

## **24TCA. Desarrollo de sistemas bicapa ensamblando alcohol polivinílico y nanocompuestos de quitosano**

### **Development of bilayer systems assembling polyvinyl alcohol and chitosan nanocomposites**

Javier Lamarra<sup>1</sup>, Sandra Rivero<sup>1</sup>, Adriana Pinotti<sup>1,2</sup>

1 Centro de Investigación y desarrollo en Criotecnología de alimentos (CIDCA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP-CIC-CONICET),

2 Facultad de Ingeniería (UNLP)

Contacto: jlamarra11@gmail.com

#### **Resumen**

La obtención de nanopartículas de quitosano (Q) funcionalizadas con compuestos activos antioxidantes como el ácido gálico (AG) constituye una alternativa sustentable para la formulación de nanocompuestos de Q. Por otra parte, el alcohol polivinílico (PVA) es un polímero biodegradable, semicristalino ampliamente utilizado en el desarrollo de materiales. Los objetivos del trabajo fueron: i) formular sistemas bicapa ensamblando PVA y nanocompuestos de quitosano mediante un proceso de termocompresión; ii) estudiar las propiedades fisicoquímicas, estructurales, mecánicas y de barrera al vapor de agua (WVP) de los sistemas desarrollados. La inclusión de una capa de PVA mejoró la WVP de los sistemas. Las propiedades mecánicas de estos materiales exhibieron un aumento de los valores de esfuerzo y una disminución de su elongación. Los cambios experimentados por las bandas asociadas a los modos vibracionales de los polímeros confirmaron las modificaciones corroboradas mediante análisis de componentes principales (PCA). La modificación en la cristalinidad del sistema bicapa asociado al cambio en el calor de cristalización, obtenido por MDSC, corroboró la existencia de interacciones desarrolladas a nivel de la interface entre ambas matrices. Las micrografías obtenidas por SEM confirmaron la formación de las bicapas permitiendo identificar la capa de nanocompuestos a base de Q y la capa de PVA.

Palabras clave: alcohol polivinílico, sistemas bicapa, nanocompuestos de quitosano, termocompresión.

#### **Abstrac**

The obtaining of nanoparticles based on chitosan (Q) functionalized with active antioxidant compounds such as gallic acid (AG) constitutes a sustainable alternative for the formulation of Q-nanocomposites. On the other hand, the polyvinyl alcohol (PVA) is a biodegradable and semicrystalline polymer widely used in the development of materials. The aims of the work were: to formulate bilayer systems based on nanocomposite films of chitosan and PVA by means of a thermo-compression process, studying their physicochemical, structural, mechanical, and water barrier properties (WVP). The inclusion of a PVA layer improved the WVP of the systems. The mechanical properties of these materials exhibited an increase in stress values and a decrease in their elongation. The changes experienced by the bands associated with the vibration modes of the polymers confirmed the modifications supported through an analysis of principal components (PCA). The modification in the crystallinity of the bilayer system as a result of the changes in the heat of crystallization, obtained by MDSC, corroborated the existence of interactions at level of the interface between both matrices. The micrographies obtained by SEM confirmed the formation of the bilayers allowing identifying individually the nanocomposite layer based on Q and the PVA layer.

Keyboards: polyvinyl alcohol, bilayer systems, chitosan nanocomposites, thermo-compression.

## 1. Introducción

El quitosano (Q) es un polisacárido biodegradable conformado por unidades monoméricas de 2-acetoamido-2-deoxi-D-glucopiranososa y de 2-amino-2-deoxi-D-glucopiranososa unidas a través de enlaces  $\beta$ [1-4] (Ahmed e Ikram, 2016). La presencia de grupos amino en su estructura permite la síntesis de nanopartículas a través del método de gelificación ionotrópica (Calvo *et al.*, 1997). La funcionalización de las nanopartículas con compuestos activos antioxidantes como el ácido gálico (AG) (ácido 3,4,5 trihidroxibenzoico) constituye una alternativa sustentable en el desarrollo de nanocompuestos de Q. El AG puede ser extraído de la nuez moscada, hojas de té, corteza de robles entre otras plantas (Alkan *et al.*, 2011).

El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero semicristalino, hidrofílico con excelentes propiedades mecánicas (Chen *et al.*, 2008), las cuales se deben mayormente a la presencia de grupos OH en su estructura que permiten establecer interacciones de tipo puente de hidrógeno (Abdelrazek *et al.*, 2010). A pesar de su naturaleza sintética, este polímero presenta una alta tasa de biodegradabilidad (Chiellini *et al.*, 2003).

