

PELÍCULAS DE GLUTEN DE TRIGO MODIFICADAS CON CELULOSA MICROFIBRILADA OBTENIDA A PARTIR DE CASCARILLAS DE AVENA

de Titto, G.A.*; Lamensa, M.; Eisenberg, P.

INTI-Plásticos

* guido@inti.gov.ar

OBJETIVO

Obtener por medio de una combinación de tratamientos químicos y mecánicos, celulosa microfibrilada (CMF) a partir de cascarillas de avena, residuo usado habitualmente como combustible económico. Determinar su influencia como refuerzo mecánico, así como en la sensibilidad a la humedad, solubilidad en agua y permeabilidad al vapor de agua de películas formuladas a partir de gluten de trigo (GT).

DESCRIPCIÓN

Aislado de Celulosa a partir de Cascarilla de Avena. La cascarilla de avena fue tratada químicamente con el fin de extraer los componentes no celulósicos, principalmente hemicelulosas y ligninas. Para ello, se le realizaron consecutivamente: desgrasado con solventes (tolueno – etanol 2:1), tratamiento alcalino (hidróxido de sodio al 5% a 50°C), tratamiento oxidante (agua oxigenada al 2%, pH 11, 50°C) y tratamiento ácido (ácido acético – ácido nítrico 10:1) según el protocolo planteado por Liu y Sun (2010) con modificaciones.

Obtención de Celulosa Microfibrilada (CMF). Se procesaron en un homogenizador de alta presión (Avestin EmulsiFlex C50) (1200 bar) suspensiones de α -celulosa (Sigma-Aldrich C8002) y de celulosa aislada a partir de avena.

Obtención de Películas de Gluten de trigo. La solución filmogénica para la obtención de películas reforzadas fue preparada según el procedimiento planteado por Irissin-Mangata *et al* (2001) con algunas modificaciones (gluten de trigo: 12 % m/m; sulfito de sodio: 0,3g /100 g de gluten; glicerol: 20g/100g de gluten como plastificante; etanol – agua: 55/45 como solvente; pH 11). A partir de dicha solución filmogénica se prepararon películas compuestas con 1,5 % de refuerzo, usando para ello avena sin tratamiento químico (Av), celulosa aislada a partir de avena (CelAv), celulosa microfibrilada a partir de avena (CMFAv), α -celulosa comercial (aCel) y α -celulosa microfibrilada (aCMF). Las películas fueron obtenidas por cast, sobre placas de poliestireno. Las películas se almacenaron a 23°C y 53 % HR.

Evaluación de propiedades mecánicas. Se realizó el ensayo de tracción (velocidad 50 mm/min), empleando una máquina de ensayos universales INSTRON 5569A.

Determinación de permeabilidad al vapor de agua (PVA) Se realizaron las determinaciones según los lineamientos de la norma ASTM E96-95.

Determinación de Solubilidad. Se determinó a partir de la diferencia de peso observada, luego de 24 horas de inmersión de probetas de las películas compuestas.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Se analizaron las etapas del aislado de celulosa empleando un microscopio (SEM) Phillips 505.

Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Se utilizó un microscopio UltraObjective (Surface Imaging Systems GmbH), en modo no contacto (tapping) con puntas de silicio recubiertas con Pt/Ir. Las suspensiones acuosas de aCMF y CMFAv se depositaron sobre una hoja de mica y se secaron a 60°C

RESULTADOS

Aislado de Celulosa a partir de Cascarilla de Avena. Luego de cada etapa del tratamiento químico se analizó el producto por FTIR y SEM para evaluar los cambios en composición química y morfología. A medida que se avanza con las etapas de tratamiento químico se observa una disminución en las bandas de absorción asociadas a compuestos no celulósicos, hemicelulosa y lignina. Esta disminución de componentes no celulósicos se observa en las micrografías SEM (Figura 1) representado por un aumento en la rugosidad y en el grado de separación de las microfibras de celulosa.

