

Polimero naturalen (Kitosanoa, Esne-Gazuraren Proteina Isolatua) eta polimero sintetikoen (PCL) nahasteaz lortutako film biodegradagarrien hesi-ezaugarriak eta portaera mekanikoa

Idoia Olabarrieta, Iban Ispizua eta Jose Ramon Sarasua

Euskal Herriko Unibertsitatea
Meatze eta Metalurgi Ingeniaritza eta Materialen Zientziaren Saila
Ingeniaritza Goi Eskola.
48013 Bilbo
email: iipsaoij@bi.ehu.es

Laburpena: Ingurumenak sortzen duen kezkaren eraginez polimero natural biodegradagarriek piztu duten interesa handitu egin da azken urteotan. Esate baterako, naturako lehengaietatik abiatuta ezaugarri egokiak dituzten materialak lortuko balira, litekeena da elikagaiak aurkezteko ohikoak diren ontzi/bilduki plastikoen sektorea iraultzea. Egun ontzi eta enbalaje gehienak plastiko arrunt ez-biodegradagarriak diren lehengaiz ekoizten badira ere, epe ertainera, zabor-eragile handia den industri esparru honetan, litekeena da lehengaiak ordezkatu eta polimero biodegradagarriko erabili eta botatzeko ontziak eta bildukiak ekoiztea. Ildo honetan egiten diren ikerketa-ahalegin sendoen artean interes berezia hartzen dute baliabide berriztagarrietatik eratorritako polimero naturalek. Lan honetan horrelako bi polimero natural biodegradagarri aztertuko ditugu: esne-gazuraren proteina isolatua (EGPI) eta kitosanoa. Polimero hauek interesgarriak dira film meheetan konformatzeko ezaugarri egokiak izan ditzaketelako eta gasen eta likidoen iragazpenaren aurkako hesi egokia izan daitezkeelako. Hauez gain beste onura berezia aurkezten dute: jaki-prozesuetako industri hondakinetatik lor daitezke eta, hala, balizko lehengai modura oso merkeak dira. Bestela, ontzi/bilduki erabilpenetarako arazoak ere badaude, batez ere haien izaera hidrofilikoa dela kausa ura xurgatzen dutelako. Ikerketa honetan polimero naturalez eratutako filmen ur-iragazpena murriztu nahi izan da eta horretarako poly(ϵ -kaprolaktona)(PCL) polimero biodegradagarri hidrofoboarekin nahasteak prestatu dira bai Kitosanoarekin eta baita EGPI-rekin ere. Hala, Kitosano/PCL eta EGPI/PCL filmen hesi-ezaugarriak eta propietate mekanikoak aztertzen dira, baita polimero natural horien eta PCL-ren arteko bateragarritasun maila ere, jakiak biltzeko orduan polimero naturalek eskaintzen dituzten aukerak zabaltzeko asmoz.

SARRERA

Plastikozko ontzi eta bildukiek oro har oso egokiro babes dezakete bere barnean biltzen duten produktua baina beraien iraunkortasuna gehiegizkoa da (degradagaitzak dira); beren pisu/bolumen ratioaren balio txikia eta ekoizpenen etengabeko gorakada dela eta plastikozko ekoizkinak egun ingurumenari mehatxu egiten dioten arazo gisa agertzen zaizkigu. Uzten duten hondakinen bolumen handia da plastiko hauen desabantailarik handiena. Izan ere, zabortegiak edukiera mugatua da; horretaz gain, plastikoen errausketak kutsadura sortzen du; bukatzeko, eragozpen handiak gaititu behar dira beren birziklatzean. Hala ere, ingurumena babesteko beharraz oharturik hainbat herrialde gero eta araudi zorrotzagoak ezartzen ari dira.[1].

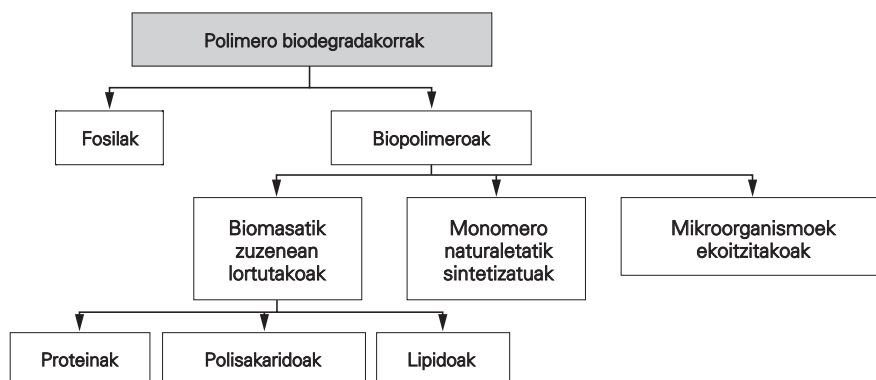
Ontziek eta bildukiek elikagaiak babesteko gaitasuna daukate. Inguru-arekiko kontaktu zuzenak hainbat elikagairen iraupena murriztu dezake: hezetasuna hartu edo usaina galtzen dute, elikagaien usteltzea gerta daiteke oxidazioaren eraginpean gertatzen den zahartzeagatik, mikroorganismoekin kutsa daitezke, etab. [2]. Hala, janarien kalitatea mantentzeko edo hobetzeko ontzi eta enbalaje berriak bilatzen dira, ahal den neurrian hondakinik ahalik eta gutxien uzteko moduak aurkitzeko asmoz. Testuinguru honetan suspertu da lehengai berriztagarriekiko interesa, antzematen delako haietatik eratorritako ekoizkin biodegradagarriek ontzi/bilduki erabilpenetan etorkizun interesgarria izan dezaketela [3-4].