Las películas compuestas y los recubrimientos pueden ser combinados para utilizar las bondades de cada componente del mismo (Rivero *et al.* 2009). Pereda *et al.* (2011) ensamblaron una matriz de quitosano con gelatina para producir sistemas bicapa mejorando la solubilidad y la permeabilidad al vapor de agua sin alterar las propiedades ópticas de las mismas. Bonilla *et al.* (2014) aprovecharon las interacciones entre el quitosano y el alcohol polivinílico para obtener matrices compuestas evidenciando cambios estructurales en las matrices desarrolladas.

A pesar de la compatibilidad entre las dos matrices poliméricas (Q y PVA), no existen trabajos sobre sistemas bicapa ensamblando nanocompuestos de quitosano y alcohol polivinílico mediante la técnica de termocompresión. En este contexto, los objetivos del trabajo fueron: formular sistemas bicapa a base de películas nanocompuestas de quitosano y PVA a través de la utilización de un proceso de termocompresión, estudiando sus propiedades fisicoquímicas, estructurales, mecánicas y de barrera al vapor de agua.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1 Obtención de películas nanocompuestas

El quitosano (Q), proveniente de caparzones de cangrejo, con un grado de desacetilación de 85% y un PM de  $4,8 \times 10^4$  Da, fue adquirido a Polymar Ciência e Nutrição (Fortaleza, Brasil). El tripolifosfato sódico (TPP) y el ácido acético fueron suministrados por Anedra (Buenos Aires, Argentina). El ácido gálico (AG) fue proporcionado

por Sigma-Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO, USA) y el alcohol polivinílico (ELVANOL T25) con un grado de hidrólisis del 86-89 % por DuPont.

Las nanopartículas fueron obtenidas por el método de gelificación ionotrópica propuesto por Calvo *et al.* (1998). El Q con una concentración de 0,75% (p/v) fue solubilizado en ácido acético al 0,75% (v/v) bajo agitación continua a 20°C. Posteriormente, se incorporaron 50 mg de AG/g de Q a la solución de quitosano formulada. La solución de tripolifosfato sódico (TPP), utilizada como agente entrecruzante fue preparada al 2% (p/v).

El TPP fue adicionado gota a gota, bajo agitación constante, a la solución de Q funcionalizada con AG hasta lograr una relación Q:TPP 5 o 3. La suspensión obtenida fue homogeneizada por 10 min a 13.500 rpm por medio de un Ultraturrax T-25 Janke & Kunkel (IKA-Labortechnik, Alemania).

La nomenclatura utilizada para las suspensiones de nanopartículas de quitosano con relaciones Q:TPP 5 y 3, será  $N_A$  y  $N_B$  respectivamente.

Simultáneamente, una solución de 1,5 % (p/v) de quitosano fue preparada por solubilización en ácido acético al 1,5% (v/v). Las soluciones filmogénicas nanocompuestas se obtuvieron agregando cantidades equivalentes de solución de quitosano y suspensión de nanopartículas ( $N_A$  o  $N_B$ ). Las películas nanocompuestas se prepararon por moldeo de las soluciones filmogénicas y secado en estufa a 37°C. La nomenclatura de las matrices nanocompuestas será  $QN_A$  y  $QN_B$ .

### 2.2 Solución de PVA

El PVA se preparó con una concentración de 10% (p/v) por solubilización en agua a una temperatura de 90°C.

### 2.3 Ensamblado de sistemas bicapa

Los sistemas bicapa fueron formados mediante un método de compresión descrito por Valencia-Sullca *et al.* (2017) con modificaciones. Películas funcionalizadas de quitosano previamente formadas, conjuntamente con la solución de PVA se colocaron en láminas de teflón y se sometieron a una presión de 4000 Psi y a una temperatura de 77°C durante 10 min. La nomenclatura de las bicapas será  $QN_A$ -PVA y  $QN_B$ -PVA.

Como control se generaron matrices de PVA al 10% (p/v) que fueron sometidas al mismo proceso de termocompresión (muestra  $PVA_T$ ). Asimismo, las películas nanocompuestas a base de Q fueron termocomprimidas sin el agregado de PVA (muestras  $QN_{AT}$  y  $QN_{BT}$ ).

### 2.4 Propiedades físicas de las películas y WVP

La permeabilidad al vapor de agua se determinó según una modificación del método ASTM E96 (Rivero *et al.*, 2009), a través del uso de una celda de permeabilidad de construcción casera la cual fue mantenida a 20°C como fue descrito en trabajos previos (Rivero *et al.*, 2009). Una vez alcanzado el estado estacionario, las celdas fueron pesadas a lo largo de 9 h.

El contenido de humedad de las películas fue cuantificado midiendo la pérdida de peso, mediante secado en estufa a 105°C hasta llegar a peso constante; los resultados fueron expresados en gramos de agua por 100 g de muestra. Las muestras fueron analizadas por triplicado.

La capacidad de hinchamiento de las películas fue determinada por inmersión de piezas previamente pesadas en 100 ml de agua destilada durante 60 min. Posteriormente, las muestras fueron recuperadas y secadas para remover el exceso de agua superficial y pesadas nuevamente. Las muestras fueron analizadas al menos por triplicado.