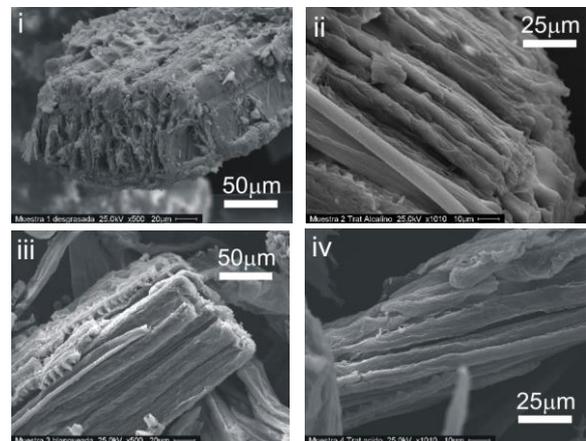


Figura 1. Micrografías SEM de fibras de cascarilla de avena (i) desgrasada, (ii) tratada con NaOH al 5%, (iii) tratada con agua oxigenada a pH11 y (iv) tratada con ácido acético-ácido nítrico 10:1.

Obtención de Celulosa microfibrilada (CMF)

Por medio del estudio de imágenes topográficas (Figura 2) obtenidas por AFM puede establecerse un diámetro de fibra aproximado de 30 nm para CMFAv con relación de aspecto entre el largo y diámetro (L/d) entre 17 y 33. Mientras que para aCMF el diámetro es de aproximadamente 60 nm y L/d mayor que 50. Si bien se desconocen el origen y los métodos de purificación de la α -celulosa comercial, la diferencia en diámetros obtenida parece indicar que los tratamientos químicos realizados sobre la cascarilla de avena han contribuido en mayor medida a la separación de las

microfibras. Probablemente durante el proceso de microfibrilación se haya afectado no únicamente el diámetro efectivo sino el largo de las fibras.

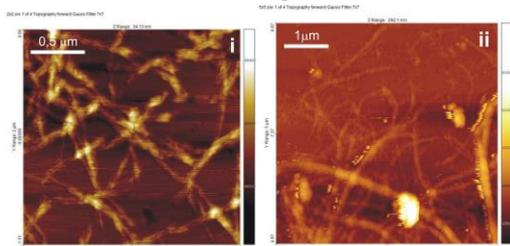


Figura 2. Imágenes obtenidas por AFM de (i) CMFAv y (ii) αCMF

Películas Compuestas de Gluten de trigo

Las propiedades mecánicas de las películas compuestas se presentan en las Figura 4. Se observa que:

- los tratamientos aplicados para aislar la celulosa de la cascarilla de avena mejoraron el performance mecánico de los compuestos
- la reducción de tamaño de la celulosa aislada de cascarilla de avena no mejora la resistencia mecánica, probablemente debido a que la relación de aspecto obtenido luego del proceso de microfibrilación presenta valores menores a los necesarios para que una fase dispersa actúe como refuerzo mecánico.
- en cambio, la reducción del tamaño de la α-celulosa produce una mejora en el performance mecánico posiblemente debido a que se obtenga una relación de aspecto mayor.

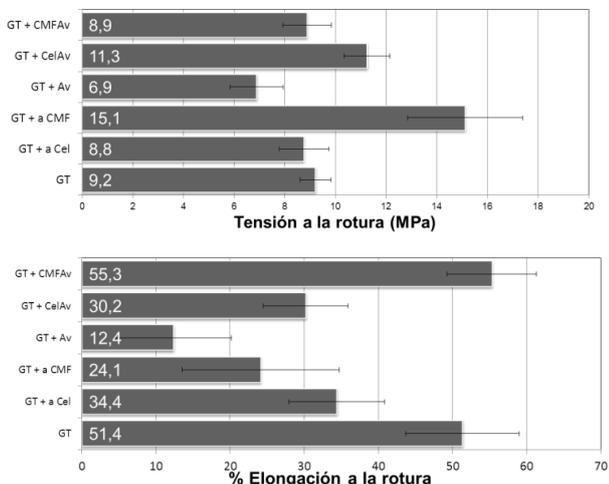


Figura 3. Propiedades mecánicas de películas de gluten de trigo (GT) reforzadas con avena sin tratamiento químico (Av), celulosa aislada a partir de avena (CelAv), celulosa microfibrilada a partir de avena (CMFAv), α-celulosa comercial (aCel) y α-celulosa microfibrilada (aCMF)

Se obtuvo una reducción de la PVA (ver Figura 4) para todos los casos sin variaciones significativas en la solubilidad (ver Figura 5) de las películas. Un tamaño de fibra menor produciría una mayor reducción de la permeabilidad al establecer un camino más tortuoso a las moléculas de vapor de agua, en lo que respecta al fenómeno netamente difusivo a través de las películas.