Polimeroak biodegradagarriak direla esaten da baldin eta konpostatze-prozesuetan mikroorganismoen edo/eta entzimen ekintzaz makromolekulak apurtu (degradatu) eta erabat eralda badaitezke produktu naturaletara (karbono dioxidoa, ura, metanoa eta biomasa) [5]. Eremu honetan, plastikohondakinen arazoa ez areagotzeko alternatiba bezala agertzen dira polimero biodegradagarriak. Bereziki biomasa-hornidurak (uztak) eta jaki-industriako hondakinak lehengai alternatibo gisa agertzen dira etorkizunerako, haiekin material biodregadakorrak ekoitz daitezkeelako hainbat eratan: filmak, moldeatutako piezak, zuntzak, etab. Bestetik, material hauek onura bikoitza dakarte, merkeak direlako eta, behin konformatuta, erabili osteko hondakinaren arazoa konponduta geratzen delako, hondakina bera biodegradagarria baita.

Kitosanoa eta Esne-Gazuraren Proteina Isolatua (EGPI) dira lehengai berriztagarrietatik abiatuta ontzi eta bilduki biodegradakorrak ekoizteko prozesu interesgarri honetan ditugun material garrantzitsu bi.

KITOSANOA

Kitosanoa arrain-industriaren soberakina den kitinaren eratorria da. Kitina munduan dagoen bigarren polimerorik ugariena da zelulosaren atzean [6]



1. Irudia. Polimero biodegradagarrien sailkapena.

Karramarroa, izkira, krilla edo txipiroia bezalako ornogabeen kanpoeskeletoan dagoen polisakarido naturala da Kitina. Hala ere, kitosanoa komertzialki erabiltzeko hornipen-aukera bakarrak itsaski oskoldunetatik datoz [7]. Bestetik, kitinaren biodegradazioa oskoletan oso astiro gertatzen denez, krustazeoen prozesatzeagatik pilatzen den oskol-hondakin kantitate handia ere eragozpen bat da jaki-prozesuen industriarentzat [8].

Kitosanoa kitina desazetilatuz lortzen da; hau da, kitinaren molekulo amino-azetil talde baten ordez amino talde bat jartzen da kitosanoa lortzeko. Desazetilazio maila ezberdinetako kitosanoak daude eta haien arabera kitosanoaren ezaugarriak desberdinak dira. Kitosanoaren kristaltasun maila handia da, baita kitina berarena ere, molekulan parte hartzen duten atomo-loturak norabide batean daudelako. Kristaltasun maila honek gas-transmisioa oztopatzeko gaitasuna ematen dio; hala, oxigenoarekiko hesi-ezaugarri egokiak dituzten jaki-ontzi eta bildukietarako film garden eta jasankorrak lor daitezke kitosanoa erabilita. [9].

Hona hemen balizko erabileren ikuspegitik material honek aurkez ditzakeen ezaugarri nagusiak [10]:

- Mikroorganismoekiko ezaugarriak: kitosanoak, baita kitinak ere, bakterio eta birusen aurkako ezaugarriak ditu.
- Karga positibo handia: ezaugarri honek oso eraginkorra egiten du kitosanoa negatiboki kargaturiko metalak, produktu biokimikoak, makromolekulak eta zelulak berari lotu ahal izateko unean.
- Biodegradakortasuna: ontzi eta bildukien ingurumen-eragina gutxitzeko ahalmena.
- Biobateragarritasuna: Izan ere polimero natural hau ez da toxikoa giza organismoarentzat eta, hala, medikuntzako erabilerak ere har ditzake.



2. Irudia. Kitosanoaren lorpen-prozesuaren irudikapena.

Erabileraren ikuspegitik egon daitezkeen eragozpenei dagokienez, alde batetik kontuan hartu behar da erauzketaren zailtasunak oso garestitzen duela prozesua. Izan ere, zelulosa baino askoz ere kantitate txikiagoan ekoizten da kitosanoa horregatik. Bestetik, lehengaiak ezaugarri desberdinak aurkezten ditu arrantza sasoiaren arabera.

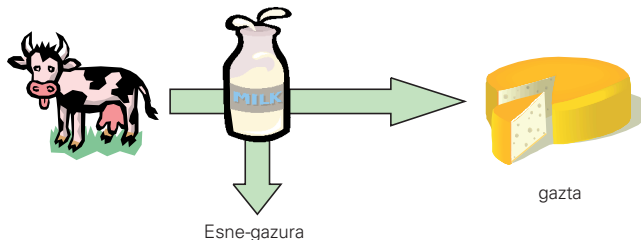
ESNE-GAZURA

Esne-gazura gaztaren ekoizpenaren azpi-ekoizkina da eta kopuru handiak lortzen dira prozesu horretan. Izan ere, urteko ekoizpena gorantz doa etengabe. Ekoizkin hau nahiko erabilia den arren (animali pentsuetan, haurren elikadura-formuletan, kirolarien janarietan, nutrizio klinikoan, etab.), oraindik ere esne-gazura kopuru handiak geratzen dira soberan eta zabor-biltze arazo larriak gertatzen dira.