## 2.5 Análisis térmico

El análisis térmico de los nanocompuestos de Q y los sistemas bicapa fueron evaluadas utilizando un calorímetro diferencial de barrido modulado (MDSC) modelo Q100 (TA Instruments, New Castle, Delaware, USA), con un accesorio enfriador bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> (20 mlmin<sup>-1</sup>). Los análisis de MDSC se realizaron a 10°C min<sup>-1</sup> desde -100 a 250°C. Luego la muestra se enfrió hasta -100°C y se registró una segunda corrida. Las muestras fueron analizadas entre -50°C y 200°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup> con un periodo de modulación de 60 s y una amplitud de temperatura de 0,5°C. Una vez completado el primer barrido, la muestra se enfrió hasta -50°C y se registró el segundo barrido. Todos los resultados informados corresponden a la media de dos replicados. Se determinó el flujo de calor total (W g<sup>-1</sup>) así como las componentes reversible e irreversible. Los datos obtenidos de los termogramas fueron: T<sub>p</sub>, temperatura de pico (°C), T<sub>c</sub>, temperatura de cristalización (°C), ΔH, entalpía (Jg<sup>-1</sup>) y T<sub>g</sub>, temperatura de transición vítrea (°C) a través del programa Universal Analysis V1.7F (TA Instruments, New Castle, USA).

## 2.6 FTIR-ATR

El estudio de la contribución de cada componente a las interacciones se llevó a cabo mediante medidas de FTIR-ATR. Los espectros fueron registrados con un equipo Nicolet iS10 Thermo Scientific (Madison, USA) por la acumulación de 32 barridos a 4 cm<sup>-1</sup> de resolución en el rango comprendido entre 400-4000 cm<sup>-1</sup>. Las muestras fueron colocadas sobre un cristal de diamante de ATR (Smart iTX accessory). Los datos fueron analizados usando el

software Omnic 8 (Thermo Scientific, Madison, USA).

## 2.7 Propiedades mecánicas

El esfuerzo máximo a la tracción (MPa) y la elongación porcentual (%) se determinaron a través del uso de un texturómetro TA.XT2i—Stable Micro Systems (Inglaterra) mediante ensayos realizados con un sistema de pinzas de tensión A/TG según la norma ASTM D882-91 (1996). Para los ensayos se utilizaron películas de 6 cm de longitud y 0,7 cm de ancho. Las curvas de fuerza (N) en función de la deformación (mm) fueron registradas por el software Texture Expert Exceed instalado en una PC conectada al equipo.

Los valores informados corresponden a la media aritmética de al menos 8 determinaciones individuales.

## 2.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La evaluación de la morfología de las películas fue realizada a través de un microscopio electrónico de barrido FEI modelo Quanta 200 (The Netherlands). Previo al análisis de las muestras sometidas a bajo vacío, las mismas fueron criogénicamente congeladas en nitrógeno líquido, fracturadas y montadas en tacos de bronce a través de una cinta doble faz de carbón.

## 2.9 Análisis estadístico

Para realizar el análisis estadístico se utilizó el programa Systat versión 10.0 (SYSTAT, Inc., Evanston, IL, USA). Se utilizaron análisis de varianza (ANOVA), regresiones lineales y test LSD de Fisher. El nivel de significancia usado fue de 0,05.

Para evaluar las diferencias entre las muestras conteniendo diferentes proporciones de nanopartículas se realizó un análisis de componentes principales (PCA) mediante el uso del programa The Unscrambler® (version 8, CAMO, Noruega)

# 3. Resultados y discusión

## 3.1 Propiedades físicas

De acuerdo a los datos obtenidos para las películas nanocompuestas no se observaron diferencias significativas (p>0,05) en los valores de WVP (Tabla 1). Sin embargo este parámetro sufrió una reducción significativa con la formación de los sistemas bicapa. Este hecho también fue observado por Rivero *et al.* (2009) para bicapas de quitosano y gelatina indicando que la disminución de la WVP es un indicio de interacciones existentes entre las películas que conforman el sistema. Asimismo, Pereda *et al.* (2011) informaron la reducción en la

permeabilidad al vapor de agua de bicapas formadas por quitosano y gelatina indicando que la capa menos permeable controla el fenómeno de difusión. En el presente trabajo, la permeabilidad de los sistemas bicapa se asemejó al valor obtenido para películas de PVA (Villaruel *et al.*, 2015), las cuales presentaron el valor de permeabilidad más bajo del sistema debido a su mayor cristalinidad en relación a los nanocompuestos (Lamarra *et al.*, 2016).

