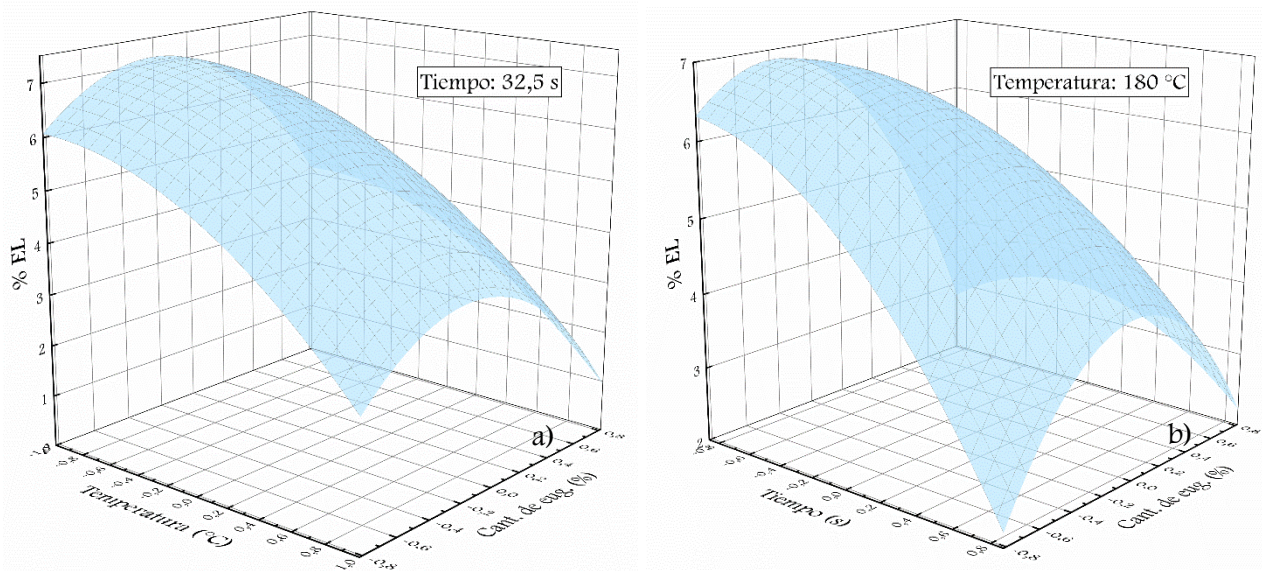


Figura 6.7. Superficie de respuesta para la ductilidad (%EL) en función de: a) la temperatura y la cantidad de eugenol a un tiempo constante (32.5 s), y para b) el tiempo y la cantidad de eugenol a una temperatura constante (180 °C).

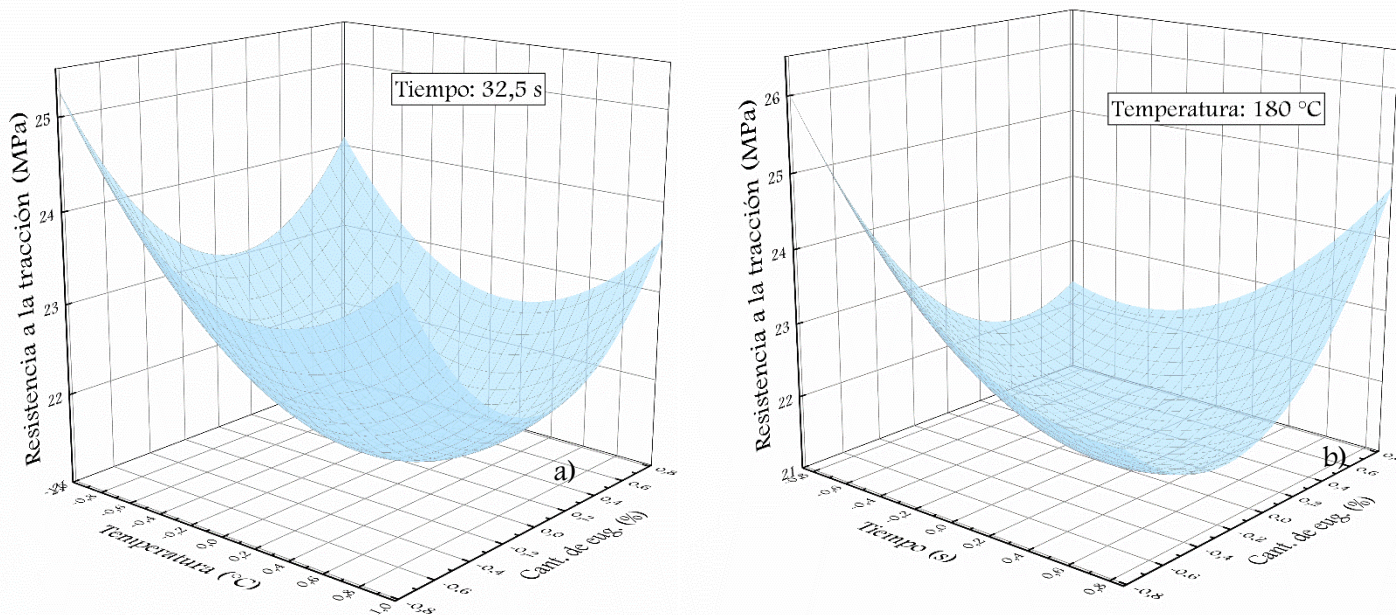


Figura 6.8. Superficie de respuesta para la resistencia a la tracción en función de: a) la temperatura y la cantidad de eugenol a un tiempo constante (32.5 s), y para b) el tiempo y la cantidad de eugenol a una temperatura constante (180 °C).

Para analizar el efecto de las variables operativas se realizó un análisis ANOVA para cada respuesta y los resultados se presentan en forma de diagrama de Pareto en la Figura 6.9.

El módulo de Young presenta un comportamiento cuadrático para las tres variables, siendo todas ellas estadísticamente significativas según el análisis ANOVA (Fig. 6.9a). Este comportamiento puede atribuirse a las reacciones secundarias producidas durante el proceso de modificación de la celulosa: despolimerización/degradación y entrecruzamiento. Como se mencionó anteriormente, el primero se deriva del efecto catalítico de BTCA debido al bajo nivel de pH y se ve favorecido por las altas temperaturas. De la misma manera, se demostró (Cheng et al., 2014; El-Tahlawy, El-Bendary, Elhendawy, & Hudson, 2005) que los ácidos policarboxílicos producen reticulación de celulosa. Por lo tanto, las propiedades mecánicas del papel modificado dependerán de la extensión de cada reacción secundaria. En comparación con los resultados obtenidos para la tecnología de convección, donde se habían analizado las mismas variables operativas, se puede ver un comportamiento o curvaturas diferentes para las superficies de respuesta de las propiedades mecánicas, las cuales pueden deberse principalmente a los límites utilizados en la concentración de eugenol.

Modificación por conducción

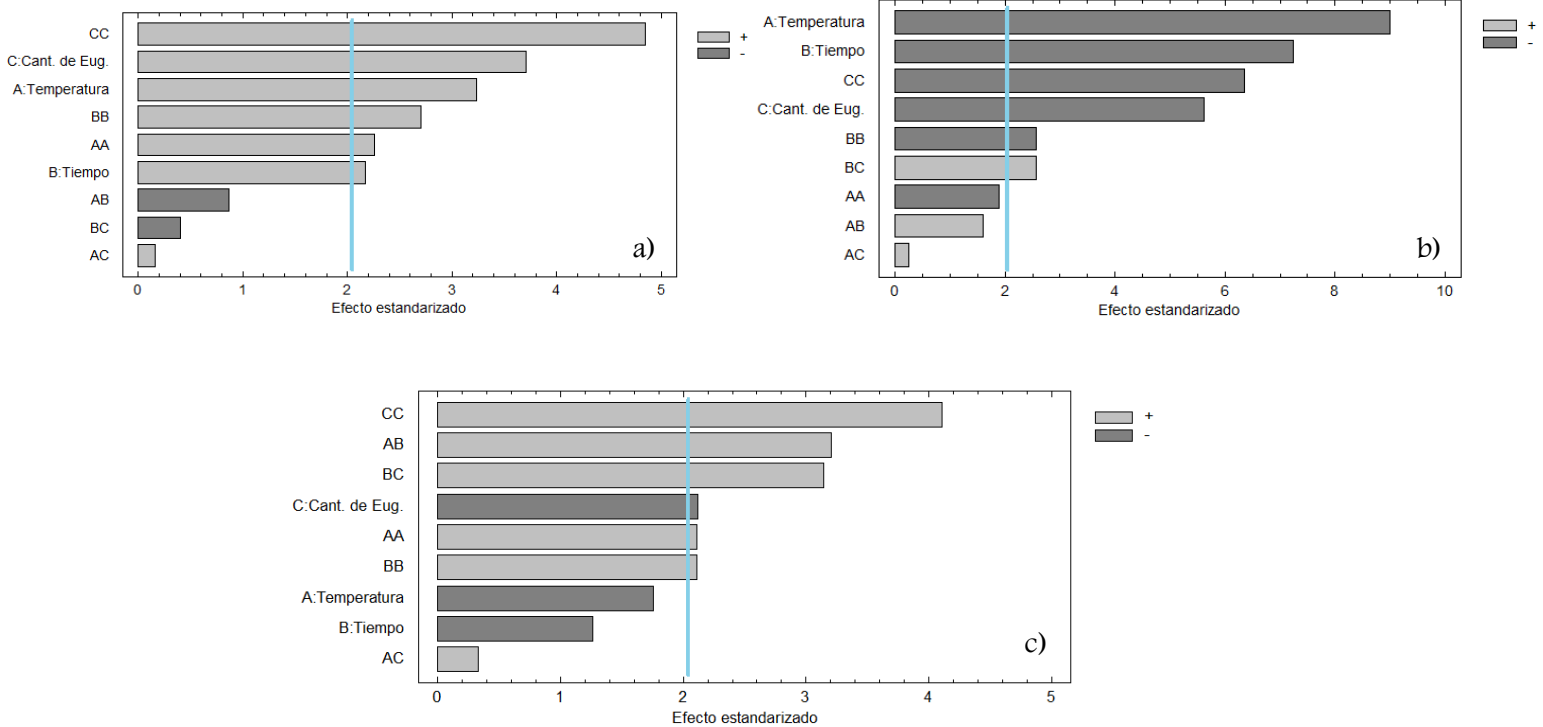


Figura 6.9. Diagrama de Pareto de los factores para las respuestas a) módulo de Young. b) ductilidad (%EL) y c) esfuerzo de tracción.

Inicialmente, a medida que aumenta la temperatura, el tiempo o la cantidad de reactivos, el módulo elástico disminuye, porque la temperatura aumenta y, con ello, la degradación y despolimerización de la celulosa causada por el BTCA. Luego, a medida que la temperatura o el tiempo continúan aumentando, el módulo elástico comienza a aumentar, prevaleciendo el grado de entrecruzamiento de las moléculas de celulosa. Esto ocurre debido a un aumento en la reacción de esterificación, lo que causaría un endurecimiento de la red macromolecular del papel.

Por el contrario, en la Fig. 6.7 se puede observar que la elongación a la rotura disminuye con el incremento de la temperatura y el tiempo y tiene un comportamiento cuadrático para la cantidad de eugenol. Este comportamiento puede explicarse por las reacciones secundarias mencionadas. Ambas reacciones (despolimerización y entrecruzamiento) tienen el efecto de reducir la elongación a la rotura del material. En el caso de la despolimerización, este efecto se debe a una reducción en el tamaño de las moléculas del polímero, mientras que la reticulación reduce la movilidad de las cadenas, produciendo un

endurecimiento del material y la consiguiente reducción del alargamiento a la rotura. Por lo tanto, como ya se mencionó, el aumento en el tiempo y la temperatura tienen un efecto positivo en ambas reacciones secundarias, lo que produce una disminución en la elongación a la rotura del papel modificado. Para esta respuesta, las tres variables fueron estadísticamente significativas como se muestra en la Fig. 6.9b.

Considerando que, la fuerza de tracción también tiene una conducta cuadrática con las tres variables y de acuerdo a lo discutido anteriormente con respecto al módulo elástico, este comportamiento se puede explicar por las reacciones secundarias producidas durante el proceso de modificación de la celulosa: despolimerización/degradación y entrecruzamiento. Es claro que la aparición de degradación, favorecida por el incremento de la temperatura y el tiempo, produce una disminución en la resistencia a la tracción, como lo observaron otros autores (Cheng et al., 2014; El-Tahlawy et al., 2005). Pero a medida que estas variables aumentan, se ve favorecida el entrecruzamiento y la fuerza de tracción comienza nuevamente a aumentar. Cabe aclarar que, aunque la resistencia aumenta nunca llega a un valor superior al valor inicial.

Un comportamiento similar se había observado en la tecnología infrarroja, mientras que, en la modificación por convección, era mayor el efecto provocado por la degradación del material, infiriéndose de esta manera que la forma de transferencia de calor tiene un efecto importante en el avance de las reacciones secundarias. Por otra parte, para el caso de la convección, se utilizaron concentraciones de eugenol (su relación de BTCA 2:1), de hasta 8 %. Justamente a esta concentración, es donde se observó mayor deterioro de las propiedades mecánicas (Fig.3.10). En este caso, la concentración máxima de eugenol utilizada fue del 5 %, la misma utilizada en infrarrojo, y por ello, no se observa una degradación tan importante del papel y se puede observar mejor la variación entre las concentraciones de eugenol utilizado.

6.3. Optimización de las condiciones de reacción

Se determinaron las condiciones óptimas de operación, buscando los mismos objetivos que en los otros tipos de curados, los cuales eran obtener un buen avance de reacción sin afectar las propiedades finales del papel. Teniendo en cuenta este análisis, se encontró que las condiciones óptimas de reacción para obtener papel modificado mediante la tecnología de curado por conducción dentro de los rangos estudiados son valores medios para la temperatura y la cantidad de eugenol y un valor bajo para el tiempo. Estos valores óptimos

son: 180°C para la temperatura de reacción, 5 s para el tiempo y 3% para la cantidad de eugenol respecto al peso del papel. Luego de este análisis, se prepararon papeles bajo estas condiciones optimizadas y se caracterizaron. La Tabla 6.5 muestra los resultados de los valores predichos y experimentales para cada variable de respuesta. Las propiedades predichas se obtuvieron evaluando las funciones de los modelos cuadráticos obtenidos en condiciones óptimas. Se encontró una gran concordancia positiva entre los valores experimentales y los valores predichos para la intensidad del pico del éster, la diferencia de color y la ductilidad (%EL). Es importante mencionar que el tiempo óptimo obtenido para esta metodología es el tiempo más bajo obtenido entre todas las metodologías de curado estudiadas, llegando a avances de reacción similares.

Tabla 6.5: Valores teóricos y experimentales obtenidos en las condiciones óptimas de reacción.

Respuesta	Valores óptimos	
	Experimental	Teórico
Intensidad del pico éster	0.38	0.42
Diferencia de color (ΔE^*)	2.59	2.90
Ductilidad (%EL)	5.67	6.65

6.4. Sumario ~ Conclusiones Parciales

En este capítulo se exploró el curado por conducción como tecnología para la producción de papel bioactivo. Se encontró que la reacción de injerto de eugenol en papel comercial se produce con éxito utilizando una plancha calefactora. El grado de reacción aumenta con el incremento de las tres variables analizadas como se esperaba y los valores obtenidos son similares a los de otras tecnologías, pero con tiempos más cortos. Además, se observó que las propiedades mecánicas del papel disminuyen respecto al papel virgen debido a la reticulación y/o degradación de la celulosa provocada por la reacción. Además, el papel modificado mostró cambios de color con el incremento de las tres variables y se observó que el rango obtenido para las muestras estudiadas es similar al rango obtenido para la metodología de curado por convección. Es decir que este método de transferencia de calor por contacto afecta a la diferencia de color, ya que se obtienen valores similares a otros métodos.

Se determinaron las condiciones óptimas de reacción (180 °C, 5 s y 3% en peso de eugenol) mediante el uso de la metodología de respuesta (función de deseabilidad) buscando una

compensación entre las propiedades del papel (color y elongación a la rotura) y el grado de reacción. Se observó una buena concordancia entre los valores experimentales y predichos, lo que demuestra la eficacia del estudio teórico realizado.

6.5. Bibliografía

- Cheng, X., Ma, K., Li, R., Ren, X., & Huang, T. S. (2014). Antimicrobial coating of modified chitosan onto cotton fabrics. *Applied Surface Science*, *309*, 138–143.
- Dhoot, G., Auras, R., Rubino, M., Dolan, K., & Soto-Valdez, H. (2009). Determination of eugenol diffusion through LLDPE using FTIR-ATR flow cell and HPLC techniques. *Polymer*, *50*(6), 1470–1482.
- El-Tahlawy, K. F., El-Bendary, M. A., Elhendawy, A. G., & Hudson, S. M. (2005). The antimicrobial activity of cotton fabrics treated with different crosslinking agents and chitosan. *Carbohydrate Polymers*, *60*(4), 421–430.