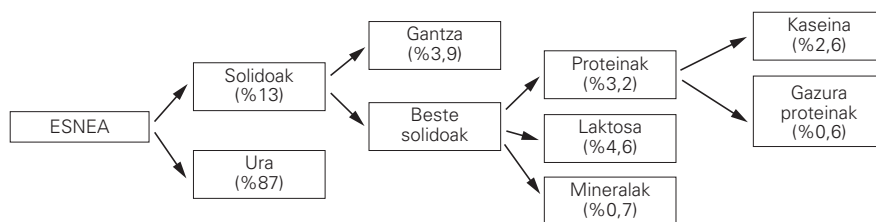
Esne-gazuraren osagai nagusiak esne-gazura proteinak, laktosa, ura eta mineral ezorganikoak dira. Normalean esne-gazura purifikatu egiten da proteina kontzentratzeko. Esne-gazurak bost proteina mota nagusi ditu eta β -laktoglobulina da haien artean ugariena [3]. Azterketa honetan erabilitako gazura-proteina esne-gazuratik %95-raino purifikatutako likidoa da; esne-gazura proteina isolatua (EGPI) deituko diogu. Gazura-proteinen purifikazioa filmen eraketarako ezaugarriak hobetzeko egiten da, baina proteinen kontzentrazioa handitzeak garestitu egiten du prozesua.

Esne-gazuraren proteinak globulu-egitura dauka. Filmek eraketak, ordea, proteinen desnaturalizazioa eskatzen du, egitura globularra ireki eta dauden disulfuro loturak apurtzen baitira disulfuro lotura intermolekular

berriak eratu ahal izateko. EGPIk denbora eta tenperaturaren arabera desnaturalizazio erreakzioak jasaten ditu 73°C-tik gorako tenperaturetan.



Behi-esnearen zatikiak:



3. Irudia. Esne-gazuraren jatorria.

EGPIk film bikainak era ditzake baina horretarako formulazio egokiak prestatu behar dira. Proteinek orokorrean film hauskorak eratzen dituzte eta horregatik, metodo arruntetan plastifikatzaileak eranstean zaizkie. Plastifikatzaileak pisu molekular baxuko likidoak dira eta proteina-kateen arteko elkarrekintzak gutxitzen dituzte; ondorioz, polimero kateen mugikortasuna hobetzen da eta filmak tolesgarriagoak eta erabilgarriagoak dira [12]. Erabil daitezkeen plastifikatzaileak funtzio anitzeko alkoholak dira, polietilen glikola, glizerola eta sorbitola, adibidez [11]. Ikerketa honetan glizerola erabili dugu. Glizerola lurruntze-puntu garaiko plastifikatzailea da, uretan disolbagarria, polarra, ez-lurrunkorra eta proteinekina nahasgarria. Kontu handiz erabili behar da plastifikatzailea zeren eta filmen ezaugarri mekaniko batzuk hobetzen badira ere eragin kaltegarria izan dezake, gasekiko iragazkortasuna handitu daitekeelako. Adibidez, urarekiko iragazkortasunaren handitzea ez litzateke batere egokia janarien kalitatea mantentzeko eta ondorioz plastifikatzaile kantitate ahalik eta txikiena erabili beharra dago [12].

Esne-gazura eta kitosanoa etorkizuneko materialak dira janari bildukien erabileretan, proteina eta polisakaridoko filmak hezetasun txikiko edo ertaineko baldintzatan oxigenoarekiko hesi bikainak direlako, eta ezaugarri mekaniko oso egokiak aurkez ditzaketelako [13].

FILMEN EZAUGARRIAK

Biopolimeroen ezaugarriak desberdinak dira erabilitako lehengaien, gehigarrien, eta filmen eraketa- prozesuetan gertatzen diren aldaketa kimikoen arabera. Filmek ezaugarriak ezagutzeko, batetik ur-lurrunaren neurketak baliatuko ditugu hesi-ezaugarriak zehazteko, eta bestetik, tentsio-saioak, portaera mekanikoa zehazteko [14]. Oxigenoaren iragazpen-ratioa (OTR) eta ur-lurrunaren iragazpen ratioa (WVTR) janariari eragiten dioten parametro garrantzitsuenetarikoak dira. Oxigenoaren iragazkortasunaren gehikuntzak bitaminen degradazioa, lipidoen oxidazioa eta beste zenbait oxidazio erreakzio ekar ditzake. Hezetasunaren difusioaren gehikuntzak berriz, mikrobioen hazkundera eta testuraren degradazioa ekar ditzake [3].

Polisakarido eta proteinek hidrogeno-lotura asko aurkezten dute eta, hala, film hauek gas iraunkorrekiko eta substantzia hidrofoboaren iragazpenari hesi egokia ipin diezaiokete. Ezaugarri mekaniko onak dituztenak ere topa ditzakegu hauen artean. Hala ere, hidrogeno-loturak dituztenez, material berriztagarri hauek urarekiko oso sentikorrek dira, eta ondorioz euren bilduki eta ontzietarako erabilpen-aukerak zoritxarrez murriztu egiten dira, nahiz eta bestelako substantzia apolarren aurrean (oxigenoa edo aroma konposatu asko adibidez) hesi-portaera oso egokia aurkezten duten [15].