Este efecto de disminución en WVP podría atribuirse también a la generación de interacciones a nivel de la interface, que restringen la transferencia de masa en la bicapa con gran resistencia al pasaje de gases (Valencia-Sulca *et al.*, 2017).

Como puede observarse en la Tabla 1, los sistemas bicapa exhibieron bajos valores de humedad debido a la presencia de la capa de PVA. En este sentido Villaruel *et al.* (2015) informaron una disminución en el contenido de humedad por la inclusión de PVA en películas compuestas a base de carboximetilcelulosa

El hinchamiento de los sistemas QN<sub>A</sub>-PVA y QN<sub>B</sub>-PVA experimentó un descenso con respecto a las películas nanocompuestas indicando que las interacciones establecidas entre las películas que conforman el sistema permiten generar matrices con baja susceptibilidad a la incorporación de moléculas de agua.

**Tabla 1: Propiedades físicas del nanocompuestos de Q y los sistemas bicapa**

Muestra	Humedad (%)	Hinchamiento (%)	WVP x10 <sup>11</sup> (g/Pa.m.s)
QN <sub>A</sub>	28,1 <sup>a,*</sup> ±0,4	278 <sup>a</sup> ±105	11,0 <sup>a</sup> ±0,2
QN <sub>B</sub>	27,7 <sup>a</sup> ±2,3	399 <sup>a</sup> ±123	8,4 <sup>a</sup> ±0,02
QN <sub>A</sub> -PVA	19,4 <sup>b</sup> ±0,6	17,4 <sup>b</sup> ±4,7	1,5 <sup>b</sup> ±0,03
QN <sub>B</sub> -PVA	19,2 <sup>b</sup> ±0,8	12,2 <sup>b</sup> ±4,4	0,81 <sup>b</sup> ±0,004

\*Diferentes subíndices en una misma columna indican diferencias significativas entre las muestras (p<0,05)

### 3.2 FTIR- ATR

En la Figura 1 se presentan los espectros FTIR-ATR de las películas individuales y las bicapas.

Como es bien conocido, el PVA presenta una banda en la región 3500 y 3000 cm<sup>-1</sup> característica del estiramiento de los grupos OH del polímero (Villaruel *et al.*, 2015, Bonilla *et al.*, 2014, Naduparambath 2017). Las bandas de absorción a 2942 y 2900 cm<sup>-1</sup> se asignan a las vibraciones de tensión C-H de la cadena alifática (Bonilla *et al.*, 2014) mientras que el pico agudo a 1750 cm<sup>-1</sup>

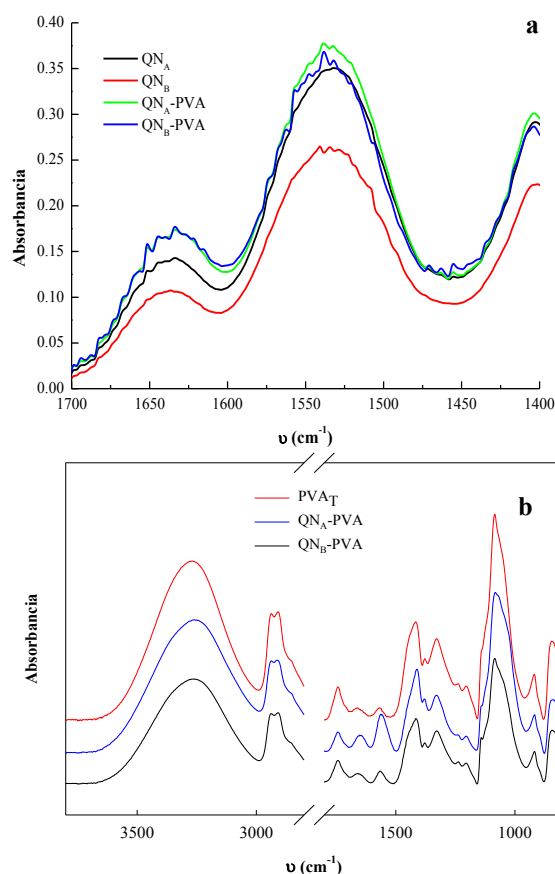
corresponde al estiramiento del C=O del grupo acetato (Zhang *et al.*, 2013).

El quitosano presentó las bandas características localizadas a 1637 cm<sup>-1</sup> (estiramiento del grupo C=O, en la amida, vibración amida I), 1538 cm<sup>-1</sup> (bending del grupo -NH<sub>2</sub> en la amida no acetilada 2-amino glucopiranos, vibración amida II) y 1377 cm<sup>-1</sup> (estiramiento del grupo C-O pertenecientes a los alcoholes primarios). Los picos de absorción a 1150 cm<sup>-1</sup> (estiramiento antisimétrico de las uniones glucosídicas C-O-C entre las unidades monoméricas) y a 1018 cm<sup>-1</sup> (vibraciones del esqueleto carbonado que implican el estiramiento C-O) son característicos de la estructura de los sacáridos que forman parte del quitosano (Lamarra *et al.*, 2016) (Figura 1a).