CAPÍTULO 7

EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS PAPELES MODIFICADOS COMO ENVASE ACTIVO

CAPÍTULO 7: EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS PAPELES MODIFICADOS COMO ENVASE ACTIVO

En este capítulo se presenta la evaluación de las propiedades finales de los papeles modificados, y se la compara con el papel virgen, en relación con su aplicación como envases de alimentos. Para analizar los efectos de cada reactivo involucrado en la reacción de modificación y el efecto del injerto del compuesto activo, se plantea un estudio sistemático comparativo entre el papel sin modificar, uno sometido (bajo las mismas condiciones de la reacción de modificación) sólo con el BTCA y el catalizador, el papel modificado donde se produjo el injerto con eugenol y los dos últimos luego de un lavado para extraer los reactivos que no están unidos químicamente al papel. Por lo tanto, las muestras a estudiar en este capítulo serán el papel virgen (PV), el papel modificado (PM), el papel modificado sin eugenol (PMsE) y estos dos últimos lavados (PML y PMsEL).

7.1. Estudio de las propiedades características de los envases de alimentos

Los ensayos se realizaron para los papeles modificados en las condiciones óptimas para los distintos curados. La tendencia respecto al papel virgen es, en general, similar entre ellos, incluso habiéndose utilizado diferentes cantidades de eugenol en las condiciones óptimas (2 % para convección y microondas, 3 % para conducción y 5 % para infrarrojo), incluso para las propiedades bioactivas.

7.1.1. Propiedades mecánicas a tracción

En los capítulos anteriores se analizó el efecto de las condiciones de los distintos tipos de curado sobre las propiedades mecánicas de los papeles modificados. En este caso, se comparará el papel modificado con y sin eugenol, preparados en las condiciones óptimas, con el papel virgen. La Figura 7.1 muestra el comportamiento mecánico de tracción de las tres muestras estudiadas. Como puede verse, la ductilidad (%EL) y la resistencia a la tracción del PM se redujeron respecto del PV, mientras que la rigidez, dada por el Módulo de Young, no se modificó significativamente. Este comportamiento puede atribuirse a reacciones secundarias producidas por el proceso de modificación en celulosa que ya fueron mencionadas anteriormente: despolimerización/degradación y entrecruzamiento. El primero procede del efecto catalítico de BTCA como su bajo pH (Cheng, Ma, Li, Ren, & Huang, 2014; El-Tahlawy, El-Bendary, Elhendawy, & Hudson, 2005; Schlaf & Zhang, 2016); mientras que, el entrecruzamiento de celulosa por acción de los ácidos

policarboxílicos (Ramaraj, 2006). Para analizar el efecto relativo de cada reacción en el producto final, se probó el PMsE, cuya curva tensión-deformación se muestra también en la Fig. 7.1. En este caso, el papel modificado sin eugenol parece ser rígido. Esto, se puede atribuir al entrecruzamiento de la celulosa ya que sus cadenas de celulosa reaccionan entre sí. De la comparación entre el PM y el PMsE es evidente que el injerto de eugenol compite con el entrecruzamiento de la celulosa. Claramente, en el caso del PM, el efecto de degradación predomina sobre el entrecruzamiento.

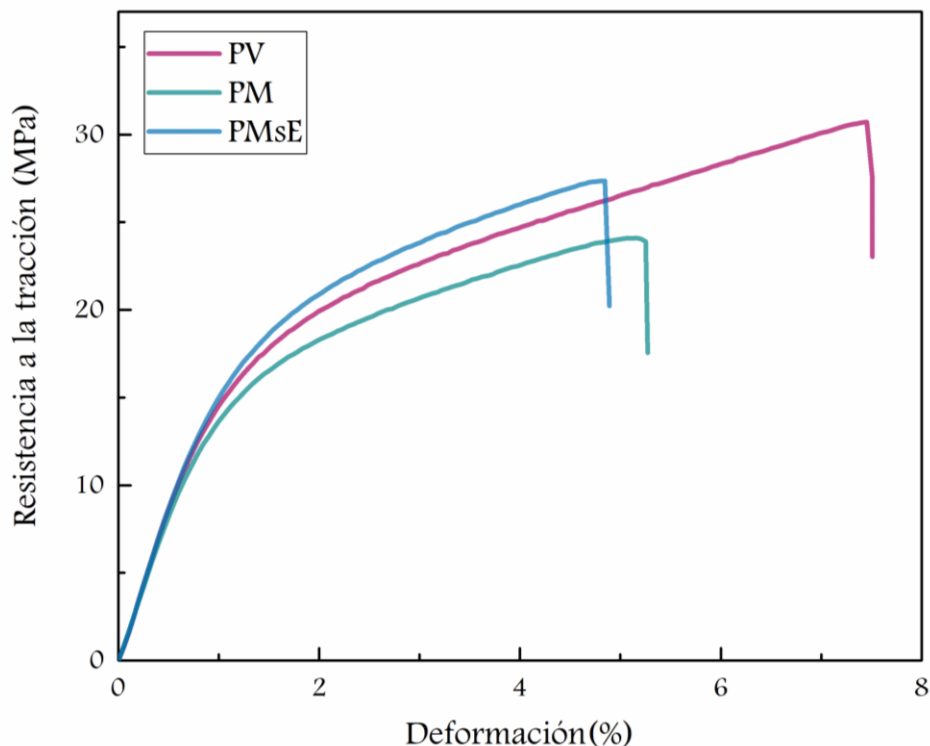


Figura 7.1. Curvas de esfuerzo de tracción-deformación del papel virgen (PV), papel modificado (PM) y el papel modificado sin eugenol (PMsE).

Sin embargo, la extensión de la reacción de degradación parece no ser alta, ya que la rigidez del papel no cambia. Este comportamiento también se encontró en otros trabajos cuando se utilizó la misma reacción para el injerto de capsaicina (Muratore et al., 2018). En la Tabla 7.1, se resumen los valores medios de las principales propiedades mecánicas de tracción. Como se muestra en la Fig. 7.1, el PMsE puede soportar mayores esfuerzos que el PV para un alargamiento dado, sin embargo, la resistencia a la tracción (carga máxima) informada en la Tabla 7.1 es menor debido a que este presenta una disminución del % de elongación.

Tabla 7.1. Propiedades mecánicas a tracción de los papeles modificados (PM y PMsE) y virgen (PV)

	Muestras		
	PV	PM	PMsE
Esfuerzo de tracción (MPa)	32.12 ± 0.35	26.42 ± 1.56	27.47 ± 0.74
Módulo de Young (MPa)	1697.43 ± 34.63	1731.21 ± 33.80	1730.19 ± 102.14
Ductilidad (%EL)	7.99 ± 0.21	5.10 ± 0.53	4.86 ± 0.68

Para analizar más profundamente la influencia de la reacción en las propiedades mecánicas, la morfología de la superficie del papel modificado fue explorada por SEM. La Figura 7.2 presenta las micrografías con diferentes aumentos del papel virgen (a), el papel modificado (b) y el papel modificado lavado (c).

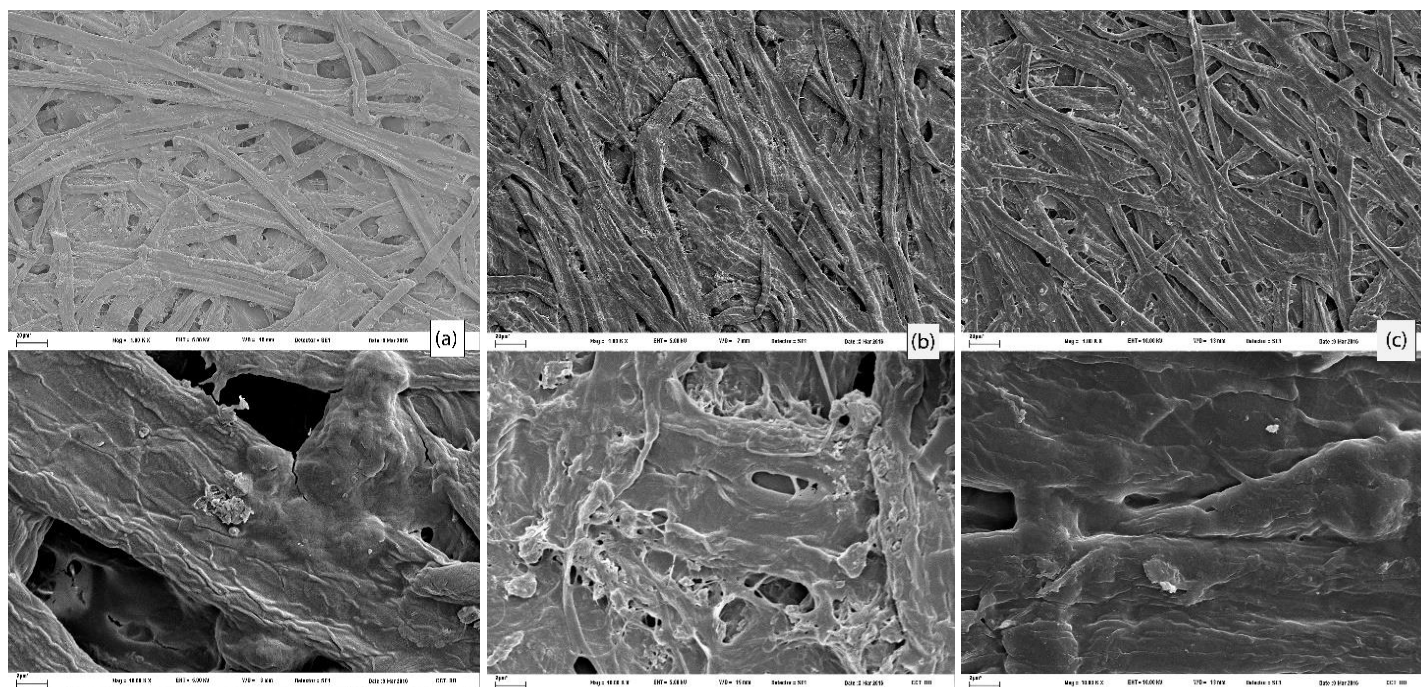


Figura 7.2. Imágenes SEM a magnificación de 1000X y 10000X para: PV (a), PM (b), PML (c).

Como se puede observar en estas figuras, el papel no modificado tiene surcos y fibrillas con una superficie relativamente lisa. Por otro lado, los papeles modificados presentan algunos agregados en la superficie, mostrando también mayor conectividad entre las fibrillas, lo cual puede ser consecuencia de las modificaciones provocadas durante la reacción, ya sea

Evaluación del desempeño de los papeles modificados como envase activo

por la esterificación en sí misma, como por el efecto del tratamiento ácido sobre la superficie de las fibrillas, afectando no sólo a la celulosa sino también a la hemicelulosa y lignina residuales.. La morfología de las superficies lavadas y no lavadas es muy similar. Teniendo en cuenta que, en las muestras lavadas, solo quedan especies con enlaces químicos, la similitud entre estas muestras evidencia un buen progreso de la reacción. Además, los cambios morfológicos son uniformes y las conexiones de agregados o fibrillas en papel modificado están bien distribuidas en toda la superficie, lo que demuestra una buena dispersión de reactivos y una reacción homogénea en la superficie general del papel. Con respecto al efecto de los productos de reacción sobre las propiedades mecánicas, se podrían identificar diferentes efectos. Por un lado, la interconectividad entre las fibrillas podría contribuir a reforzar el material. Por otro lado, la presencia de agregados podría aumentar o disminuir la resistencia del papel dependiendo de su rigidez relativa, análoga a la de los materiales compuestos (Jones, 1999).

Finalmente, diferentes fenómenos, relacionados con cada producto de reacción, afectan el rendimiento mecánico del papel modificado. El efecto predominante depende de las condiciones de reacción.

7.1.2. Punzonado

La resistencia a la perforación, también denominada resistencia al punzonado, proporciona la fuerza máxima requerida para que una herramienta punzante penetre en un material. También da información acerca de la energía involucrada en el proceso general. Este tipo de resistencia es importante para proteger productos con características afiladas como alimentos secos granulados, vegetales congelados, huesos o fideos, ya sea tanto durante la distribución del producto como durante el llenado del paquete, donde se produce un impacto de alta velocidad y el envase se daña (Morris, 2017). A partir de las curvas de carga-desplazamiento de la prueba de punción, se puede inferir información de la estructura del papel. Este proceso implica dos pasos, la perforación inicial (hasta la carga máxima) y la propagación. De esta manera, en la Figura 7.3, se muestran las curvas de carga-desplazamiento del PV, PM y PMsE. En el caso de PM y PMsE, se necesita menor energía para producir la punción que en el PV, ya que la resistencia es baja y tiene lugar con menor desplazamiento. Sin embargo, en el PM y el PMsE, la propagación de la punción se ve más impedida que en el PV y este impedimento aumenta con el desplazamiento. Esta afirmación procede del análisis comparativo después de la carga máxima. En el caso del

Evaluación del desempeño de los papeles modificados como envase activo

PV, la carga permanece casi constante durante la propagación. Por el contrario, en el PM y el PMsE, la carga crece con el desplazamiento, lo que evidencia un efecto de refuerzo del material dado por la modificación. Hay que tener en cuenta que este efecto es más marcado en el PMsE que alcanza valores más altos que la carga de punción. Este hecho concuerda completamente con la mayor reticulación en esta muestra cómo se describe anteriormente. Claramente, esta característica es favorable para aplicaciones de empaquetado. El resumen de las propiedades de la perforación se muestra en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2. Propiedades de punzonado de los papeles modificados (PM y PMsE) y papel virgen (PV)

	Muestras		
	PV	PM	PMsE
Desplazamiento (mm)	1.58 ± 0.08	0.95 ± 0.00	0.95 ± 0.00
Carga de punción (N)	7.14 ± 0.51	5.44 ± 0.35	5.31 ± 0.77
Energía de Punción (N.mm)	4.42 ± 0.29	2.41 ± 0.12	2.37 ± 0.69

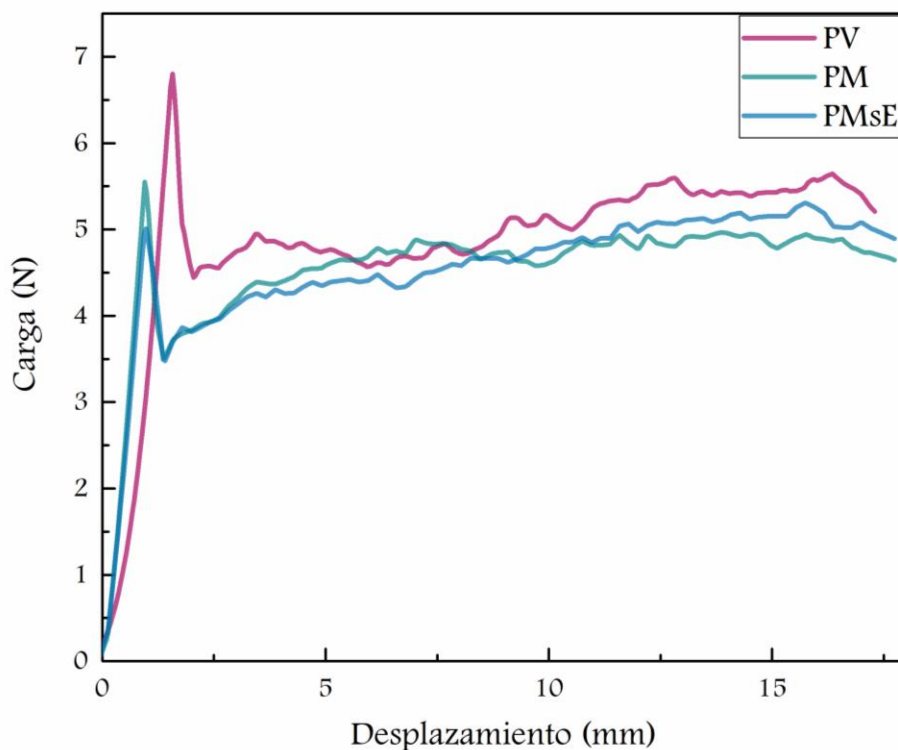


Figura 7.3. Curvas de carga de perforación y desplazamiento del papel virgen (PV) en comparación con el papel modificado (PM) y el papel modificado sin eugenol (PMsE).

7.1.3. Rasgado

Otro requisito crítico para los envases de papel es la resistencia al desgarro. En la Fig. 7.4, se presenta la carga de rotura frente al desplazamiento de los papeles PV, PM y PMsE, y las principales propiedades de rotura obtenidas se muestran en la Tabla 7.3. La resistencia al rasgado de los papeles vírgenes y modificados es similar. Sin embargo, los productos de reacción cambian significativamente el comportamiento de propagación en el rasgado. En el caso de PV, se obtiene una caída de carga casi lineal, típica de los materiales relativamente homogéneos. Sin embargo, varios picos irregulares durante el rasgado son evidentes en el PM y el PMsE, siendo más marcados en el último. El entrecruzamiento de las cadenas de celulosa podría producir estos picos irregulares, necesitando más energía para la propagación de rasgado.