Propietate mekanikoak, hesi-propietateak bezain garrantzitsuak dira film biodegradagarrietarako. Erresistentzia, zurruntasun eta deformagarritasun egokiarekin eta akats txikiak ezabatzearekin polimero naturalek egindako filmek osotasuna zerbitzu-egoeran ziurtatuta gelditzen da. Era berean aukera dago uraren, plastifikatzaileen, lipidoen, matrizean barreiatutako geldituko diren bestelako gehigarrien edo molekula txikien eransketaren bitartez filmek portaera hobetzea. Bestetik, filmek parametro mekanikoei buruzko informazio zehaztapen kuantitatiboak beharrezkoak dira ontzi eta bildukien diseinua ongi egin ahal izateko [14].

POLIMERO NATURALAREN ARAZOA: URAREKIKO HESIA

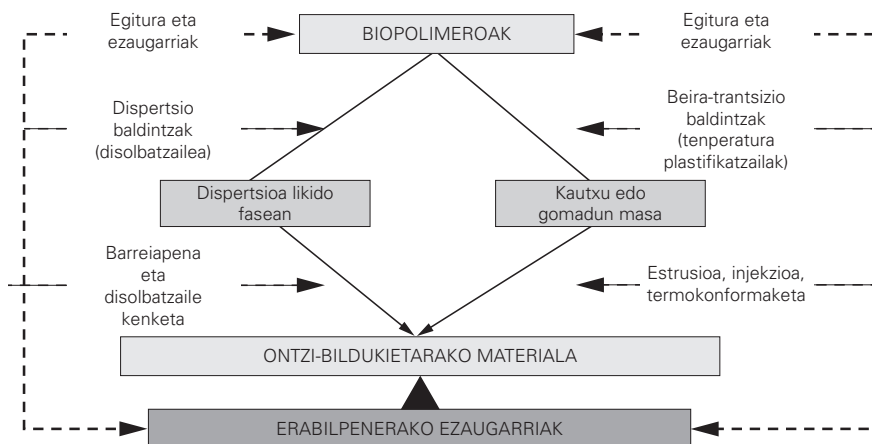
Nahiz eta polimero biodegrakor naturalek janarientzako hesi-material gisa gaitasun nabarmena erakutsi, oso hidrofilikokiak dira eta horregatik haien erabilera nahiko mugatuta dago. Hala ere, azkenaldian, alor honetan ikerketak bultzatu dira material hauen ur-lurrunarekiko iragazpen-ezaugarriak hobetzeko asmoz. Lan honetan kitosanoa eta EGPI aztertu dira eta haien ur-lurrunaren iragazpena hobetzeko, Poly(ϵ -kaprolaktona) (PCL)-rekin nahasteak prestatu dira. PCL, biodegradakorra den polimero sintetiko bakanteko bat da. PCL poliester alifatiko lineala da eta %50 inguruko kristaltasun maila agertu ohi du [16].

Kitosanoaren eta esne-gazura filmek iragazkortasuna murrizteko PCLa hautatu da, honako arrazoiengatik:

- Bateragarria delako polimero askorekin.
- Kristalinoa eta hidrofobikoa delako. Ezaugarri honek kitosanoaren eta esne-gazuraren urarekiko iragozkortasuna murrizten lagun dezake.
- Guztiz biodegradakorra delako, substantzia ez toxikoetaraino [17]. Hartaz, kitosano eta esne gazurarekiko nahasteek biodegradakorrak izaten jarraituko dute.
- Propietate mekaniko egokiak dituelako.

FILMEN PRESTAKUNTZA

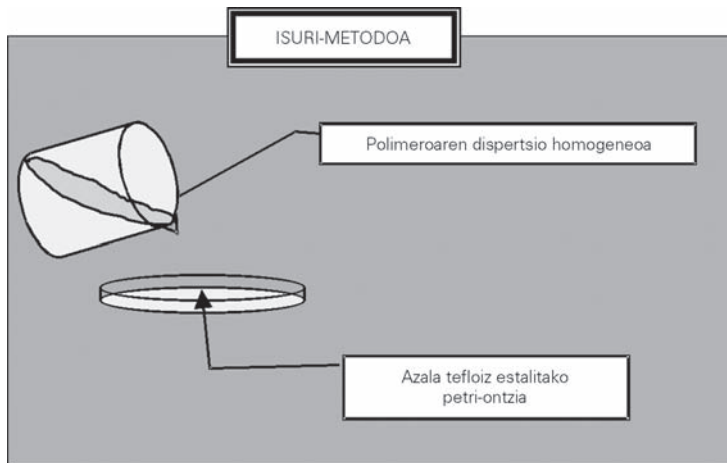
Filmak prestatzeko dispersio likidoaren metodoa aukeratu da, gaiak homogeneoki nahasteko metodo egokia baita.



4. Irudia. Biopolimeroak era erabilgarrietan konformatzeko metodoak.

Kasu honetan isuri-metodoa erabili da, *casting* delakoa: polimeroa disolbatzaile batean disolbatu eta gero tefloiz estalitako petri-ontzi batean zuzenki isuri ondoren giro-tenperaturan disolbatzailea lurrundu eta lehortutakoan polimero-filmak lortzen dira. Kitosanozko filmak egiteko, kitosanoa, azido azetikoa (1% kontzentrazioa) eta ur destilatua erabili dira. Material hauek irabiagailu elektriko nahastu eta gero petri-ontzietan lehortzen utzi dira. Esne-gazurazko filmak egiteko, EGPI (12%), glizerola (6%) eta ur destilatua erabili dira. Disoluzio homogeneoa lortu ondoren, 20 minutuz berotu da, desnaturalizazio-tenperatura lortzeko.