El espectro resultante de los sistemas bicapa mostró un corrimiento de la banda localizada a 3400 cm<sup>-1</sup> hacia menores números de onda, lo cual podría atribuirse a interacciones existentes entre los grupos -OH del PVA y los grupos amino del Q (Bonilla *et al.*, 2014).

Asimismo se observó una disminución de la intensidad de la señal de esta banda y de los picos ubicados a 1653 cm<sup>-1</sup> y a 1562 cm<sup>-1</sup>, atribuidas al estiramiento C=C del PVA (Figura 1b).

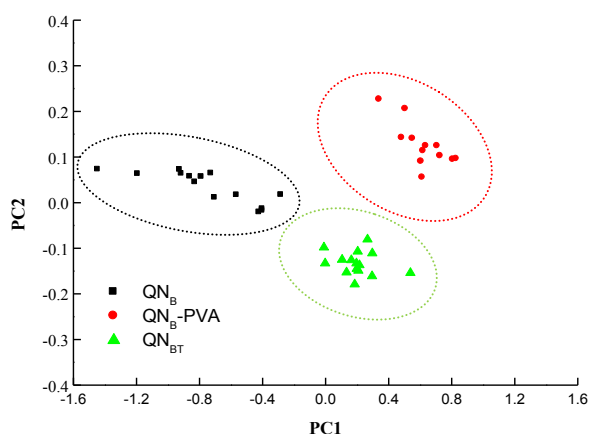
Analizando la capa correspondiente al nanocompuesto de Q se observó una modificación en las bandas asociadas a la amida I y II, reafirmando/corroblando la existencia de interacciones entre los grupos amino del quitosano y los -OH del PVA.



**Figura 1. Espectro FTIR-ATR de: (a) nanocompuestos y sistemas bicapa, región espectral 1400- 1700 cm<sup>-1</sup>; (b) control de PVA y bicapas, región 3600-800 cm<sup>-1</sup>.**

Con el objetivo de establecer diferencias entre las muestras, se introdujeron en el análisis los espectros de los nanocompuestos sometidos al proceso de termocompresión sin la presencia de una capa de PVA.

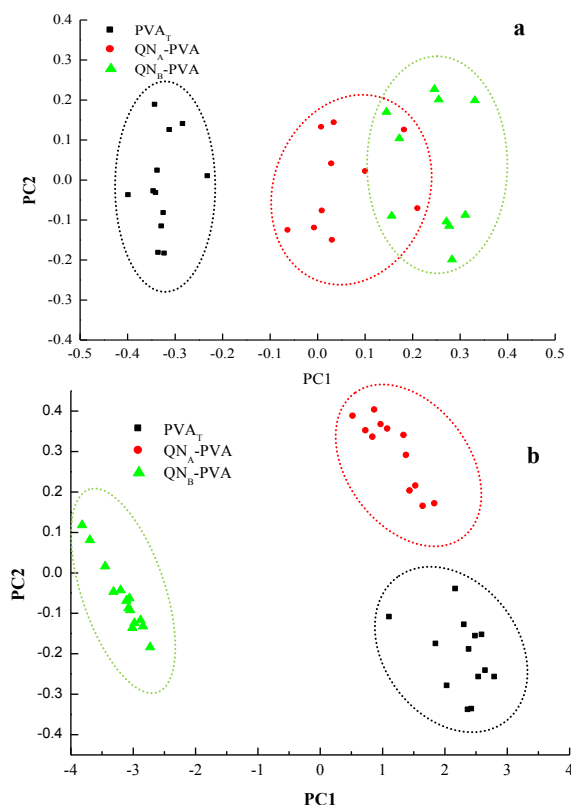
El análisis de PCA de todas las muestras permitió inferir que la varianza fue explicada mayormente por 2 PCs para todas las regiones estudiadas. En el caso del análisis de la región comprendida entre 1400 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ , se produjo la separación en distintos *clusters*, indicando la existencia de diferencias significativas entre las muestras en la región de estudio (Figura 2). Como puede verse en la Figura 2 la muestra sometida a calentamiento también evidenció diferencias con respecto a la película nanocompuesta sin tratamiento, tal como fue explicado por Ritthidej *et al.* (2002) quienes afirmaron que al aumentar la temperatura de curado se generan enlaces amida. Martínez Urreaga y de la Orden (2006) encontraron que el calentamiento puede provocar la desaparición de los grupos amino modificando la señal de FTIR característica de estos grupos.