Tabla 7.3. Propiedades de rasgado de los papeles modificados (PM y PMsE) y papel virgen

	Muestras		
	PV	PM	PMsE
Carga Inicial (N)	3.69 ± 0.38	3.11 ± 0.00	3.15 ± 0.41
Carga promedio (N)	1.38 ± 0.32	1.19 ± 0.37	1.04 ± 0.43

(PV)

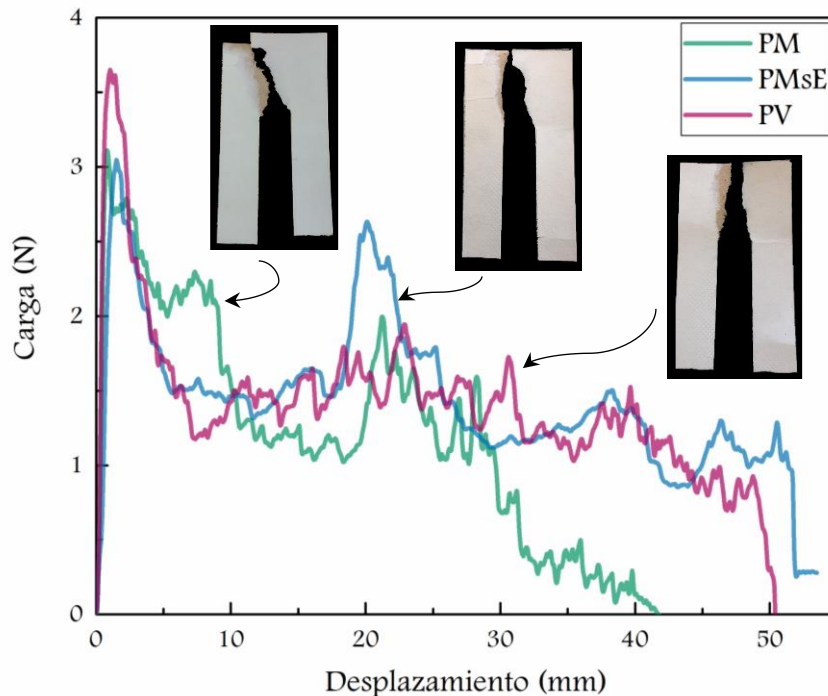


Figura 7.4. Curvas de carga de rasgado vs. desplazamiento y fotografías de comportamiento de rasgado de los distintos papeles (PV, PM y PMsE).

En la Fig. 7.4 se incluyen fotografías de los papeles después del análisis, la cual brinda información relacionada con la dirección de propagación del rasgado. El PV muestra la propagación longitudinal típica de un papel homogéneo. Sin embargo, la dirección de propagación evidencia una ligera desviación en el PM y el PMsE con una superficie de rasgado más irregular que en el PV, lo que concuerda con sus curvas correspondientes. Estos comportamientos podrían interpretarse considerando que las zonas con mayor grado de entrecruzamiento producen los picos de mayor carga que se observan en la Figura 7.3 y también cambian la dirección de rasgado. Una menor resistencia del material favorece la propagación de rasgado y determina su dirección. Por lo tanto, el comportamiento al desgarro, mostrado tanto por las curvas como por las imágenes y la carga de desgarro, corroboran el efecto de obstrucción de los productos generados durante la modificación, como se mencionó anteriormente.

7.1.4. Absorción de agua

El papel y el cartón absorben fácilmente la humedad del entorno. El aire causa diferentes grados de daño, lo que afecta la utilidad y el valor de estos productos. Cuanto mayor es la absorción de agua, menor es el rendimiento mecánico. La prueba de la absorción de agua de ambos papeles modificados se realizó con la prueba Cobb y los valores resultantes son: 42.5 ± 0.7 , 116.4 ± 1.7 g/m² y 19.3 ± 1.8 g/m² para el PV, el PM y el PMsE, respectivamente. El PM incrementa su absorción de agua, lo cual puede deberse a la degradación sufrida por el material. Sin embargo este valor es similar a la del papel de un envase típico (Jung, Kasi, & Seo, 2018; Organization for Standardization, 2014), lo que le permite un uso similar. La absorción de agua se produce por el efecto de los enlaces H y las fuerzas de dipolo entre el grupo -OH de las moléculas de celulosa y las moléculas de agua. Aunque, este grupo funcional está por fuera de la superficie de ambas regiones, cristales y amorfa, se ha demostrado que la absorción de agua tiene lugar principalmente en la región amorfa (Li et al., 2008), como la reacción de esterificación (Sauperl, Stana-Kleinschek, & Ribitsch, 2009), debido al arreglo aleatorio de las moléculas de celulosa en esta zona que proporciona flexibilidad y accesibilidad a las fibras.

Evaluación del desempeño de los papeles modificados como envase activo

Por otro lado, los PMsE disminuyen notablemente su absorción de agua. Su valor es similar a los papeles recubiertos (Jung et al., 2018). La reacción de esterificación reduce el número de grupos hidroxilo en las moléculas de celulosa disponibles para la absorción de agua, siendo este efecto mayor en las moléculas de celulosa entrecruzadas. El entrecruzamiento también produce estructuras de red más densamente empaquetadas. De esta manera, un mayor grado de entrecruzamiento produce un menor hinchamiento de las moléculas de celulosa (Aksoy & Geneç, 2015). Por lo tanto, la reducción de la absorción de agua observada para el papel modificado en ausencia de eugenol puede deberse al efecto del entrecruzamiento. Por otro lado, la presencia de eugenol puede producir un poco menos de entrecruzamiento entre la celulosa y el ácido carboxílico, debido a que el eugenol se injerta a través del ácido. Además, el eugenol podría causar la apertura de la fibra debido al efecto plastificante que produce un incremento en la absorción de agua, comportamiento observado para los aceites esenciales (Pelissari, Grossmann, Yamashita, & Pineda, 2009).

7.1.5. Biodegradabilidad

Una de las razones de la posición predominante del papel en la industria de envases, es su capacidad de degradación, además de su bajo costo, fácil disponibilidad y gran versatilidad (Karel & Lund, 2003). Por esta razón, es importante estudiar el efecto de la reacción de injerto sobre la capacidad de degradación biológica.

Así, se llevó a cabo la prueba de biodegradabilidad comparando los papeles tratados lavados y no lavados (con y sin eugenol), con el papel virgen. La prueba se realizó monitoreando la pérdida de peso y el aspecto macroscópico durante 75 días. La Figura 7.5 muestra la imagen de los papeles después de 75 días en condiciones de entierro en suelo caracterizado. Dado que la descomposición de la fibra se acompaña de un cambio de color de la superficie de la muestra, la diferencia de color determinada después de diferentes periodos de entierro también puede representar una medida de la biodegradabilidad de la muestra (Tomšič, Simončič, Orel, Vilčnik, & Spreizer, 2007). La observación macroscópica reveló que el papel virgen fue el que sufrió el mayor deterioro durante la prueba, seguido de los papeles lavados, mientras que los papeles no lavados fueron más resistentes al ataque de los microorganismos del suelo.

Evaluación del desempeño de los papeles modificados como envase activo

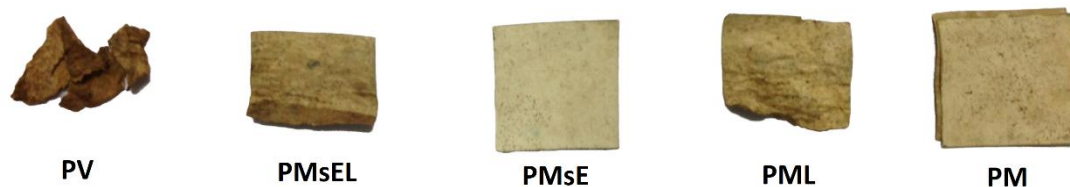


Figura 7.5. Aspecto macroscópico de los papeles luego del ensayo de biodegradabilidad.

Estos resultados coinciden con el análisis de pérdida de peso de las muestras evaluadas. La Figura 7.6 muestra los resultados de pérdida de peso de las muestras analizadas a lo largo del tiempo. Como se puede observar, el papel sin modificar casi se degradó por completo en el período de tiempo analizado, mientras que la pérdida de peso para los papeles modificados disminuyó entre un 10% y un 50% con respecto al papel sin modificar, lo que demuestra que el progreso del proceso de descomposición, causado por microorganismos en el suelo, es más rápido para el papel virgen que para papeles modificados. Estos resultados se esperan porque ambos reactivos, BTCA y eugenol, tienen actividad antimicrobiana conocida (Kim, Nam, Choi, & Jang, 2003; Velluti, Sanchis, Ramos, Egido, & Marín, 2003), siendo más resistente al ataque de los microorganismos del suelo. En este sentido, las muestras no lavadas se degradan más lentamente que las muestras lavadas. Esto se debe a que los agentes que no reaccionan se eliminan durante el lavado, reduciendo su cantidad en las muestras y, así, su actividad.

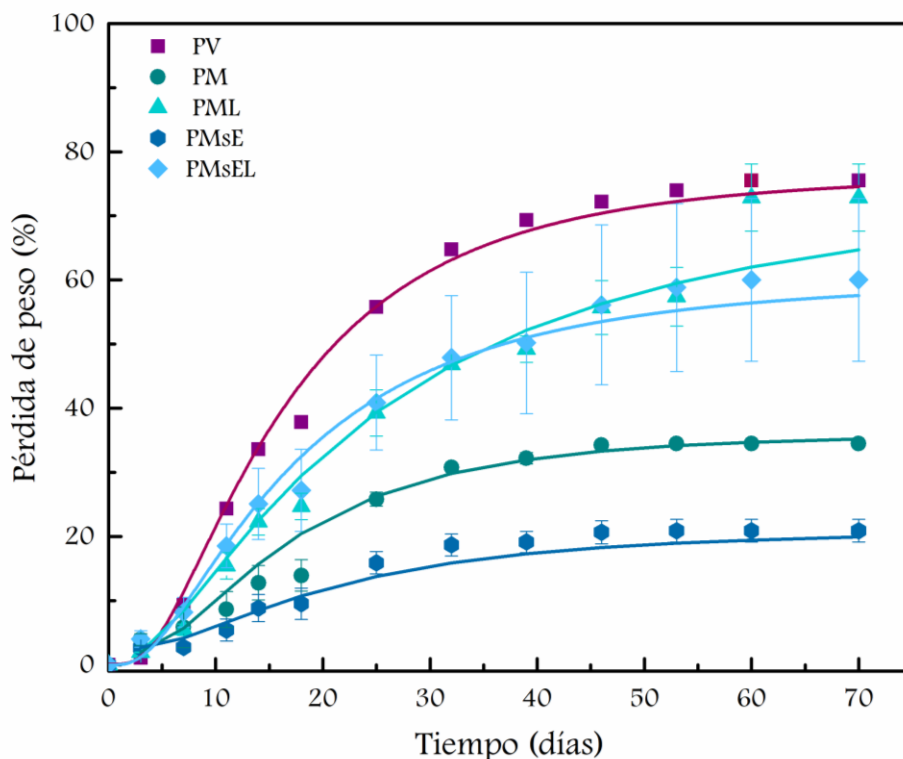


Figura 7.6. Pérdida de peso de las diferentes muestras analizadas en función del tiempo.

Además, según lo observado por otros autores (Tomšič et al., 2007), el entrecruzamiento generado entre las cadenas de celulosa también puede disminuir la velocidad de degradación. Esto se debe a que la formación de nuevos enlaces intermoleculares restringe la movilidad de la cadena de celulosa y el espacio entre las moléculas, disminuyendo la humectabilidad. La disminución de la cantidad de humedad en las fibras terminadas perjudica las condiciones para el crecimiento de microorganismos (Tomšič et al., 2007).

Si bien se reduce la velocidad de degradación, es de esperar que el papel sea igualmente biodegradable con el tiempo, como se puede observar por el comportamiento de las curvas.

7.2. Bioactividad

Estos ensayos se realizaron para los distintos papeles modificados en las condiciones óptimas para curado por convección y por infrarrojo, y se observó que la tecnología de curado no afecta las mismas, siendo las propiedades bioactivas muy similares para ambos curados con determinada cantidad de agente activo incorporado. Por lo tanto, en esta sección se proporcionan los resultados correspondientes al papel modificado bajo las

condiciones óptimas del curado por convección, es decir con la mínima cantidad de compuesto activo estudiado (2% p/p).

7.2.1. Actividad antioxidante

La actividad antioxidante se midió mediante la técnica de DPPH. La Figura 7.7 muestra los resultados de la actividad antioxidante de los papeles modificados lavados y no lavados (con y sin eugenol). Claramente, el papel modificado presenta actividad (Ash & Ash, 2004) antioxidante, siendo importante (alrededor del 89%) para el papel injertado con eugenol. Como se puede observar, para el papel modificado la actividad antioxidante se conserva después del lavado con etanol/agua, lo que indica el buen injerto del compuesto bioactivo y la conservación de la actividad después de la unión química con celulosa. De lo contrario, el papel modificado sin eugenol muestra una inhibición de DPPH de aproximadamente el 80%, pero se reduce considerablemente después del lavado. Esta reducción puede deberse a la eliminación del catalizador con el lavado, el cual es un antioxidante reconocido (Ash & Ash, 2004).

En general, se ha observado un valor límite de la actividad antioxidante cerca del 90 %. Esto puede deberse a la reversibilidad parcial de la reacción química entre el DPPH y el eugenol, lo cual limita la máxima inhibición que puede ser obtenida, como fue demostrado por Huang et al. (D. Huang, Boxin, & Prior, 2005).

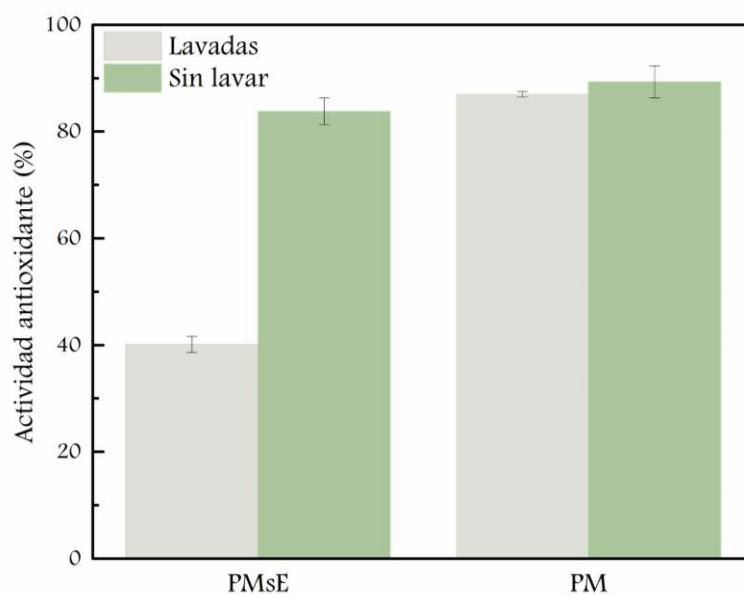


Figura 7.7: Actividad antioxidante de los papeles modificados comparados con el papel virgen.

7.2.2. Repelencia de insectos y actividad insecticida

El análisis de repelencia de insectos y la actividad insecticida se realizó frente a las especies de gorgojos *T. castaneum* y *R. dominica*.

La Tabla 7.4 presenta los resultados de repelencia y actividad insecticida obtenidos para el papel modificado lavado y no lavado (con y sin eugenol) en comparación con el papel virgen. Los papeles modificados tanto el lavado como el sin lavar que contenía eugenol fueron altamente repelentes para las dos especies que se sometieron al bioensayo, presentando valores negativos para % R. Inmediatamente después del inicio de la prueba, la mayoría de los insectos migraron al papel de control e incluso a la parte inferior de los papeles. Mientras que, los papeles modificados sin eugenol (lavado y no lavados) no mostraron actividad repelente para *T. Castaneum* mientras que para *R. dominica* estos papeles presentaron una importante actividad repelente. Esto podría deberse a la presencia de ácido carboxílico. Se encontró que el ácido carboxílico muestra efectos repelentes y de toxicidad de contacto contra diferentes especies de gorgojos (Eriksson, Månsson, Sjödin, & Schlyter, 2008; Hassan, Adebote, Amupitan, & Okonkwo, 2010). Sin embargo, la actividad del papel modificado sin eugenol se redujo después del lavado, mientras que el papel modificado con eugenol conserva una buena acción repelente después del lavado, lo que demuestra la importancia del injerto de eugenol en la bioactividad.

Respecto a la actividad insecticida, como se puede ver en la Tabla 7.4, el papel modificado muestra un porcentaje significativo de mortalidad solo para *T. castaneum*, mientras que no se observó mortalidad para la especie *R. dominica* en las condiciones de prueba, sin embargo, la mayoría se encontraba casi inmóvil.