Kitosano/PCL eta EGPI/PCL filmen nahasteak lortzeko lehen adierazitako disoluzioak egin dira eta, geroxeago, polimero naturala eta disolbatzailea nahastuz doazen heinean, PCL gehitzen da. Hainbat PCL kantitate erabili ziren nahasteak egiteko (%5, 10 eta 15, pisuan) PCL-ak biopolimero filmen ezaugarrietan duen eragina aztertzeko.



5. Irudia. Polimero-filmak lortzeko isuri metodoa.

O₂ TRANSMISIOAREN NEURKETAK (OTR)

Oxigenoarekiko iragazkortasuna, EGPIIn, kitosano puruan eta PCLrekin nahastutako kitosanozko zenbait filmetan neurtu da. Kitosano-filmetan (25°C, %0 hezetasun erlatiboko baldintzetan) oxigenoarekiko iragazkortasuna honakoa da: $0.325 \pm 0.14 \text{ (cm}^3 \cdot \mu\text{m) / (m}^2 \cdot \text{egun} \cdot \text{kPa)}$. Bestetik, esne-gazurazko filmetan oxigenoarekiko iragazkortasunaren balioa (25°C, %0 HE baldintzetan) honakoa da: $0.28 \pm 0.15 \text{ (cm}^3 \cdot \mu\text{m) / (m}^2 \cdot \text{egun} \cdot \text{kPa)}$. Kitosano-PCL nahasteen filmetan ere neurtu zen oxigenoarekiko iragazkortasuna eta agerian geratu zen murrizketa nabarmen bat [18].

1 Taulan ontzi eta bildukietan erabili ohi diren plastiko arrunten oxigenoarekiko iragazkortasunaren balioak ageri dira. Etil-binil alkohola (EVOH) eta poli-biniliden-kloruroa (PVDC) dira normalean oxigenoarekiko hesi bezala merkataritzan erabiltzen diren ohiko polimeroak eta haien datuak eta gureak erkatuz gero ikusten dugu hauek ez daudela haietatik hain urrun. Gure emaitzek erakusten dute kitosanoak eta esne-gazurak hezetasun erlatibo txikietan PVDCak baino oxigenoarekiko iragazkortasun txikiagoa daukatela, baita EVOH kopolimeroak daukanaren antzekoa ere, atmosfera lehorrean.

1. taula. Ontzi eta bildukietan erabilitako plastiko arrunten oxigenoarekiko iragazkortasuna

Film mota	Baldintzak	OTR (cm ³ ,µm/m ² .egun. kPa)	Erreferentziak
LDPE	23°C, 50%RH	1870	[19]
HDPE	23°C, 50%RH	427	[19]
EVOH (68%VOH)	23°C, 0%RH	0.039	[20]
EVOH (68%VOH)	23°C, 95%RH	0.299	[20]
PVDC oinarriko filmak	23°C, 50%RH	0.4-5.1	[20]

Bestetik ikusi dugu PCL-ak filmen oxigenoarekiko iragazkortasuna beheratzen duela. Emaiza hauek agerian utzi dute material hauek oxigenoarekiko hesi-ezaugarri egokiak dituztela, batez ere baldintza lehorretan; ondorioz, pentsa dezakegu badaudela aukerak kitosanoa eta EGPIa janari-bildukietan erabiltzeko.

UR-LURRUNAREN TRANSMISIOAREN NEURKETAK (WVTR)

Ur-lurrunaren iragazkortasuna neurtu da kitosano eta EGPI-film puruetan. 2 Taulako balioak bibliografian aurkitutako datuekin nahiko ados daudela ikusten dugu, plastifikatzaileek, temperaturak eta hezetasun erlatiboak ere eragina daukatela kontuan hartuz. Bestetik, oxigenoaren transmisioarekin gertatzen zen moduan, 2 taulan ikus dezakegu PCL eransterakoan polimero naturaletan ur-lurrun transmisioa asko jaisten dela.

2. taula. Filmaren ur-lurrunaren iragazkortasuna PCL edukaren arabera

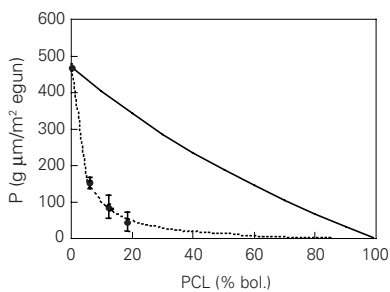
Baldintzak	PCL (%)	WVTR (g,µm/m ² .egun)	
		Kitosano filmak	Esne gazura protein isolatu filmak
11%HE 24.8°C	0	469	2.514
11%HE 24.8°C	5	161	2.066
11%HE 24.8°C	10	111	1.775
11%HE 24.8°C	15	47	813

Bolumenean %18.3 PCL (%15 pisan) duten kitosano-nahasteek, kitosano pururarekin erkatuz, %90-eko beherakada jasaten dute ur-lurrunaren

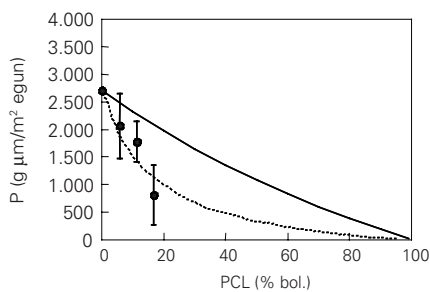
iragazkortasunean. EGPIaren nahasteek berriz, PCL-ren %16,8ko bolumen-frakzioa dutela (%15 pisuan), %70-eko beherakada erakusten dute EGPI-film puruarekin alderatuz.