**Figura 2. Grafico biplot de las muestras QNB, QNB-PVA y QNB-T. Región espectral 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$**

El gráfico biplot de PCA de las muestras analizadas sobre la cara de deposición del PVA correspondiente a la región espectral ubicada entre 1400 y 1700  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 3a) mostró la separación de los sistemas bicapa con respecto al control de PVA ( $\text{PVA}_T$ ), confirmando la reducción en la intensidad del pico perteneciente al enlace C=C.

Entre los sistemas bicapa  $\text{QN}_A$ -PVA y  $\text{QN}_B$ -PVA no se observaron diferencias significativas. Asimismo se analizó la región de la banda perteneciente a los grupos -OH del PVA (Figura 3b) evidenciando nuevamente una separación entre las distintas muestras lo que indicaría la interacción antes mencionada entre los grupos amino del Q y los -OH del PVA.



**Figura 3. Grafico biplot de sistemas bicapa y de  $\text{PVA}_T$ , región espectral: a) 1400-1800  $\text{cm}^{-1}$  y b) 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ .**

### 3.3 Análisis térmico

A través de las curvas obtenidas mediante MDSC se analizó la temperatura del pico de cristalización del PVA (Figura 4), observándose un corrimiento a valores más bajos y una disminución en el valor de entalpía asociada cuando el sistema bicapa se sometió al proceso de termocompresión. Esta disminución fue atribuida por Kumar *et al.* (2010) a una buena compatibilidad entre ambos polímeros. Según Villaruel *et al.* (2015) un cambio en la estructura cristalina puede deberse a interacciones polímero-polímero en la fase amorfa, creando así un desorden de los cristales con la consecuente disminución en la entalpía de cambio de fase.

Otra manera de poner en evidencia la miscibilidad de materiales de tipo polimérico es a través de la variación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Como puede observarse en la Figura 5, el PVA exhibió una  $T_g$  alrededor de 79°C, valor similar a lo informado por Naduparambath *et al.* (2017). Estos autores afirman que la  $T_g$  de este material puede variar entre 58 y 85°C dependiendo de diversos factores tales como grado de hidrólisis, grado de polimerización, entre otros.

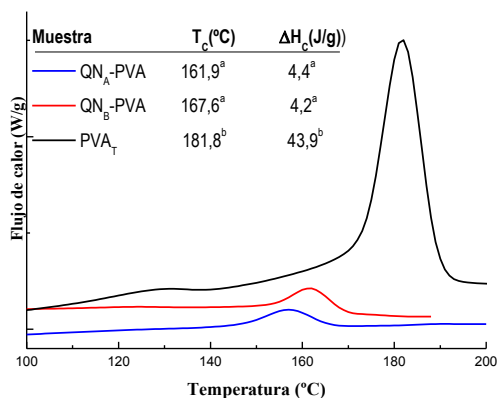


Figura 4: Termogramas de los sistemas bicapa y de la película de PVA<sub>T</sub> en la región de la cristalización del PVA.

Las películas nanocompuestas presentaron dos transiciones asociadas a las  $T_g$ s alrededor de 45 y de 90°C.

Los sistemas bicapa exhibieron tres valores de  $T_g$ , lo que indicaría la preservación de la identidad microestructural de cada uno de los componentes ensamblados. Sin embargo, se observaron modificaciones en los valores de la  $T_g$  asociada al PVA debido a la existencia de interacciones entre ambos polímeros (Figura 5).

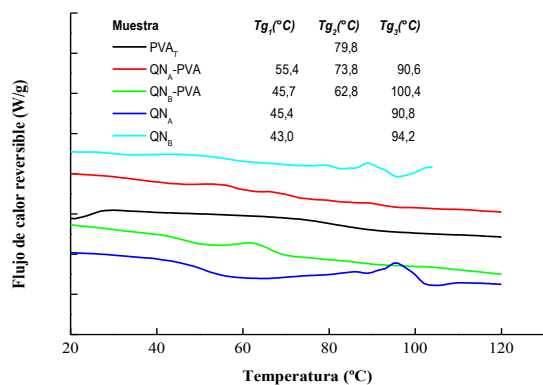


Figura 5. Termogramas de las muestras analizadas obtenidos por MDSC.

Resultados similares fueron encontrados por Kubo *et al.* (2003), observando la aparición de dos valores de  $T_g$  en matrices de PVA compatibilizadas con lignina.

### 3.4 Propiedades mecánicas

Se observó que la formación de los sistemas bicapa generó matrices que mostraron valores de esfuerzo mayores con respecto a las películas nanocompuestas (Figura 6a). Esto podría deberse a

la interacción existente entre los grupos amino y OH disponibles del Q, y los grupos -OH del PVA, resultados previamente corroborados por FTIR, (Bonilla *et al.*, 2014, Bahrami *et al.*, 2003; Rivero *et al.*, 2009).