Tabla 7.4. Repelencia y actividad insecticida para papel modificado comparado con papel virgen

Muestras	<i>T. castaneum</i>		<i>R. dominica</i>	
	%Repelencia	% Mortalidad	%Repelencia	% Mortalidad
PV (Control)	0	0	0	0
PM	-50	40	-50	0
PML	-50	0	-47	0
PMsE	-10	25	-53	0
PMsEL	0	0	-27	0

7.2.3. Actividad antimicrobiana

Teniendo en cuenta que tanto el ácido policarboxílico como el eugenol presentan actividad antimicrobiana (Hyldgaard, Mygind, & Meyer, 2012; Orhan, Kut, & Gunesoglu, 2009), esta propiedad también se evaluó en los papeles modificados, con el objetivo de ampliar la aplicación de este nuevo material.

Por lo tanto, la actividad antibacteriana del papel modificado contra *E. coli* se evaluó mediante un método de prueba de contacto dinámico ASTM E2149. Se realizó un análisis comparativo evaluando la actividad del papel virgen, papel modificado con y sin eugenol, antes y después del lavado con abundante agua y etanol. Este tipo de ensayo comparativo permite confirmar la actividad procedente de las moléculas injertadas. La Tabla 7.5 presenta los resultados de la reducción microbiana con respecto al PV (blanco) para las muestras analizadas. Como se puede observar todas las muestras presentan una actividad antibacteriana como se esperaba, debido a la actividad intrínseca de BTCA y eugenol (Hyldgaard et al., 2012; Orhan et al., 2009). Sin embargo, la presencia de eugenol hace que la actividad antimicrobiana aumente. Es importante tener en cuenta que los papeles modificados contienen moléculas injertadas y moléculas libres, mientras que los papeles lavados solo contienen moléculas injertadas y se puede ver que retienen una alta bioactividad contra *E. coli*, lo que demuestra que la metodología propuesta es exitosa para generar papeles bioactivos.

Tabla 7.5. Resultados de la reducción microbiana de PM, PMsE, PML y PMsEL con respecto a PV.

Muestras	R(%)
PV (Control)	-
PM	99
PML	82
PMsE	50
PMsEL	50

7.3. Prototipos de envases para harinas a partir de papeles modificados: Análisis del desempeño

Para analizar el uso de papeles modificados como envases activos para productos alimenticios a base de granos, como la harina de trigo, se fabricó un prototipo de embalaje

Evaluación del desempeño de los papeles modificados como envase activo

con cada papel modificado (PM, PML, PMsE, PMsEL) y se evaluó comparativamente en los aspectos mencionados. Se seleccionó este tipo de alimentos, debido a su alta susceptibilidad al ataque de plagas.

7.3.1. Actividad insecticida/insectífuga

Estas actividades se analizaron contra la especie de gorgojos *T. castaneum* y los resultados se presentan en la Tabla 7.6. Se evidencia que alrededor del 30% de los gorgojos murieron en los papeles sin modificar. Este porcentaje de mortalidad se observó también en los paquetes sin eugenol lo que permite inferir que su muerte es producida por causas naturales. Mientras que, los paquetes con compuesto activo muestran un mayor porcentaje de mortalidad, 77% para el PML y 90% para el PM. De estos resultados se evidencian dos hechos importantes. El primero es el efecto insecticida del eugenol, demostrado previamente (Y. Huang, Ho, Lee, & Yap, 2002; Obeng-Ofori & Reichmuth, 1997). El segundo y lo más relevante: el eugenol conserva su efecto insecticida aún injertado en la celulosa. Además, el porcentaje de infestación (Tabla 7.6) también fue menor en los paquetes modificados con eugenol (PM, PML), revelando también la actividad insectífuga del nuevo material de envasado. Es importante tener en cuenta que el papel modificado conserva un buen nivel de actividad insecticida/insectífuga después del lavado, lo que demuestra la eficacia del injerto de eugenol.

Tabla 7.6. Actividad insecticida / insectífuga contra *T. castaneum* de los envases de papel virgen y modificado.

	% Mortalidad	% Infestación
PV (control)	37	13
PM	90	0
PMsE	27	53
PML	77	7
PMsEL	33	19

7.3.2. Migración de reactivos

Para aplicaciones de envases reales, es importante analizar si el eugenol y/o BTCA migra hacia la harina envasada. Aunque la modificación del papel se realizó desde la superficie externa, podría penetrar en el volumen de papel y migrar al contenido del paquete. En este sentido, la harina de trigo se envasó con PM, PMsE, PML y PMsEL manteniendo la superficie

Evaluación del desempeño de los papeles modificados como envase activo

no modificada en contacto con la harina durante dos meses, tiempo típico entre la expedición y el consumo del paquete de harina (P. Ribotta, comunicación interna, 2018). La Figura 7.8 muestra los espectros FTIR para muestras de harina de paquetes preparados con diferentes papeles modificados comparados con harina envasada usando PV. Para todos ellos se tomaron zonas cerca de las superficies de papel. Como es posible observar, no hay diferencias en los espectros que demuestren que hubo migración a la comida o la cantidad de reactivos está por debajo del límite de detección de FTIR. Se observaron resultados similares para muestras tomadas en el centro de los paquetes.

Para corroborar estos resultados, se realizó un análisis UV de sólidos de las mismas muestras de harina, ya que este ensayo es más sensible para detectar eugenol. Los espectros UV de la harina envasada en los diferentes paquetes se muestran en la Figura 7.9. De este estudio, queda claro que no hay diferencias entre las diferentes muestras, por lo que se confirma que no hay migración de reactivos al producto.

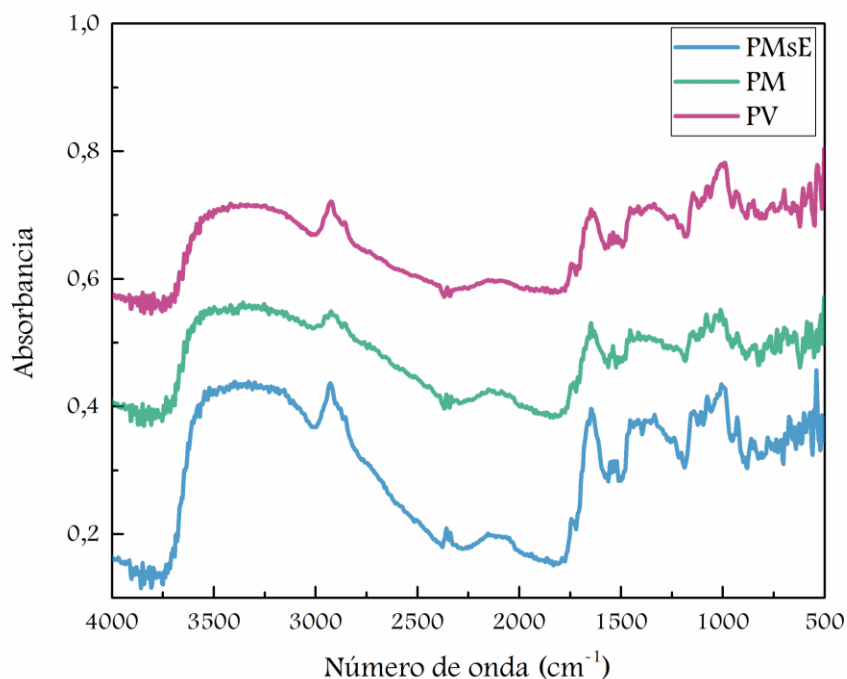


Figura 7.8. Espectros FTIR de harina de trigo almacenada en envases hechos con papel virgen (PV), modificado (PM) y modificado sin eugenol (PMsE) durante dos meses.

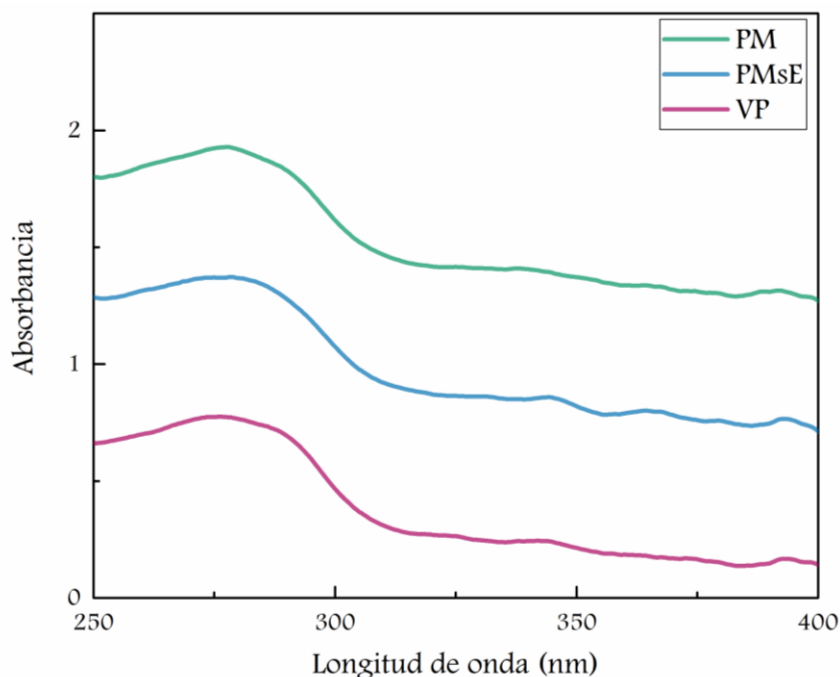


Figura 7.9. Espectros UV– vis del almacenamiento de harina de trigo en envases hechos con papel virgen (VP), modificado (PM) y modificado sin eugenol (PMsE).

7.3.3. Características organolépticas

Se realizaron dos tipos de evaluación organoléptica en paquetes harina de trigo. Uno directamente sobre la harina que evalúa el color, el olor y el aspecto, y otro sobre las galletas cocidas con harina envasada, que evalúa las diferencias de sabor.

En el primer caso, el panel sensorial estaba constituido por 6 panelistas entrenados. El objetivo del ensayo fue detectar diferencias entre la harina envasada en los diferentes tratamientos de papel. De este ensayo, solo uno de los seis panelistas percibió un olor diferente en la harina envasada en los papeles modificados con eugenol, describiéndolo como un “olor más dulce” que las otras muestras, no identificando el típico olor a eugenol. Con respecto al aspecto y el color, los panelistas no observaron diferencias.

Para el segundo caso, se evaluaron las galletas utilizando una prueba de dúo-trío. La prueba dúo-trío es un método discriminativo, y se ha utilizado en estudios para determinar si existen diferencias notables entre los alimentos cuando se cambian sus ingredientes, procesamiento, envasado o almacenamiento (Lee & Kim, 2017). Los resultados de la prueba dúo-trío se muestran en la Tabla 7.7. Como se puede ver, entre los 100 juicios, 56 (correspondiente a la suma de la columna “diferente” de las 4 pruebas) identificaron

Evaluación del desempeño de los papeles modificados como envase activo

correctamente la muestra como igual a la muestra de referencia. Refiriéndose a los cuadros estadísticos relevantes para la interpretación (Meilgaard, Civille, & Carr, 2006), los cuales se muestran en el Anexo B, para lograr niveles de probabilidad del 5%, se necesitan 61 respuestas para que la comparación muestre una diferencia significativa entre los dos tipos de galletas. En particular, para las galletas preparadas con harina de trigo envasada utilizando papel modificado con eugenol (muestra en la que se espera que produzca los cambios organolépticos más altos), se obtuvieron 14 respuestas correctas de 25 juicios, valor también bajo ya que los datos de referencia para establecer diferencias son 18.

Tabla 7.7. Resultados de las pruebas de dúo-trío de galletas cocidas con harina envasada con PV, PM, PMsE, PML y PMsEL.

Panelistas	PM vs. PV		PMsE vs. PV		PML vs. PV		PMsEL vs. PV	
	Diferente*	Igual*	Diferente	Igual	Diferente	Igual	Diferente	Igual
1	x		x		x			x
2		x		x	x			x
3		x		x	x			x
4		x		x		x		x
5		x		x	x		x	
6		x		x		x	x	
7		x		x		x	x	
8		x		x	x			x
9		x	x		x		x	
10	x			x		x		x
11		x		x	x		x	
12	x		x			x		x
13	x		x			x		x
14		x		x	x		x	
15	x			x		x	x	
16	x			x	x		x	
17		x		x		x		x
18	x			x	x			x
19	x		x		x			x
20		x		x	x		x	
21	x			x		x		x
22		x		x		x	x	
23		x	x		x			x
24	x		x		x		x	
25	x		x			x		x
Total	11	14	8	17	14	11	11	14

* Igual o diferente respecto a la muestra referencia (PV)

Evaluación del desempeño de los papeles modificados como envase activo

Por lo tanto, los resultados de ambas evaluaciones organolépticas muestran que los paquetes modificados no alteran las propiedades del producto, preservando el color, el aspecto, el olor y el sabor del alimento original, manteniendo estas propiedades también después de la cocción.

7.4. Sumario – Conclusiones Parciales

El nuevo material desarrollado a partir de modificaciones de papel virgen por injerto de moléculas bioactivas tiene un muy buen equilibrio de propiedades para ser utilizado como envase activo de harina de trigo y otros productos alimenticios a base de granos, ya que conserva las propiedades mecánicas y de absorción de agua para la protección del producto y aumenta significativamente las propiedades bioactivas (insecticida / insectífuga) sin migración de olores y sabores al producto envasado. A su vez, si bien el comportamiento mecánico del papel modificado se deteriora levemente respecto al papel virgen, estos cambios no son significativos para su aplicación final en el envasado de alimentos. Por otra parte, aunque el papel modificado se degrada más lentamente que el papel virgen, conserva su característica biodegradable.

7.5. Bibliografía

- Aksoy, S. A., & Geneç, E. (2015). Functionalization of cotton fabrics by esterification cross-linking with 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid (btca). *Cellulose Chemistry and Technology*, 49(i), 405–413.
- Ash, M., & Ash, I. (2004). *Handbook of Preservatives*. New York: Synapse Information Resources Inc.
- Cheng, X., Ma, K., Li, R., Ren, X., & Huang, T. S. (2014). Antimicrobial coating of modified chitosan onto cotton fabrics. *Applied Surface Science*, 309, 138–143.
- El-Tahlawy, K. F., El-Bendary, M. A., Elhendawy, A. G., & Hudson, S. M. (2005). The antimicrobial activity of cotton fabrics treated with different crosslinking agents and chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 60(4), 421–430.
- Eriksson, C., Månsson, P. E., Sjödin, K., & Schlyter, F. (2008). Antifeedants and Feeding Stimulants in Bark Extracts of Ten Woody Non-host Species of the Pine Weevil, *Hylobius abietis*. *Journal of Chemical Ecology*, 34(10), 1290–1297.

- Hassan, M. M. A., Adebote, D. A., Amupitan, J. O., & Okonkwo, E. M. (2010). Antifeedant activity of the chemical constituents of *Detarium microcarpum* Guill&Perr. (Ceasalpinaceae), 4(8), 3238–3243.
- Huang, D., Boxin, O. U., & Prior, R. L. (2005). The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(6), 1841–1856.
<https://doi.org/10.1021/jf030723c>
- Huang, Y., Ho, S. H., Lee, H. C., & Yap, Y. L. (2002). Insecticidal properties of eugenol, isoeugenol and methyleugenol and their effects on nutrition of *Sitophilus zeamais* Motsch. (Coleoptera: Curculionidae) and *Tribolium castaneum* (Herbst) (Coleoptera: Tenebrionidae). *Journal of Stored Products Research*, 38(5), 403–412.
- Hyldgaard, M., Mygind, T., & Meyer, R. L. (2012). Essential oils in food preservation: Mode of action, synergies, and interactions with food matrix components. *Frontiers in Microbiology*, 3(JAN), 1–24. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00012>
- Jones, R. M. (Robert M. (1999). *Mechanics of composite materials*. Taylor & Francis.
- Jung, J., Kasi, G., & Seo, J. (2018). Development of functional antimicrobial papers using chitosan/starch-silver nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 112(January), 530–536.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.155>
- Karel, M., & Lund, D. B. (2003). *Physical principles of food preservation*. Marcel Dekker.
- Kim, Y. ., Nam, C. ., Choi, J. W., & Jang, J. (2003). Durable Antimicrobial Treatment of Cotton Fabrics Using Chloride and Polycarboxylic Acids. *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 1567–1572.
- Lee, H., & Kim, K. (2017). Difference test sensitivity : Comparison of three versions of the duo – trio method requiring different memory schemes and taste sequences
Difference test sensitivity : Comparison of three versions of the duo – trio method requiring different memory schem, (October).
<https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2007.07.004>
- Li, W., Xu, X., Chen, S., Zhou, X., Li, L., Chen, D., & Wang, X. (2008). Esterification crosslinking structures of rayon fibers with 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid and their water-responsive properties. *Carbohydrate Polymers*, 71(4), 574–582.