Emaitza hauen zioa ulertzeko erabil liteke Maxwellen erlazio batean oinarritu dedukzio bat non, matrize baten baitan barreiatutako fasea esferikoa dela onartuz, eroankortasun elektriko baxuko esferetz eta bere baitan hartzen dituen eroankortasun handiko matrizez osatutako sistema konposatuaren eroankortasuna aurrirakusten den. Hala, eroankortasun txikiko esferen kantitatea txikia dela suposatuz, esferen artean kontakturik ez dagoela onartuz, eta solutuaren iragazkortasunaren eta eroankortasun elektrikoaren arteko analogia erabiliz, Maxwellen ekuazioa baliagarria gerta dakiguke ikerketa honetan auresan ahal izateko sistema konposatuaren, hau da, iragazkorra den matrizea (kitosanoa ala EGPI) eta bere baitan barreiaturik dituen iragazkortasun txikiko esferen (PCL) sistema konposatua deskribatzeko. Baina, 6 irudian ikus daitekeen bezala, Maxwell-kurbak ez ditu ongi doitzen ikerketa honetan lorturiko emaitzak. Aitzitik, 7 irudiko argazkiak aztertuz ikusten dugu Maxwell-en ekuazioak suposatzen duen itxura esferikoaren ordeztuz, PCL partikulen kantitate garrantzitsu batek elipsoide itxura duela kitosano/PCL filmetan, eta zuntz itxura, berriz, EGPI/PCL filmetan.

Partikula eliptikoak, azalerari paraleloki orientaturik baldin badaude bereziki, partikula esferikoak baino eragingarriagoak dira iragazkortasuna murrizteko orduan, zeren eta solutuaren difusio bidea edo okertasuna, 8 irudian ikus daitekeen moduan, partikulen zabal-lodi erlazioarekin (w/t) batera handitzen baita.

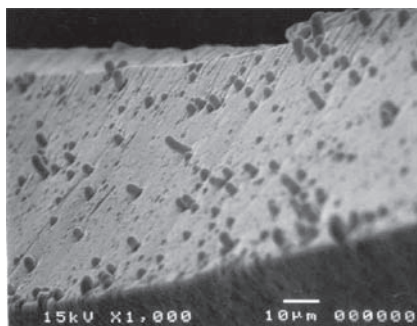
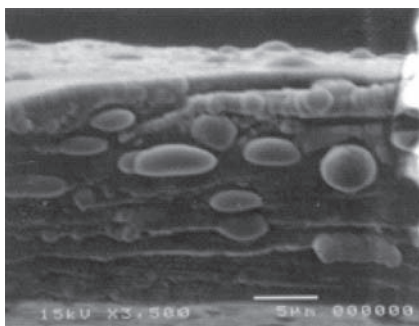


PCL/kitosano (●) ur-lurraren iragazkortasuna P. Marra jarraitua Maxwell ekuaziotik eratorria da eta etenaturiko marra Frickeren modeloari egokitzen zaiona da, PCLrako w/t = 150 erlazioa erabiliz.

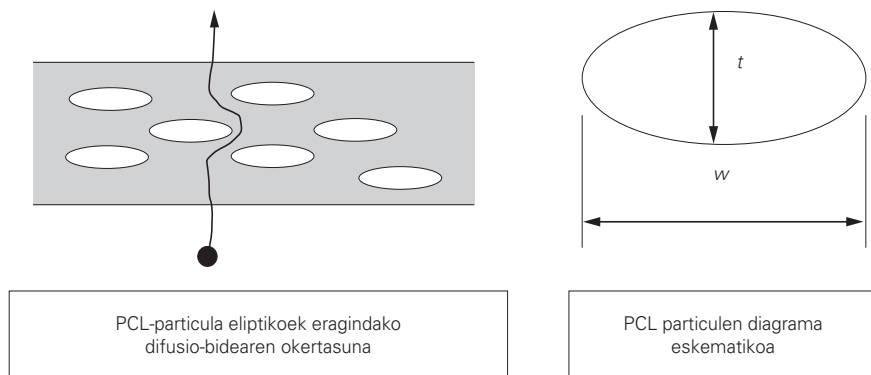


PCL/EGPI (●) ur-lurraren iragazkortasuna P. Marra jarraitua Maxwell ekuaziotik eratorria da eta etenaturiko marra Frickeren modeloari egokitzen zaiona da, PCLrako w/t = 29 erlazioa erabiliz.

6. Irudia. Ur-lurraren iragazkortasuna.



7. Irudia. SEM argazkiak.



8. Irudia. Partikulen ibilbidearen okertasuna.

Fricke-ren ereduak [18] eroankortasun baxuko partikulen itxura eliptikoa onartzen du eta hala, hasera batean, gure sistemai aplikatzeko egokia-goa dirudi. 6 irudian ikus daitekeen bezala, kitosano/PCL sistemaren datu esperimentalak oso ongi doitzen dira eredu honekin PCL-aren $w/t=150$ hartzen bada. Hala ere, begien bistakoa da 7 irudiko SEM argazkian partikula eliptikoen zabal/lodia 150 baino askoz txikiagoa dela. Beraz, baliteke ur-lurrunaren iragazkortasunaren beherakadan beste eragile bat egotea, alegia iragazkortasunaren beherapena ez dela soilik uraren difusio bidearen handitzearen edo okertasunaren eragina. Dena den, iragazkortasuna aurrizkusteko aplikatutako eredu teorikoa ere ez dirudi oso egokia. EGPI-filmen ur-iragazkortasunaren beherakada, PCLaren presentzian, kitosanoarena baino txikiagoa da. PCL-partikulak luzeak eta estuak direla ikus daiteke SEM argazkian. Kasu honetan, Fricke-ren ereduak aurrizkitako bigarren fasearen

morfologia (zabal/lodi erlazioa $w/t=29$), ez da erabat kontraesankorra SEM irudian ikusten denarekin.