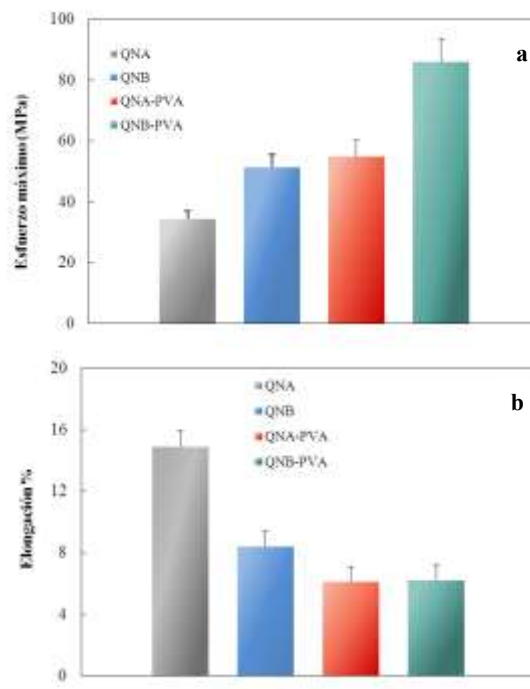


Figura 6. Propiedades mecánicas de películas nanocompuestas y de sistemas bicapa; a) esfuerzo a la ruptura, b) elongación porcentual.

Khan *et al.* (2016) explicaron la existencia de este tipo de interacciones en bicapas de gelatina y PVA, remarcando que la interacción entre los grupos amino y los grupos -OH del PVA se debe a que el H de este último actúa como aceptor de electrones, en tanto que los grupos amino actúan como donadores induciendo una interacción de tipo dipolo-dipolo, aumentando así la interacción molecular.

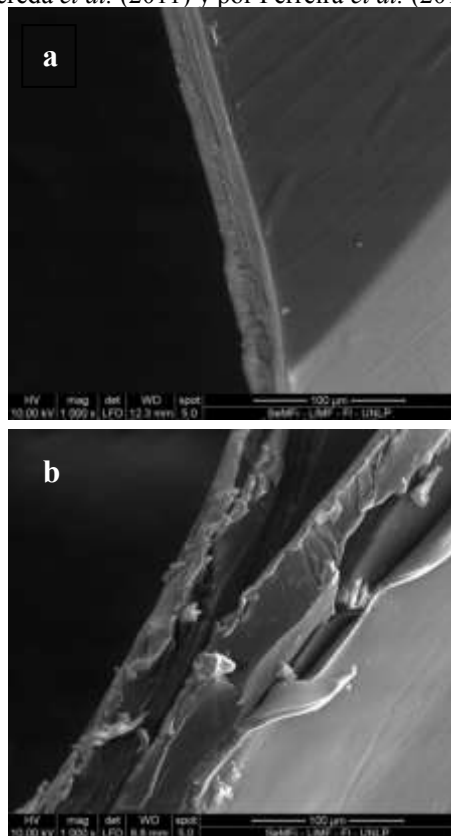
Los valores de elongación de los sistemas bicapa fueron más bajos que los obtenidos para los nanocompuestos (Figura 6b). Similares resultados fueron encontrados por Valencia-Sulca *et al.* (2017) para bicapas de almidón termoplástico y quitosano obtenidas por termocompresión. Los autores atribuyeron la menor elongación a las interacciones establecidas en la interface entre los polímeros.

### Análisis microestructural

En las micrografías obtenidas mediante SEM se evidenció la formación de bicapas pudiéndose discernir dos regiones definidas, una más compacta característica de las películas nanocompuestas de quitosano (Lamarra *et al.*, 2016) y otra correspondiente a la capa de PVA.

Por otro lado es destacable la existencia física de las dos regiones de los sistemas bicapa, confirmando

las interacciones previamente demostradas mediante otras técnicas. Este hecho es similar a lo encontrado por Pereda *et al.* (2011) y por Ferreira *et al.* (2016).



**Figura 7: Micrografías obtenidas por SEM de las bicapas a) QN<sub>A</sub>-PVA y b) QN<sub>B</sub>-PVA**

#### 4. Conclusiones

Los sistemas bicapa formados mostraron mejoras en las propiedades de barrera al vapor de agua debido a la presencia de la capa de PVA. Las propiedades mecánicas de estos materiales sufrieron modificaciones traduciéndose en un aumento de los valores de esfuerzo y en una disminución de su elongación. Los cambios experimentados por las bandas asociadas a los modos vibracionales de los polímeros confirmaron estas modificaciones las cuales también se corroboraron a través del análisis de componentes principales. La modificación en la cristalinidad de la matriz del sistema bicapa como resultado del cambio en el calor de cristalización se confirmó mediante MDSC, corroborando la existencia de interacciones establecidas a nivel de la interface entre ambas matrices. Las micrografías obtenidas por SEM ratificaron la formación de las bicapas permitiendo discernir entre las capas funcionalizadas de Q y las de PVA.