<https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2007.07.002>

- Meilgaard, M. C., Civille, G. V., & Carr, T. B. (2006). *Sensory evaluation techniques* (4th ed). Taylor & Francis.
- Morris, B. A. (2017). *The Science and Technology of Flexible Packaging. The Science and Technology of Flexible Packaging*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-24273-8.00011-3>
- Muratore, F., Goñi, M. L., Serrano, L., Labidi, J., Barbosa., S. E., & Martini, R. E. (2018). *Development of bioactive paper by capsaicin derivate grafting onto cellulose*.
- Obeng-Ofori, D., & Reichmuth, C. (1997). Bioactivity of eugenol, a major component of essential oil of *Ocimum suave* (Wild.) against four species of stored-product Coleoptera. *International Journal of Pest Management*, 43(1), 89–94.
- Organization for Standardization, I. (2014). *Paper and Board-Determination of Water Absorptiveness-Cobb Method-ISO 535*. Retrieved from <https://law.resource.org/pub/us/cfr/ibr/004/iso.535.1991.pdf>
- Orhan, M., Kut, D., & Gunesoglu, C. (2009). Improving the antibacterial activity of cotton fabrics finished with triclosan by the use of 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid and citric acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 111(3), 1344–1352. <https://doi.org/10.1002/app.25083>
- Pelissari, F. M., Grossmann, M. V. E., Yamashita, F., & Pineda, E. A. G. (2009). Antimicrobial, Mechanical, and Barrier Properties of Cassava Starch-Chitosan Films Incorporated with Oregano Essential Oil. *International Food Research Journal*, 57(1), 7499–7504. <https://doi.org/10.1021/jf9002363>
- Ramaraj, B. (2006). Crosslinked Poly(vinyl alcohol) and Starch Composite Films. II. Physicomechanical, Thermal Properties and Swelling Studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(2), 909–916. <https://doi.org/10.1002/app.25237>
- Sauperl, O., Stana-Kleinschek, K., & Ribitsch, V. (2009). Cotton Cellulose 1, 2, 3, 4 Buthanetetracarboxylic Acid (BTCA) Crosslinking Monitored by some Physical--chemical Methods. *Textile Research Journal*, 79(9), 780–791. <https://doi.org/10.1177/0040517508096222>
- Schlaf, M., & Zhang, Z. C. (Eds.). (2016). *Reaction Pathways and Mechanisms in*

Evaluación del desempeño de los papeles modificados como envase activo

Thermocatalytic Biomass Conversion I. Singapore: Springer Singapore.

- Tomšič, B., Simončič, B., Orel, B., Vilčnik, A., & Spreizer, H. (2007). Biodegradability of cellulose fabric modified by imidazolidinone. *Carbohydrate Polymers*, *69*(3), 478–488. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2007.01.003>
- Velluti, A., Sanchis, V., Ramos, A. J., Egidio, J., & Marín, S. (2003). Inhibitory effect of cinnamon, clove, lemongrass, oregano and palmarose essential oils on growth and fumonisin B1 production by *Fusarium proliferatum* in maize grain. *International Journal of Food Microbiology*, *89*(2–3), 145–154.

CAPÍTULO 8

SELECCIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE MODIFICACIÓN

CAPÍTULO 8: SELECCIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE MODIFICACIÓN

En este capítulo, a partir de un análisis comparativo entre los resultados de las distintas tecnologías estudiadas, se selecciona la tecnología más adecuada para su escalado industrial. Los principales aspectos que se comparan son avance de reacción, propiedades mecánicas, tiempo de reacción y consumo de energía.

8.1. Análisis comparativo de las tecnologías de curado estudiadas

Para realizar una primera comparación de las diferentes tecnologías se utilizaron los parámetros principales analizados para cada una de ellas: avance de reacción, diferencia de color, ductilidad relativa y tiempo de reacción. La ductilidad relativa, se calcula como el cociente entre la ductilidad (%EL) del papel modificado y la del papel virgen, obtenidos en un mismo set de experiencias. Este cálculo fue realizado para homogenizar los parámetros de comparación e independizarse de posibles cambios en el material de base.

En la Tabla 8.1, se resumen los rangos obtenidos para estos parámetros operativos en cada una de las metodologías de curado estudiadas.

Tabla 8.1. Rangos de los diferentes parámetros obtenidos para cada tecnología.

	Convección	Microondas	Infrarrojo	Conducción
Cantidad de eugenol (%)	2 - 8	2 - 8	5	2 - 5
Temperatura	120 - 180	-	-	160 - 200
Potencia (kW)	-	0.2 - 0.3	0.30 - 0.75	-
Tiempo (min)	15 - 60	2 - 4	0.5 - 3	0.083 - 1
Intensidad pico éster	0.001 - 0.590	0.055 - 0.532	0.001 - 0.828	0.053 - 0.604
Diferencia de color ΔE	0.002 - 22.470	7.249 - 24.046	0.006 - 6.583	2.419 - 19.837
Ductilidad relativa	0.469 - 0.882	-	0.014 - 0.784	0.104 - 0.789

El rango de avance de la reacción, dado por la intensidad del pico éster obtenido por FTIR, es similar para las cuatro tecnologías analizadas, lo que demuestra que todas las técnicas son adecuadas para el objetivo propuesto. Particularmente, el avance máximo de la reacción es ligeramente mayor para el curado por infrarrojo. Este resultado es más importante si se tiene en cuenta que en este estudio la cantidad de eugenol fue del 5% en peso, mientras que en convección y en microondas el eugenol varía entre el 2 y el 8% en peso.

Por otra parte, un parámetro muy importante a tener en cuenta en la comparación es el tiempo de reacción, ya que es fundamental para analizar la viabilidad industrial del proceso

propuesto. Claramente las tecnologías de infrarrojo, microondas y conducción reducen significativamente el tiempo de modificación, en comparación con la convección, debido a los diferentes mecanismos de transferencia de calor. En el horno tradicional, el papel primero es calentado el aire, luego el calor se transfiere a la superficie del material por convección del aire caliente y, finalmente se transmite al interior del material por conducción térmica (Suwendu Bhattacharya, 2014). Mientras que en la tecnología de conducción el calentamiento es directo, la fuente de calor está en contacto con la superficie del papel. Por otra parte, en el sistema de calentamiento infrarrojo, las ondas de radiación infrarroja son absorbidas por las moléculas de la muestra y esta absorción resulta en el calentamiento del material bajo el proceso (Suwendu Bhattacharya, 2014). Mientras que en el proceso por microondas, éstas interactúan con las moléculas y dan como resultado la vibración de las mismas, generando calor y activación debido a este movimiento (Suwendu Bhattacharya, 2014). En comparación, el calentador infrarrojo calienta el material en proceso desde la superficie hacia el interior, a medida que el material absorbe las ondas, mientras que el microondas calienta la sustancia desde el interior hacia la superficie del material debido al movimiento de las moléculas. Por lo tanto, desde el punto de vista del calentamiento, los procesos que usan infrarrojo, microondas o conducción son más efectivos y el proceso es más rápido.

Por otra parte, la diferencia de color respecto del papel virgen (ΔE) presenta diversas gamas para las diferentes metodologías de curado. La tolerancia de la diferencia de color varía según la industria y la aplicación, pero en general, cuando ΔE es menor que 1, se considera que los colores no son diferentes; cuando ΔE está entre 1 y 3 - 4 las diferencias no son notables; mientras que valores de ΔE entre 3-4 y 6-7 indican que las diferencias son notables y, los colores de ΔE superiores a 7 son diferentes (Flexoglobal, 2018). En la Tabla 8.1 es posible observar que las tecnologías de convección, microondas y conducción presentan mayores diferencias de color con respecto al papel virgen, con valores máximos superiores a los permitidos o notables. Para microondas, incluso el ΔE mínimo está por encima de 7. Por otra parte, la tecnología de infrarrojo presenta las diferencias de color más bajas, con todos los valores por debajo de 7.

La fuerte coloración desarrollada durante la modificación del papel en el horno de microondas podría deberse a que el calentamiento no es uniforme (Eliasson, Isaksson, Lövenklev, & Ahrné, 2015), con zonas sometidas a niveles de alta temperatura que favorecen las reacciones de degradación. Este hecho pudo corroborarse por la

heterogeneidad del color en la superficie del papel. Además, en la literatura se demostró que la irradiación con microondas tiene un efecto dramático en la velocidad de descomposición de la celulosa, provocando la degradación a temperaturas mucho más bajas de lo que se requeriría en condiciones convencionales (Budarin, Clark, Lanigan, Shuttleworth, & Macquarrie, 2010). Esto puede explicarse, porque la degradación de la celulosa ocurre principalmente en la zona amorfa de la celulosa. Cuando la muestra supera los 160 °C, el fenómeno de transición vítrea de la celulosa comienza a ocurrir, incrementándose la movilidad de las moléculas en la región amorfa. Este movimiento mejora la interacción entre la energía de microondas y la celulosa, debido al incremento de enlaces capaces de rotar y vibrar, favoreciendo así el calentamiento, y su posterior degradación, a menores niveles de temperatura que en procesos convencionales. Además, el incremento de la temperatura y la acidez eventualmente interrumpirá las regiones cristalinas de la celulosa favoreciendo la degradación de la celulosa por microondas (Budarin et al., 2010).

Por otro lado, en el curado por convección, el tiempo prolongado utilizado para el curado favorece la degradación y así también, el desarrollo de la coloración del papel. Por su parte, las altas velocidades de transferencia de calor producidas en la tecnología por conducción, podría llevar a un incremento abrupto y poco controlado en la temperatura del papel, favoreciendo la degradación.

Asimismo, en los estudios de convección y microondas se analizaron cantidades mayores de eugenol, y por lo tanto de BTCA, que también podrían favorecer la hidrólisis ácida de la celulosa (Cheng, Ma, Li, Ren, & Huang, 2014; Fischer & Beyer, 2000).

En cuanto a las propiedades mecánicas, en la Tabla 8.1 se presentan los valores de la variación de la ductilidad respecto del papel sin modificar (parámetro mecánico más importante a conservar en el producto final) para las muestras modificadas usando conducción, convección e infrarrojo. Las propiedades mecánicas de las muestras preparadas con horno de microondas no se pudieron medir debido al tamaño reducido de la muestra, pero se espera un comportamiento mecánico deficiente debido a la alta degradación obtenida, reflejada por la alta coloración.

De los valores de la tabla, se puede observar que las muestras preparadas con infrarrojo y conducción presentan variaciones similares en la ductilidad relativa, y en cualquier caso la menor variación se obtiene para las muestras modificadas con horno de convección. Solo en las condiciones más extremas para ambos curados (temperatura/potencia alta, tiempos

largos y distancias cortas), el papel se fragiliza, disminuyendo en el peor de los casos hasta 10 veces su alargamiento en la rotura (conducción).

A su vez, en la Tabla 8.2 se muestran las condiciones óptimas obtenidas para cada metodología de curado y las principales respuestas obtenidas para cada uno. El avance de reacción obtenido para la convección y el calentamiento por microondas fueron muy similares para la misma cantidad de eugenol. Estos avances se obtuvieron también con una cantidad de eugenol levemente superior utilizando la tecnología de conducción. Mientras que con mayor cantidad de eugenol, el avance de la reacción en condiciones óptimas para la técnica infrarroja fue menor que otras metodologías de curado, pero con tiempos más bajos y buena apariencia. Es importante tener en cuenta que en el estudio infrarrojo se seleccionó una cantidad de eugenol del 5% en peso debido a que no se obtuvo reacción para concentraciones de reactivos más bajas.

El tiempo para la modificación por microondas fue menor que la convección, pero la coloración fue inaceptable para esa técnica, mientras que con infrarrojo y conducción se logra buen avance de reacción, buenas propiedades finales, con tiempos cortos

Tabla 8.2. Comparación de tecnologías en condiciones óptimas.

	Convección	Microondas	Infrarrojo	Conducción
Cant. de eug. (%)	2	2	5	3
Temperatura (°C)	160	-	-	180
Potencia (kW)	-	230	450	-
Distancia a la fuente (cm)	-	-	20	-
Tiempo (min)	15	4	2.16	0.083
Intensidad pico éster	0.42	0.43	0.31	0.42
Color (ΔE^*)	0.18	12.76	0.82	2.90
Ductilidad relativa	0.77	-	0.56	0.73

Debido a la complejidad de la comparación, por las diferentes condiciones experimentales utilizadas en las distintas tecnologías, se propone hacer una comparación para un mismo avance de reacción y misma cantidad de eugenol, realizando cálculos teóricos utilizando las ecuaciones cuadráticas obtenidas para las superficies de respuestas en cada metodología. Para ello, se calculó el tiempo de reacción para un mismo avance de reacción y para la misma cantidad de eugenol, utilizando para el resto de los parámetros los valores de las condiciones óptimas de cada curado (convección: temperatura 160°C, infrarrojo: potencia de 450 W y distancia de 20 cm, microondas: potencia de 230 W y conducción:

temperatura de 180°C). A partir de los tiempos obtenidos para cada curado, se calcularon las respuestas estudiadas (color y ductilidad relativa) para esos tiempos, en las condiciones previamente mencionadas. La cantidad de eugenol estudiada fue del 5 % en peso debido a que es la única cantidad coincidente en todas las tecnologías. El avance de la reacción (expresado como intensidad máxima del pico éster de FTIR) seleccionado para los cálculos fue de 0.44. Tanto para la conducción, como para convección, ese avance de reacción se obtendría para valores fuera del rango estudio y levemente menores al mínimo, por lo que se utilizaron los valores mínimos analizados, ya que se había observado experimentalmente, que tiempos menores a esos no producían reacción.

Además de estos parámetros convencionales, se realizó un cálculo estimativo del consumo de energía eléctrica por metro cuadrado de papel para llevar adelante la reacción en los diferentes curados.

De la Tabla 8.3, se puede observar que el curado por microondas proporciona valores que hacen descartar esta tecnología para llevar adelante la modificación de papel, dando valores extremadamente altos de diferencia de color y consumo de energía. Por otro lado, se puede observar que, para un mismo avance de reacción, las muestras curadas por convección conservan en aproximadamente un 70% su ductilidad inicial (mayor valor de ductilidad relativa) que las muestras curadas por convección (aprox 40%), siendo más bajo el valor obtenido mediante el curado por conducción (30%). Sin embargo, el valor de la ductilidad (%EL) final es similar en todos los casos, casi del 3% que es aceptable para este tipo de aplicación de acuerdo a lo discutido con los fabricantes de envases. Cabe destacar que la variación en la ductilidad relativa viene dada por el valor de la ductilidad (%EL) inicial del papel, que varió en el tiempo sobre todo por las condiciones de almacenamiento y humedad, pero luego de la reacción, los materiales alcanzan un valor final similar demostrando una relativa independencia de los resultados de la reacción con el contenido de humedad inicial del papel. Por otro lado, en la diferencia de color, el curado por conducción arroja un valor ligeramente superior con respecto a las otras dos tecnologías, seguido del curado por conducción y luego el infrarrojo. Sin embargo, en las tres tecnologías está por debajo del límite aceptable (< 7). En relación con el consumo de energía eléctrica, el cual es función del tiempo de reacción, se puede ver que el mismo se reduce considerablemente para el curado por conducción, siendo 22 veces menor que el curado por infrarrojo y 6 veces menor que el curado por convección.

Tabla 8.3. Comparación de las diferentes propiedades para un mismo avance de reacción (intensidad pico éster 0.44) y una cantidad de eugenol de 5% en peso.

	Convección	Microondas	Infrarrojo	Conducción
Tiempo (min)	15	3.61	3.81	0.08
Color (ΔE^*)	4.04	20.11	2.62	5.43
Ductilidad (%EL)	2.43	-	3.22	2.82
Ductilidad relativa	0.67	-	0.41	0.31
Energía eléctrica consumida (W.h/m ²)	320.31	11091.11	381.67	16.67

8.2. Selección del método de curado para ser escalado

Las cuatro tecnologías analizadas en este trabajo están disponibles para la industria, para procesamiento por lotes, continuo o semicontinuo (Kerone, 2018a). Particularmente, en la industria del papel estas tecnologías se suelen utilizar en la etapa del secado, una de las más importantes del proceso, y se clasifican por los medios básicos para transferir calor al papel. Para la transferencia de calor por conducción se utilizan cilindros convencionales calefaccionados por vapor; por convección secadores de aire, tales como de impacto y secadores pasantes; por radiación se usan secadores infrarrojos; y se usa calentamiento dieléctrico para secadores de microondas y radiofrecuencia (RF) (Mujumdar, 2015). Los secadores de cilindro convencionales calentados por vapor (conducción) siguen siendo dominantes en la industria del papel (Mujumdar, 2015). Se estima que alrededor del 90% del papel producido se seca usando el diseño multicilindro (Stenström, 2019). Las tecnologías de infrarrojo, convección o microondas muchas veces se agregan al sistema de secado como máquinas auxiliares para mejorar el secado o para papeles que necesitan un acabado especial (Da Silva Campos, 2009). En este caso el curado del papel es un proceso de acabado especial, por lo que se consideran como posibles las cuatro tecnologías. Basado en diferentes fuentes de literatura (S Bhattacharya, 2014; Eliasson et al., 2015; Industrial Microwave Systems, 2018; Kerone, 2018a, 2018b; Kong, Hasanbeigi, & Price, 2016; Meda, Orsat, & Raghavan, 2005; Mujumdar, 2015; Nienhuis, 2004; Pan & Atungulu, 2011; Schiffmann, 2001), en la Tabla 8.4 se presenta una comparación general de las tecnologías que muestra una visión general de las diferentes técnicas de curado. De acuerdo con las principales ventajas y desventajas de cada técnica resumida en la Tabla 8.4, y con los resultados obtenidos para el injerto de eugenol sobre celulosa, mostrados en este trabajo, el curado por conducción parece ser la mejor alternativa para llevar a cabo el proceso a escala industrial. Esta técnica es ideal para el curado superficial, como es el caso de los papeles bioactivos propuestos en este trabajo. La metodología de modificación superficial de papel

por conducción permite obtener modificaciones en menores tiempos, con bajo consumo de energía, buenas propiedades mecánicas, buena apariencia y propiedades activas. Además, como es una tecnología disponible en la mayoría de las industrias de papel, su aplicación no requeriría de importantes costos de inversión lo que hace que su aplicación real sea más viable.