Azkenik, lehorreko baldintzetan aztertu dira kitosano eta EGPI film puruen portaerak. Emaitzek erakusten dute filmen ur-transmisioa filmak egiteko prozesuaren menpe ere badagoela, alegia lehorketa-baldintzekin sentikor dela; izan ere, filmak lehortzeko hutsa aplikatzen denean lehorketa-denbora luzatu eta iragazkortasuna jaitsi egiten da.

PORTAERA MEKANIKOA

Tentsio-saiakuntzaren bitartez finkatu dira kitosano eta EGPI filmen ezaugarri mekanikoak (3 Taula).

3. taula. Kitosano —eta EGPI— filmen ezaugarri mekanikoak

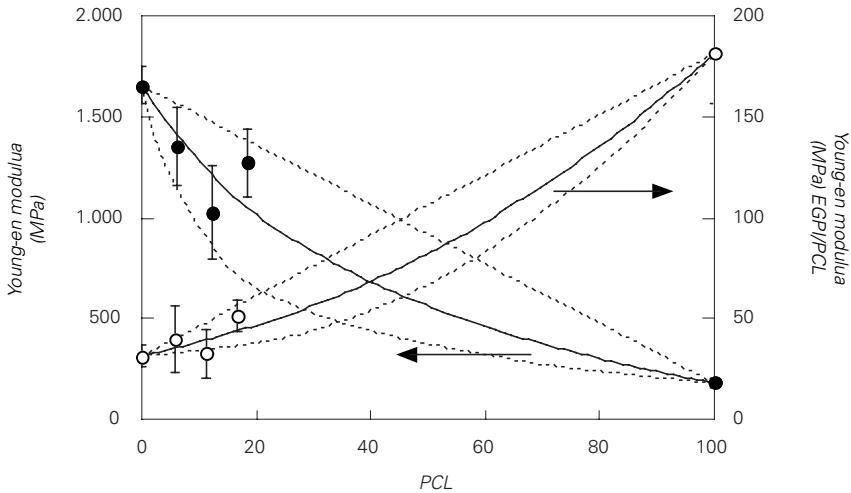
	Isurpen Tentsioa (MPa)	Isurpen deformazioa (%)	Young-en modulua (MPa)	Haustura tentsioa (MPa)	Haustura deformazioa (%)
Kitosanoa	59.7	3.6	1660	67.4	12.5
EGPI	1.2	4.0	31.3	2.2	100.0

EGPI-ren emaitzak beste ikerketa batzuetan lortutakoekin nahiko ados daude [12, 21]. Lan honetan lortu diren balioak zertxobait txikiagoak dira, saiakuntza-baldintzen edo lehortzeko teknika ezberdinen eraginagatik naski. Kitosanoaren emaitzak Kittur-ek 1998. urtean argitaratutakoak baino zerbait baxuagoak dira [9], baina Butler-ek 1996. urtean plazaratutako kitosano-film plastifikatuen balioekin erkatuz [22], honako ikerketako filmak sendoagoak eta deformagarritasun txikiagokoak direla esan daiteke. Bi polimero naturalen ezaugarriak erkatuz, esan dezakegu EGPIa deformagarriagoa dela baina ahulagoa ere bai kitosanoa baino, honek jasankortasuna eta zurruntasun handiagoak erakusten dituelako.

Uraren eragina Kitosanoaren eta EGPI filmen ezaugarri mekanikoetan aztertzeko, filmak uretan murgildu ziren saiakuntza mekanikoak egin aurretik. Uretan ipini eta gero kitosano-filmak %97 modulu baxuagoa erakusten du eta %69 hausturako deformazio altuagoa. EGPI-filmetan modulua beharakada %69-koa da eta %37-koa haustura-deformazioaren gehikuntza.

Kitosano/PCL nahasteetan, PCL edukia handitzen den heinean, haustura-tentsioa eta deformazioa leunkiro beheratzen dira. EGPI-aren haustura-tentsioa oso baxua da kitosanoarekin konparatuta. EGPI/PCL kasuan haustura-tentsioaren balioak ez dira askorik aldatzen EGPI puruarekin, baina bere haustura-deformazioak nahiko beherakada handia jasaten du.

Elastikotasun-modulua, film batek deformatzen hasteko beharrezkoa duen tentsioaren neurria adierazten du, hau da, filmaren zurruntasunaren adierazpentzat har dezakegu. Ikerketa honetan, PCL-a eranstean kitosano-filmaren zurruntasunaren beherakada nabarmentzen da, eta gorakada geldoa EGPI filmen kasuan (9 irudia).