#### 5. Referencias

Alkan, D.; Aydemir, L.Y.; Arcan, I., Yavuzdurmaz, H.; Atabay, H.I.; Ceylan, C., Yemenicioglu, A. (2011). *Development of flexible antimicrobial packaging materials against Campylobacter jejuni by incorporation of gallic acid into zein-based films*, Journal of Agricultural and Food Chemistry 59(20), 11003-11010.

Abdelrazek, E.M.; Elashmawi, I.S.; Labeeb, S. (2010). *Chitosan filler effects on the experimental characterization, spectroscopic investigation and thermal studies of PVA/PVP blend films*, Physica B, 405, 2021-2027.

Ahmed S., Ikram S. (2016). *Chitosan based scaffolds and their applications in wound healing*. Achievements in the Life Sciences 10 27–37.

Bonilla, J.; Fortunatti, E.; Atarés, L.; Chiralt, A.; Kenny, J.M. (2014). *Physical, structural and antimicrobial properties of poly vinyl alcohol-chitosan biodegradable films*, Food Hydrocolloids 35, 463-470.

Calvo, P.; Remunan-Lopez, C.; Vila-Jato, J.L.; Alonso, M.J. (1997). *Novel hydrophilic chitosan-polyethylene oxide nanoparticles as protein carriers*, Journal of Applied Polymer Science 63(1), 125-132.

Chen, C. H.; Wang, F. Y.; Mao, C. F.; Liao, W. T.; Hsieh, C. D. (2008). *Studies of chitosan: II. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol)/gelatin ternary blend films*, International Journal of Biological Macromolecules 43, 37-42.

Chiellini E.; Corti A.; D'antone S.; Solaro R. (2003). *Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials*, Progress in Polymer Science 28 963–1014.

Ferreira A.R.V., Torres C.A.V., Freitas F., Sevrin C., Grandfils C., Reis M.A.M., Alves V.D., Coelho S.M. (2016). *Development and characterization of bilayer films of FucoPol and chitosan*. Carbohydrate Polymers 147 8–15.

Lamarra, J.; Gianuzzi, L.; Rivero, S.; Pinotti, A. (2017) *Assembly of chitosan support matrix with gallic acid-functionalized nanoparticles*, Materials Science and Engineering C 79, 848–859.

Khan, M.I.H.; Islam, J.M.M.; Kabir, W.; Rahman, H.; Mizan, M.; Rahman, M.F.; Amin, J.; Khan, M. A. (2016). *Development of hydrocolloid bi-layer dressing with bio-adhesive and non-adhesive properties*, Materials Science and Engineering C 69, 609–615.

Kubo S. y Kadla J.F. (2003). *The Formation of Strong Intermolecular Interactions in Immiscible Blends of Poly(vinyl alcohol) (PVA) and Lignin*. *Biomacromolecules*, 4, 561-567

Kumar, H.M P. ; Prabhakar, M.N.; Prasad, C.V.; Rao, K.M., Reddy, T V.A.; Rao, K. C.; et al. (2010). *Compatibility studies of chitosan/PVA blend in 2% aqueous acetic acid solution at 30°C*, *Carbohydrate Polymers* 82, 251-255.

Martinez Urreaga, J.; de la Orden, M.U. (2006). *Modification of cellulose with aminocompounds: A fluorescence study*, *Carbohydrate Polymers*, 69, 14-19.

Naduparambath, S.; Sreejith, M.P.; Jinita, T.V.; Shaniba, V.; Aparna, K.B.; Purushothaman, E. (2017). *Development of green composites of poly(vinyl alcohol) reinforced with microcrystalline cellulose derived from sago seed shells*, *Polymer Composites*, 2-7.

Pereda, M.; Ponce, A.G.; Marcovic, N.E., Ruseckaite, R.A.; Martucci, J.F. (2011). *Chitosan-gelatin composites and bi-layer films with potential antimicrobial activity*. *Food Hydrocolloids* 25, 1372-1381.

Ritthidej, G.C.; Phaechamud, T.; Koizumi, T. (2002). *Moist heat treatment on physicochemical change of chitosan salt films*, *International Journal of Pharmaceutics*, 232, 11-22.

Villarruel S.; Giannuzzi L.; Rivero S.; Pinotti A. (2015). *Changes induced by UV radiation in the presence of sodium benzoate in films formulated with polyvinyl alcohol and carboxymethyl cellulose*, *Materials Science and Engineering C* 56, 545–554.

Valencia-Sulca, C.; Vargas, M.; Atarés, L.; Chiralt, A. (2018). *Thermoplastic cassava starch-chitosan bilayer films containing essential oils*, *Food Hydrocolloids* 75 107-115.

Zhang, L.; Zhang, E.; Lu, J.; Liang, H. (2013). *Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol blend film as a potential coating material*, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52, 163–167.