Tabla 8.4. Comparación general de las tecnologías de calentamiento

	Convección	Microondas	Infrarrojo	Conducción	Referencias
Velocidad de calentamiento	Lento. Primero, se debe producir calentamiento de aire y luego se transfiere calor a la muestra.	Rápido. El calentamiento se genera muy rápido dentro del material. No se requiere tiempo de calentamiento de la cámara.	Rápido. El calentamiento se produce directamente en la superficie de la muestra.	Rápido. El calentamiento es por contacto directo entre la fuente de calor y la superficie de la muestra	(Kerone, 2018b; Mujumdar, 2015)
Aprovechamiento de la energía	Pobre. Parte de la energía se pierde en el calentamiento del aire.	Bueno. El calentamiento tiene lugar dentro del material. No hay pérdida por calentamiento del aire debido a que el aire es casi transparente para las microondas	Bueno. La energía es directamente absorbida por la muestra. No hay pérdida por calentamiento del aire debido a que el aire es casi transparente a la radiación infrarroja	Buena. La energía es entregada directamente al material	(Kerone, 2018b, 2018a; Pan & Atungulu, 2011; Schiffmann, 2001)
Espacio requerido	Grande. Debido a la baja velocidad de calentamiento.	Chica. Los sistemas de microondas son más compactos y requieren un espacio de equipo más pequeño.	Chica. Menor tamaño del equipo y mayor velocidad de calentamiento.	Grande. Sección de secado muy larga	(Kerone, 2018a, 2018b; Mujumdar, 2015)
Inversión	Bajo costo de inversión	Alto costo de inversión	Bajo costo de inversión para horno eléctrico	Alto. Debido a su gran tamaño	(Kong et al., 2016; Nienhuis, 2004)
Distribución actual en la industria del papel	3-5%	En etapa de desarrollo	3-4%	85-90%	(Kong et al., 2016; Mujumdar, 2015)
Aplicación en la industria del papel	Secado papel tissue	Secado/recubrimientos	Recubrimientos	Secado papel y cartón	(Mujumdar, 2015)

8.2. Bibliografía

- Bhattacharya, S. (2014). *Conventional and Advanced Food Processing Technologies*. Wiley.
- Bhattacharya, Suvendu. (2014). *Conventional and Advanced Food Processing Technologies*.
- Budarin, V. L., Clark, J. H., Lanigan, B. A., Shuttleworth, P., & Macquarrie, D. J. (2010). Microwave assisted decomposition of cellulose: A new thermochemical route for biomass exploitation. *Bioresource Technology*, *101*(10), 3776–3779. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2009.12.110>
- Cheng, X., Ma, K., Li, R., Ren, X., & Huang, T. S. (2014). Antimicrobial coating of modified chitosan onto cotton fabrics. *Applied Surface Science*, *309*, 138–143.
- Da Silva Campos, E. (2009). Fabricación de papel, 1–93.
- Eliasson, L., Isaksson, S., Lövenklev, M., & Ahrné, L. (2015). A comparative study of infrared and microwave heating for microbial decontamination of paprika powder. *Frontiers in Microbiology*, *6*, 1071. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.01071>
- Fischer, K., & Beyer, M. (2000). Comparison of light-induced and heat-induced yellowing of pulp. *Lenzing. Ber.*, *79*, 25–31.
- Flexoglobal. (2018). Color Perception.
- Industrial Microwave Systems, I. (2018). Industrial Microwave Systems, Inc. - Microwave heating, drying, bonding, curing, cooking, pasteurizing and sterilizing equipment for continuous industrial processing of wide webs, conveyed materials and materials pumped through a pipe.
- Kerone. (2018a). Infrared Heating System Vs Microwave heating System.
- Kerone. (2018b). Microwave Lab Report- Kerone Research and Development Center (KRDC), Mumbai, India.
- Kong, L., Hasanbeigi, A., & Price, L. (2016). Assessment of emerging energy-efficiency technologies for the pulp and paper industry: A technical review. *Journal of Cleaner Production*, *122*, 5–28. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.116>

- Meda, V., Orsat, V., & Raghavan, V. (2005). Microwave heating and the dielectric properties of foods. *The Microwave Processing of Foods*, 61–75. <https://doi.org/10.1533/9781845690212.1.61>
- Mujumdar, A. S. (2015). *Handbook of Industrial Drying. Drying Technology*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/07373937.2014.983704>
- Nienhuis, J. G. (2004). Review on drying and curing techniques of coatings. Copenhagen: COST E-18 Symposium.
- Pan, Z., & Atungulu, G. G. (2011). *Infrared Heating for Food and Agricultural Processing*. CRC Press.
- Schiffmann, R. F. (2001). Microwave Processes for the Food Industry, 331–370. <https://doi.org/10.1201/9781482270778-15>
- Stenström, S. (2019). Drying of paper: A review 2000–2018. *Drying Technology*, 0(0), 1–21. <https://doi.org/10.1080/07373937.2019.1596949>

CAPÍTULO 9

CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

CAPÍTULO 9: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

9.1. Conclusiones

La presente tesis planteó como objetivo la obtención de papeles bioactivos con propiedades predeterminadas, mediante el injerto de eugenol en celulosa, para su aplicación en el envasado de alimentos, proponiendo metodologías, que sean sencillas, de bajo costo y fácil escalabilidad para su aplicación industrial. Para alcanzar este objetivo se estudiaron distintas técnicas de curado (convección, infrarrojo, microondas y conducción) analizando la influencia de las variables de cada técnica sobre el avance de la reacción y las propiedades finales del papel. Se utilizó un diseño de experimentos (Doehlert) que permitió reducir la cantidad de ensayos en cada metodología de curado, además de simplificar el análisis estadístico realizado.

Inicialmente, y para cada uno de los métodos de curado propuestos, se corroboró la ocurrencia de reacción y el injerto del eugenol sobre celulosa, utilizando ácido policarboxílico como agente de enlace, mediante las técnicas analíticas de espectroscopía infrarroja y espectrofotometría UV-vis.

La influencia de las variables de reacción en cada curado se analizó mediante la metodología de superficie de respuesta y análisis estadístico ANOVA. Las respuestas estudiadas fueron el avance de reacción (intensidad del pico éster y relación picos carboxilato/éster mediante FTIR), la diferencia de color con relación al papel virgen y las propiedades mecánicas (módulo de Young, esfuerzo de tracción y ductilidad (%EL)). Solo en el caso del curado por microondas no se midieron las propiedades mecánicas. Luego, mediante el uso de la función de deseabilidad se determinaron las condiciones óptimas de curado para cada metodología, buscando un compromiso entre las propiedades del papel (color y ductilidad(%EL)) y el grado de reacción.

En el caso del curado por convección las variables estudiadas fueron la temperatura, el tiempo de reacción y la cantidad de reactivos y se determinó que el grado de reacción aumenta con el incremento de las tres variables analizadas como se esperaba. Además, se observó que las propiedades mecánicas del papel disminuyen debido a la reticulación y/o degradación de la celulosa. Además, el papel modificado mostró cambios de color con el incremento de las tres variables, y sólo las muestras modificadas en las condiciones más altas muestran cambios de color apreciables. Las condiciones óptimas de reacción determinadas fueron: 160 °C, 15 min y 2% en peso de eugenol. Se observó

una buena concordancia entre los valores experimentales y predichos, lo que demuestra la eficacia del estudio teórico realizado.

Para el curado por microondas las variables estudiadas fueron la potencia, el tiempo y la cantidad de compuesto activo. Se observó que el avance de reacción aumenta con el incremento de las tres variables. Esto se demostró tanto por FTIR como por UV-vis, demostrando una buena correlación entre los resultados. Para este curado la diferencia de color mostró valores superiores a los definidos como aceptables. Las condiciones óptimas de reacción obtenidas para esta tecnología de curado por fueron: 230 W, 2% de eugenol y 240 s.

Por otra parte, en el curado infrarrojo los parámetros de reacción estudiados fueron la potencia, el tiempo de reacción y la distancia de las muestras a la fuente de calor. En el mismo, se observó que el aumento de la potencia y el tiempo, y la disminución de la distancia a la fuente calor, incrementan el avance de la reacción, como era de esperarse. Además, las propiedades finales como el color y las propiedades mecánicas se mejoran con respecto al proceso utilizando horno de convección que consume más tiempo. Las condiciones óptimas de reacción encontradas para obtener papel modificado mediante la tecnología de curado por infrarrojo son: 130 s para el tiempo de reacción, 0.45 kW para la potencia y 15 cm para la distancia a la fuente de calor. Se obtuvo también una buena correlación entre los valores experimentales y calculados teóricamente.

Respecto al curado por conducción las variables estudiadas fueron la temperatura, el tiempo y la cantidad de eugenol. Se encontró que el grado de reacción aumenta con el incremento de las tres variables analizadas como se esperaba y los valores obtenidos son similares a los de otras tecnologías, pero con tiempos más cortos. Además, se observó que las propiedades mecánicas del papel disminuyen respecto al papel virgen debido a la reticulación y/o degradación de la celulosa provocada por la reacción. Además, el papel modificado mostró cambios de color con el incremento de las tres variables y se observó que el rango obtenido para las muestras estudiadas es similar al rango obtenido para la metodología de curado por convección. Se determinaron las condiciones óptimas de reacción siendo 180 °C para la temperatura, 5 s para el tiempo y 3% en peso para la cantidad de eugenol.

Con los papeles modificados en condiciones óptimas se evaluó el desempeño de estos para su aplicación como envase de alimentos. Primeramente, se evaluó el comportamiento mecánico mediante diferentes ensayos (ensayo de tracción, punzonado y rasgado), además se analizó la morfología de la superficie del papel mediante SEM, la absorción de agua y la biodegradabilidad. Se pudo demostrar que el comportamiento

mecánico del papel modificado disminuye con respecto al papel virgen, pero estos cambios no son significativos para su aplicación final en el envasado de alimentos. Además, el papel modificado se degrada más lentamente que el papel virgen, pero conserva aún su característica biodegradable.

Por otro lado, se midieron propiedades bioactivas del papel arrojando excelentes resultados. Se demostró que el papel modificado presenta actividad antioxidante, actividad antimicrobiana frente a *Escherichia coli* y actividad repelente e insecticida frente a dos especies de gorgojos (*T. castaneum* y *R. dominica*). Conservando cada una de estas actividades aun en los papeles lavados, demostrando el buen injerto del compuesto activo sobre la celulosa.

Para estudiar con más profundidad el desempeño de los papeles modificados, se fabricaron prototipos de envases conteniendo harina, demostrando nuevamente la actividad insecticida e insectífuga de los mismos. Conjuntamente, se midió la migración de reactivos al alimento mediante FTIR y UV-vis y se realizaron dos tipos de evaluaciones organolépticas, con las cuales se demostró que no se produce migración de reactivos al alimento, por lo tanto, no se detectó migración de olores y sabores al producto envasado.

Estos resultados evidencian que el nuevo material desarrollado tiene un muy buen equilibrio de propiedades para comportarse como un material para envasado activo de harina de trigo y otros productos alimenticios a base de granos.

Finalmente, se realizó una evaluación de las diferentes tecnologías de curado utilizadas analizando diferentes aspectos como avance de reacción, propiedades finales, tiempo, consumo de energía y otros aspectos como disponibilidad de equipos a escala industrial y se seleccionó la tecnología más adecuada para llevar a cabo el proceso a escala industrial. El curado por conducción resultó ser la mejor alternativa debido a que permite obtener modificaciones de papel en poco tiempo con bajo consumo de energía, buenas propiedades mecánicas, buena apariencia, siendo además la tecnología más utilizada en la producción de papel. Esta técnica es ideal para el curado superficial, como es el caso de los papeles bioactivos propuestos en este trabajo.

Las conclusiones anteriormente expuestas demuestran que se alcanzó el objetivo propuesto. Se obtuvieron papeles bioactivos con propiedades específicas, mediante el injerto eugenol en celulosa. Además, para tal fin se analizaron diferentes metodologías de curado concluyendo que la más adecuada para su escalado es el curado por conducción debido a su bajo costo y fácil aplicación industrial.

9.2. Trabajos futuros

En base a los resultados y conclusiones que componen esta tesis, se propone avanzar en los diferentes puntos que se detallan a continuación.

- Analizar otras propiedades finales del papel modificado, como, por ejemplo: permeabilidad, absorción de grasas, repelencia frente a otros insectos como *Plodia interpunctella* y/u otro tipo de polillas, entre otras.
- Evaluar prototipos de envases con otro tipo de alimentos, con susceptibilidad a la oxidación y/o proliferación de microorganismos.
- Injertar otros compuestos bioactivos, con actividades similares y comparar ambos. Asimismo, injertar compuestos con alguna actividad específica diferente a las estudiadas.
- Realizar la reacción con otro agente ligante como por ejemplo ácido cítrico o injertar el compuesto activo sin utilizar agente ligante. Otra posibilidad es utilizar como agentes ligantes ciclodextrinas que permiten la incorporación del compuesto activo de forma física y, por lo tanto, su posterior liberación, lo cual modificaría el modo de acción del envase.
- Construir un equipo piloto en el cual se puedan probar el proceso planteado y analizar las características del producto preparado.
- 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.

ANEXO A

MARCO TEÓRICO DE LAS TECNOLOGÍAS
DE CURADO

A.1. Convección

La convección transfiere calor por el intercambio de moléculas frías y calientes. Se presenta cuando una superficie a cierta temperatura está en contacto con un fluido en movimiento a temperatura diferente.

Fue Newton con su Ley del enfriamiento quien indicó la forma de la transferencia a través de la ecuación, definiendo el calor transmitido desde la superficie de un sólido a un fluido en movimiento:

$$Q_{\text{conv}} = hA_s (T_s - T)$$

donde T_s es la temperatura de la superficie del cuerpo sólido, T es la temperatura del fluido, h es el coeficiente de transferencia de calor por convección y A superficie que está en contacto con el fluido.

La convección recibe el nombre de convección forzada si el fluido es forzado a fluir sobre la superficie mediante medios externos como un ventilador, una bomba o el viento. Como contraste, se dice que es convección natural (o libre) si el movimiento del fluido es causado por las fuerzas de empuje que son inducidas por las diferencias de densidad debidas a la variación de la temperatura en ese fluido.

A.2. Microondas

Las microondas son una radiación electromagnética no ionizante que ocupa en el espectro electromagnético una banda de frecuencias (ν) que abarca desde los 300 MHz hasta los 300 GHz, limitada por el infrarrojo lejano y las radiofrecuencias, con longitudes de onda (λ) que van desde 1 m hasta 1 mm (Figura microondas) (Levine, 1994)

El que las microondas sean una radiación electromagnética significa que son una combinación de un campo eléctrico y magnético, que se autopropaga a través del espacio transportando energía de un sitio a otro.

Todas las ondas electromagnéticas se caracterizan por su longitud de onda (λ) y su frecuencia (ν). El producto de frecuencia por la longitud de onda da la velocidad de propagación de la onda. La frecuencia de un haz de radiación viene determinada por la fuente, y permanece invariante; por el contrario, la longitud de onda depende de la composición del medio que atraviesa, lo cual puede afectar a la profundidad de penetración de la onda. Longitud de onda y frecuencia están relacionadas entre sí por la velocidad de la luz en el medio (c , en el vacío), $c = \lambda\nu$. Estas ondas pueden propagarse en el vacío (a la velocidad de la luz), a diferencia de otro tipo de ondas (como por ejemplo las ondas sonoras) que necesitan de un medio material para propagarse (Skoog,

1995). Otro aspecto interesante de esta definición se refiere al hecho de que las microondas sean una radiación no ionizante (Figura A.1). Esto quiere decir que no son capaces de arrancar electrones de los átomos (no han de confundirse con otros “electrones libres” que no forman parte de los átomos), produciendo, como mucho, una excitación electrónica.