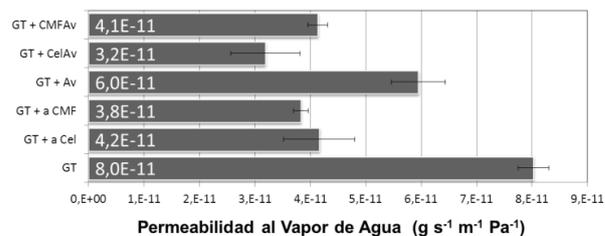


Figura 4. Permeabilidad al vapor de agua de películas de gluten de trigo (GT) reforzadas con avena sin tratamiento químico (Av), celulosa aislada a partir de avena (CelAv), celulosa microfibrilada a partir de avena (CMFAv), α-celulosa comercial (aCel) y α-celulosa microfibrilada (aCMF)

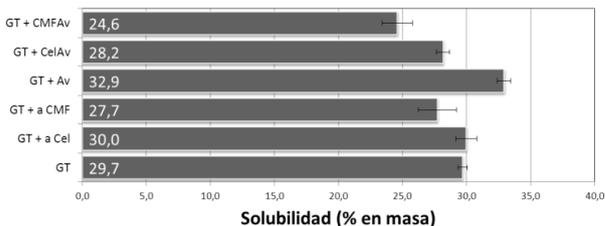


Figura 5. Solubilidad de películas de gluten de trigo (GT) reforzadas con avena sin tratamiento químico (Av), celulosa aislada a partir de avena (CelAv), celulosa microfibrilada a partir de avena (CMFAv), α-celulosa comercial (aCel) y α-celulosa microfibrilada (aCMF)

CONCLUSIONES

Por medio de la combinación de tratamientos químicos y mecánicos fue posible producir celulosa microfibrilada a partir de un recurso de desecho agroindustrial como la cascarilla de avena. El empleo de celulosa microfibrilada como refuerzo en matrices agro proteicas (gluten de trigo) permite mejorar su performance aún en las bajas proporciones empleadas en este trabajo. Las películas compuestas mostraron mejores propiedades mecánicas y menor permeabilidad al vapor de agua que las películas sin modificar.

Los resultados indican que, aun cuando probablemente no se haya obtenido una relación de aspecto óptima para el empleo como refuerzo, se produjeron cambios estructurales en la celulosa que posibilitaron un aumento de la superficie expuesta de las fibras individuales que se tradujeron en una mejora en la interacción celulosa - matriz. Esta mejora sería la responsable de los cambios en las propiedades mecánicas de las películas.

BIBLIOGRAFÍA

Irissin-Mangata, J., Bauduin, G., Boutevin, B., & Gontard, N. (2001). New plasticizers for wheat gluten films. *European Polymer Journal*, 37(8), 1533–1541.

Liu, C.-F., & Sun, R.-C. (2010). Chapter 5 - Cellulose. *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels* (pp. 131–167). Amsterdam: Elsevier.

Sain, M., & Panthapulakkal, S. (2006). Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. *Industrial Crops and Products*, 23(1), 1–8.

Agradecimientos a Molinos Semino S.A. por la provisión generosa del Gluten de Trigo empleado, al Ing Nicolás Apro y Lic Eliseo Sánchez de INTI-Cereales y Oleaginosas por la provisión de la cascarilla de avena y al Dr. Carlos Moina, Dr Gabriel Ybarra y Lic Paulina Lloret de INTI-Procesos Superficiales por la colaboración en la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).