Cuando medimos la temperatura de la materia lo que en realidad estamos midiendo es la velocidad con la que oscilan, vibran, rotan o mueven sus partículas (moléculas, átomos, electrones libres, etc.); si un objeto está más caliente que otro es porque sus partículas se están agitando más rápidamente. Las frecuencias más comúnmente usadas en calentamiento con microondas son las de 2450 MHz y 915 MHz, lo que significa que la onda cambia su polarización (orientación de las oscilaciones) 2450 ó 915 millones de veces por segundo (Mujumdar 2006). Puesto que las partículas con carga y las moléculas polares tienden a orientarse siguiendo la polarización de campo eléctrico; tenderán, en el caso de ser irradiadas por energía microondas, a acoplarse a las oscilaciones del campo eléctrico rotando o vibrando a razón de 2450 ó 915 millones de veces por segundo; lo que se traduce en una generación de calor (la energía que transportan las microondas se transfiere a la sustancia en forma de calor) y un aumento de la temperatura. Este fenómeno se conoce como calentamiento por polarización dipolar en el caso de moléculas dipolares (como las del agua), o conducción iónica, caso de las sustancias iónicas.

Para bajas frecuencias de oscilación del campo eléctrico, todos los tipos de polarización consiguen sincronizar su orientación con la del campo aplicado, pero a medida que la frecuencia del campo aumenta, la inercia de las moléculas o de los electrones causa cierto desfase entre algunos modos de polarización y el campo. La polarización por orientación dipolar y la polarización de carga espacial poseen la misma escala de tiempo que la oscilación del campo eléctrico de las microondas, dando lugar a un desfase entre la polarización y el campo, que conduce a una absorción de energía y a un calentamiento por el efecto Joule. En el caso de la conducción iónica, las moléculas cargadas se aceleran por la acción del campo eléctrico, generándose un movimiento en sentido opuesto a su polaridad. Este movimiento provoca el choque de los iones con otras moléculas, a las que ceden parte de la energía cinética haciendo que se muevan en la misma dirección y colisionen con más moléculas. Cuando la polaridad cambia, los iones son acelerados en sentido opuesto. Puesto que esto ocurre millones de veces por segundo, se producen gran número de colisiones que provocan un calentamiento térmico (Zlotorzynski 1995).

Cualquier tipo de calentamiento convencional implica siempre una transmisión de calor desde un cuerpo de mayor temperatura (fuente de calor) a otro de temperatura menor.

De esta manera, existe siempre un gradiente de temperatura donde las partes más externas, o más expuestas, de cuerpo que se calienta tienen una temperatura superior a las más internas o menos expuestas. La conducción dentro del propio cuerpo tiende, con el tiempo, a hacer desaparecer este gradiente y homogenizar la temperatura. En el caso del calentamiento mediante radiación microondas la situación es totalmente diferente. Como se ha visto anteriormente, las microondas transmiten energía directamente a las partículas (a aquellas que sean capaces de interactuar con las microondas) del propio cuerpo. Por tanto, el calentamiento se produce en el interior del cuerpo (lo que se conoce como calentamiento volumétrico) y, en principio, no existe este gradiente de temperaturas. De hecho, y dado que las pérdidas de calor son mayores en las superficies del cuerpo, podríamos considerar que el calentamiento se produce de dentro hacia fuera; al revés que en el calentamiento convencional.

A.3. Infrarrojo

La radiación infrarroja es una forma de radiación electromagnética. En el espectro electromagnético la radiación infrarroja (IR) se ubica entre la luz visible y las microondas, esto es en el área comprendida entre 0,76 μm y 1.000,00 μm de longitud de onda (Figura A.1). Sin embargo, para procesos de calentamiento industrial solo interesa el área comprendida entre 0,76 μm y 10 μm . En esta zona se distinguen 3 regiones, ondas infrarrojas cortas (0,76-2 μm), ondas infrarrojas medias (2-4 μm) y ondas infrarrojas largas (4-10 μm) (Belhamra, Diabi, and Moussaoui 2007).

El calentamiento infrarrojo es el fenómeno físico causado por la incidencia de radiación infrarroja emitida por una fuente calefactora (objeto caliente) sobre el objeto a calentar (objeto frío). Éste fenómeno físico es aprovechado industrialmente en diversos equipos como secadores y hornos entre otros.

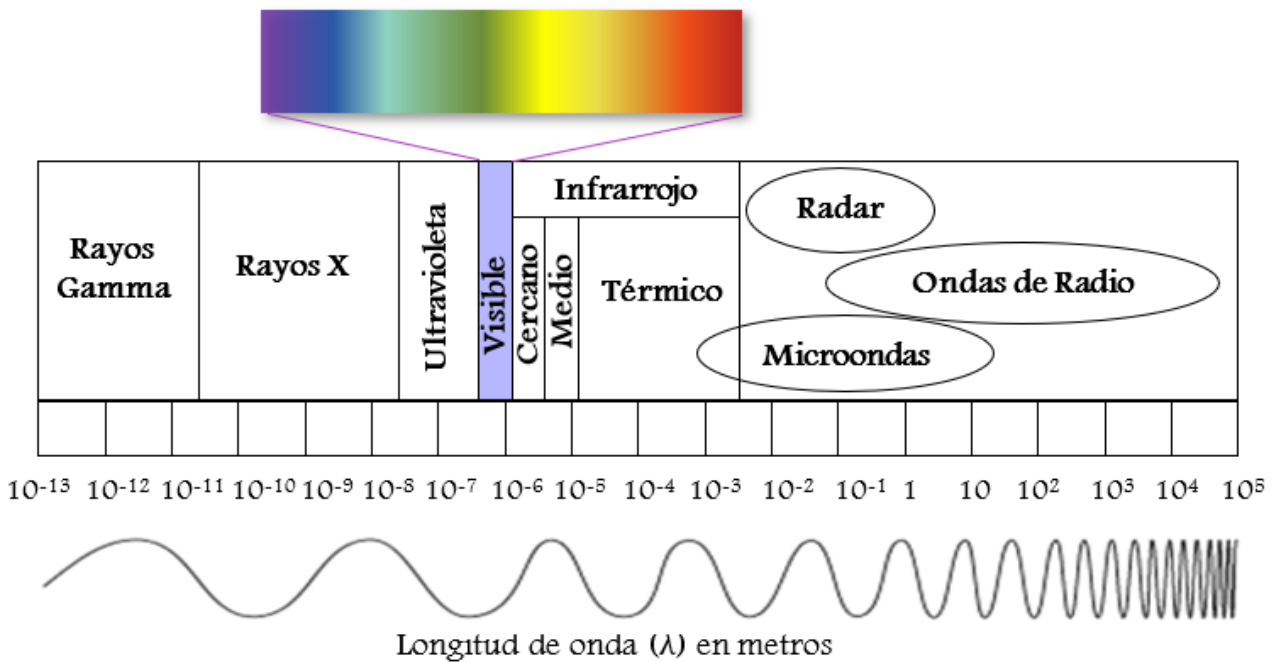


Figura A.1. Espectro electromagnético

Industrialmente el objeto caliente irradia directamente el cuerpo a calentar con el fin de maximizar la radiación absorbida por este. Un factor importante para considerar en el diseño de un sistema de calentamiento infrarrojo es la distancia entre la fuente emisora de radiación IR y el objeto frío ya que la densidad de energía recibida es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia (Belhamra et al. 2007).

La potencia irradiada por la fuente de radiación infrarroja está descrita por la Ley de Stefan-Boltzmann, que se muestra en la siguiente ecuación:

$$P = A_1 \epsilon \sigma T^4$$

donde σ es la constante experimental de Stefan-Boltzmann ($5,73 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$), ϵ es el coeficiente de emisividad, P es la potencia emitida, A_1 es el área radiante en m^2 , T es la temperatura de la fuente calefactora (K).

La transferencia de energía por radiación está determinada por la temperatura de los dos cuerpos, la geometría y la posición de uno respecto del otro. La radiación incidente está descrita por la siguiente ecuación: (Superficie A_1 irradia, superficie A_2 irradiada)

$$P_{1-2} = A_1 \epsilon \sigma F_{12} (T_1^4 - T_2^4)$$

Donde: P_{1-2} es el intercambio neto de energía radiante de la superficie 1 a la 2, F_{1-2} es el factor de forma (A_1 irradiando a A_2), A_1 es el área radiante, T_1 es la temperatura de la superficie de la superficie radiante y T_2 es la temperatura de la superficie irradiada.

Las fuentes industriales de radiación IR son eléctricas y existen una multiplicidad de diseños. El diseño es determinado principalmente según la longitud de onda a la cual se desea trabajar. Los diseños más comunes son lámparas, tubos y paneles.

El calentamiento eléctrico infrarrojo trae consigo una serie de ventajas frente a otros métodos de calentamiento como por ejemplo los hornos convencionales alimentados a combustibles derivados del petróleo. Algunas de las principales ventajas a considerar son que las instalaciones infrarrojas eléctricas generalmente son de menor tamaño que los hornos de aire caliente, esto se debe a las altas densidades de energía y a la buena transferencia de calor entre la fuente y el objeto frío. A su vez al funcionar no generan emisiones de gases de combustión, y son relativamente accesibles a posibles modificaciones en la potencia, ya que pueden realizarse cambios agregando o quitando emisores de radiación IR o adaptando la fuente de energía eléctrica sin que esto obligue a realizar grandes inversiones. Otro punto a favor de esta tecnología es la regulación electrónica de potencia, la cual es flexible, rápida y precisa (Belhamra et al. 2007).

Las radiaciones infrarrojas actúan principalmente sobre las superficies del objeto a calentar por lo tanto en la práctica hay pequeñas pérdidas por convección. Las fuentes de radiación de onda corta convierten cerca del 90 % de la electricidad en radiación IR y cerca del 70 % de esta es dirigida eficientemente sobre el producto. Además, las instalaciones infrarrojas son grandes consumidoras de potencia resistiva lo que conlleva a un efecto favorable sobre el factor de potencia. En lo que respecta a capacidades de producción, debido a las altas densidades de radiación infrarroja, estos sistemas pueden alcanzar velocidades de producción notablemente superiores a los sistemas de aire caliente. Otro punto a favor es que estos sistemas tienen baja inercia térmica con lo que la totalidad de la capacidad de producción está disponible rápidamente al encenderlos. Asimismo, respecto al ambiente de trabajo, los sistemas infrarrojos eléctricos no generan ruido.

Al analizar la calidad de los tratamientos, con los sistemas infrarrojos eléctricos se alcanza la calidad necesaria en los productos, ya que en los procesos de secado infrarrojo se alcanzan grados muy bajos de humedad en los productos tratados. Con una precisa regulación de la temperatura y de los perfiles de potencia se alcanzan productos homogéneos. Otro punto importante es que los productos tratados no están en contacto con gases de combustión (Belhamra et al. 2007).

A.4. Conducción

La conducción es la transferencia de energía de las partículas más energéticas de una sustancia hacia las adyacentes menos energéticas, como resultado de interacciones

entre esas partículas. La conducción puede tener lugar en los sólidos, líquidos o gases. En los gases y líquidos la conducción se debe a las colisiones y a la difusión de las moléculas durante su movimiento aleatorio. En los sólidos se debe a la combinación de las vibraciones de las moléculas en una red y al transporte de energía por parte de los electrones libres. La rapidez o razón de la conducción de calor a través de un medio depende de la configuración geométrica de éste, su espesor y el material de que esté hecho, así como de la diferencia de temperatura a través de él. Es decir, la razón de la conducción de calor a través de una capa plana es proporcional a la diferencia de temperatura a través de ésta y al área de transferencia de calor, pero es inversamente proporcional al espesor de esa capa, es decir,

$$Q_{cond} = kA \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

en donde la constante de proporcionalidad k es la conductividad térmica del material, que es una medida de la capacidad de un material para conducir calor. La cual se llama ley de Fourier de la conducción del calor.

A.5. Bibliografía

- Belhamra, Ali, Rabah Diabi, and Abdallah Moussaoui. 2007. "Technology and Applications of Infrared Heating in the Industrial Area." *Journal of Engineering and Applied Sciences* 1183–87.
- Levine, I.N. 1994. Química Física. Cap 21, Ed. Mc Graw-Hill, Madrid.
- Mujumdar, Arun S. 2006. *Handbook of Industrial Drying*. 3rd ed. edited by Arun S. Mujumdar. Taylor and Francis Group.
- Skoog, D.A., Leary, J.J. 1995. Análisis Instrumental. 4ª ed., Mc Graw-Hill, Madrid.
- Zlotorzynski, Andrzej. 1995. "The Application of Microwave Radiation to Analytical and Environmental Chemistry." *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 25(1):43–76.

ANEXO B

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y DESCRIPCIÓN

B.1. Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)

La espectroscopía de infrarrojo es una técnica muy útil porque proporciona información respecto de los enlaces químicos presentes en una molécula. La espectroscopía molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Esta interacción es de diferente naturaleza (excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotacionales moleculares) dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y por tanto, de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda). En particular, una molécula al absorber la radiación infrarroja cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía, por lo que sólo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas. En el caso del estudio del espectro infrarrojo de muestras sólidas y líquidas sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional (Griffiths, 1975).

La radiación incidente sobre la muestra puede: absorberse, transmitirse y/o reflejarse. La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es menor que la intensidad incidente. La medida más común en el infrarrojo es la que se basa en la absorción (o la intensidad transmitida), aunque también se han desarrollado espectroscopías basadas en el fenómeno de la reflexión como son la reflectancia total atenuada y la reflectancia difusa. El espectro por transmisión a través de la muestra determina la intensidad transmitida por la sustancia, ya que esta pérdida en la intensidad luminosa incidente está relacionada con la concentración de la muestra. La relación que existe entre la concentración y la absorbancia está descrita por la ley de Lambert-Beer:

$$A = c l \epsilon \quad (B.1)$$

La absorción de la radiación por parte de la muestra (A) es proporcional a la longitud del camino óptico (ancho de la celda, l), a la concentración de la solución, c , y a una constante proporcional específica de cada muestra, ϵ , denominada absorptividad molar (Day y Underwood, 1999). El proceso de la señal se hace mediante transformadas de Fourier para minimizar ruidos, por lo que la técnica actualmente se denomina Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

B.2. Espectrofotometría UV-Vis de sólidos

La espectroscopía UV-Vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (radiación con longitud de onda comprendida entre los 160 y 780 nm) por una molécula. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopía UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas. Cada sustancia tiene su propio espectro de absorción, el cual es una curva que muestra la cantidad de energía radiante absorbida, Absorbancia, por la sustancia en cada longitud de onda del espectro electromagnético, es decir, a una determinada longitud de onda de la energía radiante, cada sustancia absorbe una cantidad de radiación que es distinta a la que absorbe otro compuesto.

B.3. Colorimetría

Los colorímetros son dispositivos triestimulares (tres filtros) que usan filtros rojo, verde y azul para emular la respuesta del ojo humano al color y la luz. El instrumento percibe las longitudes de onda de la luz reflejada como valor numérico. Una vez hecha la cuantificación, el valor numérico asignado al color estudiado permitirá su adecuada clasificación en la escala de colores. Existen diferentes escalas de medición de color. 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. Cuando un color se expresa en CIELAB, la L* define la claridad, a* denota el valor rojo/verde y b* el valor amarillo/azul.

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. La Figura B.1 muestran el diagrama de graficación de color para L*a*b*. El eje a* corre de izquierda a derecha. Una medición de color en la dirección +a* muestra un desplazamiento hacia el rojo. En el eje b* un movimiento hacia +b* representa un cambio hacia el amarillo. El centro del eje L* muestra L=0 (negro o absorción total) en el fondo. En el centro de este plano es neutral o gris.

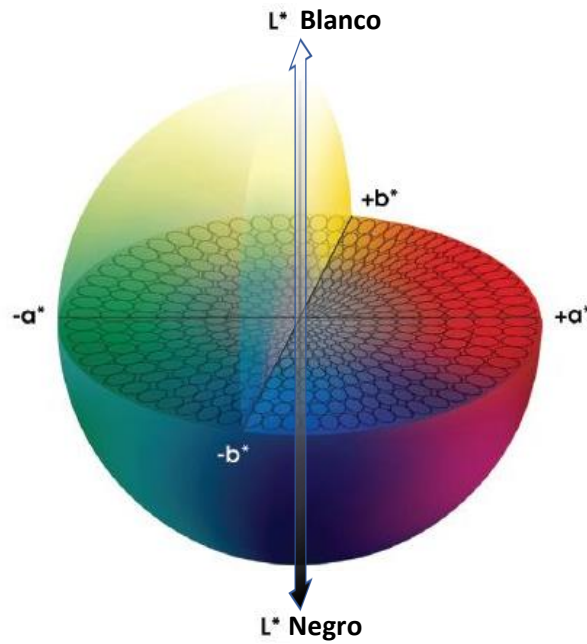


Figura B.1: Diagrama de espacio de color L*a*b* (CIE Lab)

El análisis de color es más que una expresión numérica. Normalmente es un análisis de la igualdad o diferencia de un color al compararlo con una referencia. Dicho dispositivo permite la cuantificación de un color y su comparación con otro. La diferencia de color es definida como la comparación numérica de una muestra con el estándar. Indica las diferencias en coordenadas absolutas de color y se la conoce como Delta (Δ). ΔL^* , Δa^* , Δb^* pueden ser positivas (+) o negativas (-) sin embargo la diferencia total, ΔE^* , siempre es positiva. Éstas son expresadas como:

ΔL^* = diferencia en luz y oscuridad (+ = más luminoso, - = más oscuro)

Δa^* = diferencia en rojo y verde (+ = más rojo, - = más verde)

Δb^* = diferencia en amarillo y azul (+ = más amarillo, - = más azul)

ΔE^* = diferencia total de color

Para determinar la diferencia total de color entre las tres coordenadas, se debe usar la siguiente ecuación:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (B.2)$$

B.4. Propiedades mecánicas

B.4.1. Ensayo de tracción

Un ensayo de tensión mide la resistencia de un material a una fuerza estática o gradualmente aplicada. El ensayo de tracción se realiza en una máquina universal

y la operación consiste en someter una probeta a una carga monoaxial gradualmente creciente hasta que se produzca la fractura. A medida que se va deformando la muestra, se va registrando la fuerza (carga). Así pues, el resultado inmediato es una curva de carga frente a alargamiento, que, transformados en tensión y deformación, en función de la geometría de la probeta ensayada, aportan una información más general. A partir de un ensayo de tracción se puede obtener información relacionada con la resistencia, rigidez y ductilidad del material ensayado.

Una curva tensión-deformación representativa es mostrada en la Fig. B.2. A partir de esta información, pueden determinarse las siguientes propiedades mecánicas:

- Resistencia a la tensión o tracción: Es el esfuerzo máximo sobre la curva esfuerzo-deformación.
- Módulo elástico o Young (E): Es la pendiente de la curva esfuerzo (σ) – deformación (ϵ) en su región elástica (Eq. B.3). El módulo es una medida de la rigidez del material, mientras mayor sea la pendiente, más rígido es el material.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (B.3)$$

- Ductilidad (%EL): La ductilidad mide el grado de deformación que puede soportar un material sin romperse. El % de elongación (Eq. B.4) representa la distancia que la probeta se alarga plásticamente antes de la fractura:

$$\% \text{ de elongación } (\%EL): \frac{l_f - l_0}{l_0} \times 100 \quad (B.4)$$

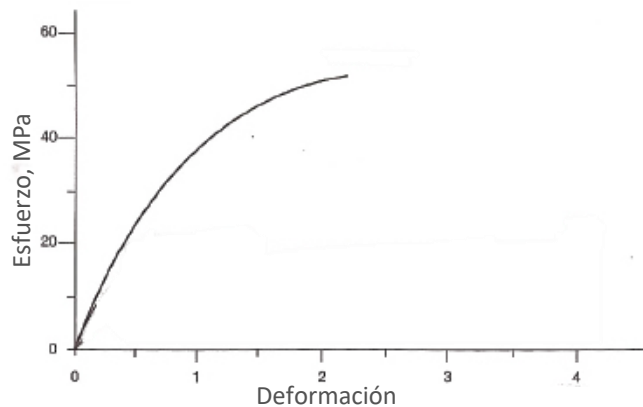


Figura B.2: Curva característica de tensión-deformación del papel (ensayo de tracción) (ACCCSA, 2013)

B.4.2. Punzonado

El ensayo de punzonado mide la capacidad del papel para resistir la penetración mecánica. En la industria de envases se utilizan diferentes pruebas para medir la resistencia a la perforación. No existe ninguna prueba que represente todos los tipos de fallas que pueden suceder en el accionar real del envase. De hecho, algunas de las fallas de punción del paquete no se correlacionan con ninguna prueba de laboratorio. Las pruebas estándar de laboratorio pueden ser categorizadas como punción lenta o impacto de alta velocidad/pruebas de punción (Morris 2017). En este caso, se realizó una prueba de punción de alta velocidad (250mm/min) inspirada en el método Paper puncture tester® (registrado en Eslovaquia, oficina de propiedad industrial, modelo de utilidad no. 4329). El punzón utilizado consiste en una punta plana triangular de 50 mm de alto y una base de 20 mm, mientras que el espesor del metal es de 0.6mm. La muestra se sujeta en una base horizontalmente, exponiendo un área circular (50 mm) al objeto punzante. El objeto punzante se ubica perpendicularmente a la muestra en del brazo móvil de un dinamómetro universal (Instron 3369, con una celda de carga de 1 kN). Se acciona el movimiento del punzón hasta que penetra la muestra unos 7mm. Las células de carga y los sensores de desplazamiento registran la carga frente al desplazamiento cuando el objeto punzante entra en contacto y rompe la muestra, lo que es esencialmente una deformación multiaxial. La curva de carga vs desplazamiento proporciona información que puede usarse para calcular la resistencia a la punción (carga requerida para romper la muestra dividida por el área de la sección transversal de la película) y la energía para la punción (relacionado con el área bajo la curva) (Morris 2017).

B.4.3. Rasgado

Es la fuerza principal para continuar rasgando, una vez que se ha empezado con un rasgado inicial. El valor indica la habilidad de un papel a resistir la continuación de un rasgado, la iniciación de un rasgado y el estallido. El rasgado inicial sirve para dos propósitos: para iniciar el rasgado en la hoja y para eliminar fuerzas laterales y restringir la medición del rasgado a las fuerzas internas únicamente.

El método de rasgado o conocido también como rotura de pantalones es una prueba de resistencia a la rotura a baja velocidad y se describe en ASTM D1938 (ASTM International; 2014). Se utiliza un equipo de tracción estándar con una velocidad de cruceta de 200 o 250 mm / min. La muestra para el ensayo de rasgado es rectangular y está precortada en un extremo, por lo que se asemeja a un par de

pantalones y de allí su nombre (Fig. B.3). Los dos lados de la región precortada se colocan en los agarres del equipo de tracción y se mide la fuerza necesaria para propagar la rotura. La resistencia al desgarro es la fuerza dividida por el espesor de la muestra (Morris 2017).

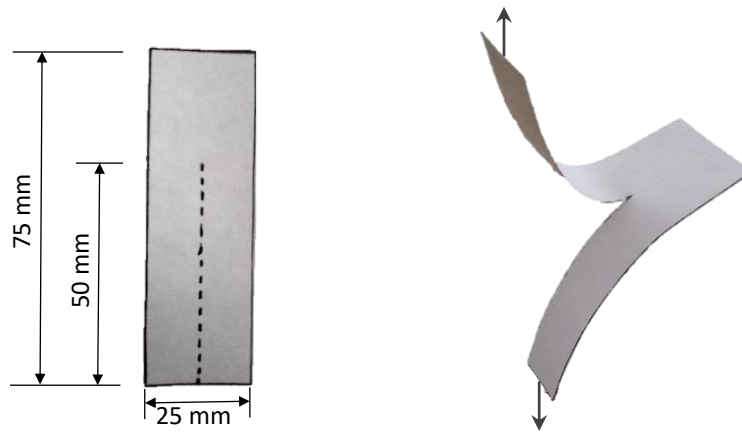


Figura B.3: Configuración de la muestra para el ensayo de rasgado

B.5. Microscopía Electrónica

El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4.000 \AA (10^{-10} m). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de $0,5 \text{ \AA}$. El microscopio electrónico tiene un límite de resolución de 2 nm . Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos. Disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. Teniendo en cuenta que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, debe hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características para evitar la dispersión de los electrones antes de llegar a la muestra. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones. Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) y el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM) (Sawyer y Grubb, 1996).

El SEM crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un SEM, sino que puede colocarse en el microscopio con pocos preparativos previos. Sólo se requiere que la superficie sea conductora, si esto no es así (por ej. en polímeros), se los recubre con una delgada capa de metal noble como oro. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el TEM, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado en el entorno de la muestra.

Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario que los TEM o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto, informando sobre su morfología (Sawyer y Grubb, 1996). El microscopio electrónico puede estar acoplado además a un sistema de microanálisis por energía dispersiva de rayos-X (EDAX) que permite realizar análisis cualitativos y cuantitativos de elementos.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de ángstroms. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

B.6. Absorción de agua

La determinación de la capacidad de absorción de agua de los materiales se realizó de acuerdo con la norma TAPPI T 441, también conocido como el método Cobb. Este método describe un procedimiento para determinar la cantidad de agua absorbida por un papel o cartón en un tiempo específico bajo condiciones

estandarizadas. La capacidad de absorción de agua es una función de diversas características del papel o cartón, tales como el tamaño y la porosidad. Este método consiste en un análisis gravimétrico en la que una pieza de ensayo se pesa antes y después de su exposición durante un tiempo determinado en función del tipo de muestras, de una superficie de agua (5 ml ± 100 ml). Con papel secante se retira el exceso de agua. El valor Cobb se puede definir como la masa calculada de agua absorbida en un tiempo especificado por 1 m² de papel o cartón en condiciones especificadas. El índice de absorción se calcula con la siguiente formula:

$$A = (P_f - P_i)/S \quad (B.5)$$

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 m x 0.05 m) y A el índice de absorción medido en g/m². El P_i se calcula teniendo en cuenta el tamaño y peso inicial de la muestra.

El resultado del aumento de la masa se expresa en gramos por metro cuadrado (g/m²).

B.7. Bioactividad

B.7.1 Actividad antioxidante (Método de DPPH)

La molécula 1,1-difenil-2-picril-hidrazilo (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 típico del radical, el cual absorbe en metanol a 517 nanómetros. Cuando la solución de DPPH reacciona con el sustrato antioxidante que puede donar un átomo de hidrógeno, y el color violeta se desvanece pasando a un color amarillento (Figura B.4). El cambio de color es monitoreado espectrofotométricamente y es utilizado para la determinación de los parámetros para las propiedades antioxidantes.

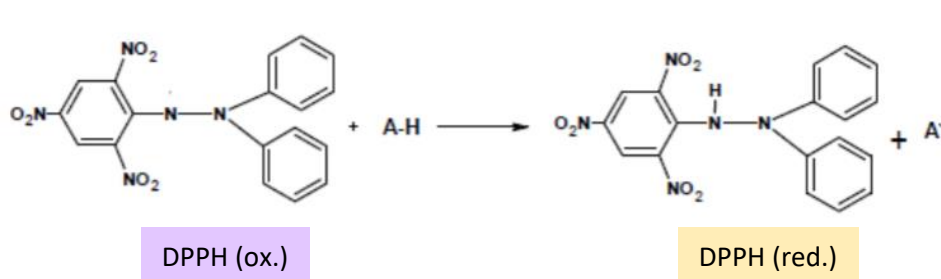


Figura B.4: Reacción química entre el radical DPPH y la especie antioxidante

B.7.2. Actividad antimicrobiana

Los agentes antimicrobianos unidos químicamente, no se difunden libremente en su ambiente en condiciones normales de uso. La actividad antimicrobiana de un agente antimicrobiano que no lixivian unido a la superficie de un material depende del contacto directo de los microorganismos con el agente químico activo. Este método está diseñado para evaluar la actividad antimicrobiana de muestras tratadas con antimicrobianos que no lixivian, en condiciones de contacto dinámico. Por lo tanto, este ensayo asegura un buen contacto entre las bacterias y la fibra, tela u otro material tratado, mediante la agitación constante de la muestra en una suspensión bacteriana durante un determinado período de tiempo. Este método se desarrolló para el control de calidad y para superar las dificultades de los métodos de detección de los antimicrobianos clásicos.

Este ensayo permite evaluar diferentes tipos de muestras tratadas y una amplia gama de microorganismos.

La actividad antimicrobiana de la superficie se determina comparando los resultados de la muestra tratada con la muestra control ejecutados simultáneamente.

La suspensión se diluye en serie antes y después del contacto y se cultiva. El número de organismos viables de la suspensión se determina y el porcentaje de reducción (o reducción de log 10) se calcula comparando las recuperaciones de los controles apropiados. Los resultados obtenidos se informan como % de reducción bacteriana y Log.

Este método de prueba no puede determinar si un compuesto se está lixiviando en solución o está inmovilizado en el sustrato por este motivo en este caso se ensayaron las muestras tratadas previamente lavadas y las muestras sin lavar para corroborar si existe alguna diferencia entre ellas.

B.7.3. Análisis del desempeño bioactivo en prototipos de envases

B.7.3.1 Características organolépticas

El cuestionario utilizado para la prueba duo-trío se muestra a continuación:

EVALUACIÓN SENSORIAL

Nombre:.....

Instrucciones: Cada panelista debe realizar 4 pruebas. Las pruebas están conformadas por una muestra de referencia R y por dos muestras incógnitas, una de las cuales es idéntica a R. En ensayo consiste en degustar en primer lugar la muestra R y a continuación las dos restantes. Determinar qué muestra incógnita es idéntica a R

Prueba 1 – Referencia R1

Muestras incógnitas	Muestra igual a la referencia R
2456	
3489	

Prueba 2 – Referencia R2

Muestras incógnitas	Muestra igual a la referencia R
2049	
3546	

Prueba 3 – Referencia R3

Muestras incógnitas	Muestra igual a la referencia R
2245	
3932	

Prueba 4 – Referencia R4

Muestras incógnitas	Muestra igual a la referencia R
2390	
3876	

Comentarios o sugerencias: Para cada prueba si alguna de las muestras no le resulta idéntica a la referencia, mencione que característica/s notó diferente.

Prueba1:

Prueba2:

Prueba3:

Prueba4:

donde para la prueba 1 las muestras codificadas eran: Referencia R1= PMsE
Muestra 2456 = PV
Muestra 3489 = PMsE

Para la prueba 2: Referencia R2 = PMsEL
Muestra 2049: PV
Muestra 3546: PMsEL

Para la Prueba 3: Referencia R3: MCE
Muestra 2245: PS
Muestra 3932: MCE

Para la Prueba 4: Referencia R4: MCEL
Muestra 2390: PS
Muestra 3876: MCEL

Además, los valores utilizados para realizar la diferencia direccional bilateral con un nivel significativo del 5% se muestra en la Tabla B.1 (Meilgaard, Civille, and Carr 2006).

Tabla B.1: Número crítico de respuestas correctas en una prueba de diferencia direccional de dos lados para una prueba duo-trío

<i>n</i>	α							<i>n</i>	α						
	0.40	0.30	0.20	0.10	0.05	0.01	0.001		0.40	0.30	0.20	0.10	0.05	0.01	0.001
2	—	—	—	—	—	—	—	31	19	19	20	21	22	24	25
3	3	3	—	—	—	—	—	32	19	20	21	22	23	24	26
4	4	4	4	—	—	—	—	33	20	20	21	22	23	25	27
5	4	5	5	5	—	—	—	34	20	21	22	23	24	25	27
6	5	5	6	6	6	—	—	35	21	22	22	23	24	26	28
7	6	6	6	7	7	—	—	36	22	22	23	24	25	27	29
8	6	6	7	7	8	8	—	40	24	24	25	26	27	29	31
9	7	7	7	8	8	9	—	44	26	26	27	28	29	31	34
10	7	8	8	9	9	10	—	48	28	29	29	31	32	34	36
11	8	8	9	9	10	11	11	52	30	31	32	33	34	36	39
12	8	9	9	10	10	11	12	56	32	33	34	35	36	39	41
13	9	9	10	10	11	12	13	60	34	35	36	37	39	41	44
14	10	10	10	11	12	13	14	64	36	37	38	40	41	43	46
15	10	11	11	12	12	13	14	68	38	39	40	42	43	46	48
16	11	11	12	12	13	14	15	72	41	41	42	44	45	48	51
17	11	12	12	13	13	15	16	76	43	44	45	46	48	50	53
18	12	12	13	13	14	15	17	80	45	46	47	48	50	52	56
19	12	13	13	14	15	16	17	84	47	48	49	51	52	55	58
20	13	13	14	15	15	17	18	88	49	50	51	53	54	57	60
21	13	14	14	15	16	17	19	92	51	52	53	55	56	59	63
22	14	14	15	16	17	18	19	96	53	54	55	57	59	62	65
23	15	15	16	16	17	19	20	100	55	56	57	59	61	64	67
24	15	16	16	17	18	19	21	104	57	58	60	61	63	66	70
25	16	16	17	18	18	20	21	108	59	60	62	64	65	68	72
26	16	17	17	18	19	20	22	112	61	62	64	66	67	71	74
27	17	17	18	19	20	21	23	116	64	65	66	68	70	73	77
28	17	18	18	19	20	22	23	122	67	68	69	71	73	76	80
29	18	18	19	20	21	22	24	128	70	71	72	74	76	80	83
30	18	19	20	20	21	23	25	134	73	74	75	78	79	83	87
								140	76	77	79	81	83	86	90

B.8. Bibliografía

- ASTM International. Standard test method for tear-propagation resistance (trouser tear) of plastic film and thin sheeting by single-tear method (D1938-14). West Conshohocken, PA: ASTM International; 2014
- ACCCSA. 2013. “Métodos e Instrumentos de Prueba Para El Cartón Corrugado.” *Revista Oficial Asociación de Corrugadores Del Caribe, Centro y Sur América*, 54–57.
- Meilgaard, Morten C., Gail Vance Civille, and Thomas B. Carr. 2006. *Sensory*

Evaluation Techniques. 4th ed. Taylor & Francis.

Morris, Barry A. 2017. *The Science and Technology of Flexible Packaging*. Elsevier.

Sawyer, L. C.; Grubb, D. T. 1996. *Polymer Microscopy*, Chapman & Hall: London.