Kitosano/PCL (●) eta EGPI/PCL (○) filmen Young-en modulua. Marra jarraituek Halpin-Tsai iragarpenak dira $w/t = 1,5$ erlaziorako (Kitosano/PCL) eta $w/t = 50$ erlaziorako (EGPI/PCL). Etenaturiko marrek nahasteen legeak iragarritako goi eta behe mugen balioak adierazten dituzte.

9. Irudia. Nahasteen Young-en moduluak.

Jasotako emaitzak behean ageri den Halpin-Tsai ekuazioarekin doitzen saiatu gara. Halpin-Tsai ekuazioa honako hau da,

$$E = E_c \frac{1 + \zeta \cdot \eta \cdot \Phi}{1 - \eta \cdot \Phi}$$

non E sistema konposatuaren elastikotasun-modulua, eta η eta ζ beheko ekuazioez emandako parametroak baitira:

$$\eta = \frac{\left(\frac{E_d}{E_c} - 1\right)}{\left(\frac{E_d}{E_c} + \zeta\right)} \quad \text{eta} \quad \zeta = 3^{0.5} \cdot \log\left(\frac{w}{l}\right)$$

w eta l dispersatutako osagaiaren zabalera eta lodiera dira hurrenez hurren; ϕ eta E_d dispersatutako osagaiaren bolumen-frakzioa eta elastikotasun-modulua dira, eta E_c matrizen (osagai jarrairen) elastikotasun-modulua.

9 irudian ikusten da saioko emaitzak nahasteen legeak aurrikitako goi eta behe mugen artean kokatzen direla. Bestalde, Halpin-Tsai ekuazioari doitzera, Kitosano/PCL filmei hoberen egoki zaion barreiatutako PCL fasearen zabal-lodi erlazioa 1.5 da. EGPI/PCL filmetan berriz, zabal-lodi erlazioa 50 dela aurkitu da. Honako emaitza hau SEM argazkietan neur daitekeen barreiatutako fasearen luze-zabalarekin nahiko bat dator.

ONTZI ETA BILDUKIEN ERABILPENERAKO EZAUGARRI TEKNOLOGIKOAK

Zigilatze gaitasuna ezaugarri garrantzitsua da ontzien erabilpenaren ikuspegitik. Kitosanoa eta bere nahasteak berotan prezintatzeko gaitasuna ekipo estandar batean egitea oso zaila dela ikusi dugu. Hori dela eta, pentsatzen dugu zigilatze-teknika berriren baten beharra ere badagoela. Bestetik, EGPI-filmak nahiko ongi hersten dira baina beste alde batetik nahiko hauskorak dira. EGPI/PCL-filmetan, PCL-edukia handitzen den heinean herste- edo zigilatze-indarra beherantz doala dakusagu.

Bilduki materialen zurruntasuna ere oso ezaugarri garrantzitsua dela ikusi dugu. Young-en modulua materialaren zurruntasunaren neurria da. Kitosanoaren zurruntasuna ESPI-arena baino handiagoa da. Bestetik, PCL-edukia handitu ahala kitosanoaren zurruntasunak beherantz egiten du eta tolestatzeko erraztasun handiagoa izaten da beraz. Tolestura errepikakorrarekiko jasankortasuna ere, ezaugarri teknologiko garrantzitsua da. Jasankortasun hau tolestura errepikakorrak aurrera eta atzera abiadura konstante batean eginez neurtu dira (neke-saiakuntza). Hautsi arte jasandako ziklo-kopurua zenbatzean zerbait interesgarria ikusi dugu: EGPI-filmen jasankortasuna kitosano-filmena baino txikiagoa dela, trakzio-saiakuntzetan EGPI-a deformagarriagoa aurkeztu izanagatik. Emaitza hauen arabera EGPI-aren nekearekiko sentiberatasuna kitosanoarena baino txikiagoa dirudi. Bestalde, PCL gehitzeak kitosanoaren zurruntasuna beheratzen duen arren, tolestura-indizea (edo neke-bizitza) ez da aldatzen. Ezaugarri honek etorkizuneko bilduki erabileretarako material interesgarria bihurtzen du kitosano/PCL nahastea. Azkenik, PCL-aren gehitzeak EGPI filmetan eragin ezberdina izan du: modulu eta elongazio datuekin bat, zurruntasuna igo eta tolesdura-indizeak behera egiten du PCL portzentaia handitzen denean.

Inprimagarritasuna da beste propietate teknologiko garrantzitsua erabilera hauetan. Ikusi da tindagai gorriak kitosano eta EGPI puruan marra sendo eta solidoa sortzen duela. Bestetik, tindagai gorri hau arinago xurgatzen du EGPI-k kitosanoak baino. Orokorrean inprimaketaren

kalitatea hobetuz da EGPI-n. PCL-aren eragina txikia da inprimaketan; emaitza honek adierazten du PCL-partikulen presentzia txikia dela filmen azalean.

Azkenik, filmak gardenak izatea ere ezaugarri garrantzitsua da, bereziki janari eta medikuntzarako bildukietarako. Kitosanoaren gardetasun optikoa handiagoa da EGPI-arena baino. EGPI-ak partikula globularrak ditu azalean, eta honek sortzen dituen zimurdurak sakabana-keta areagotu eta gardentasuna beheratzen du. Kitosano-nahasteen gardentasuna ez da aldatzen PCL-edukia %5 azpitik mantentzen bada. Portzentai honetatik gora filmak zehar-argitsuak bihurtzen dira; hala ere, gardentasuna oraindik onargarria da 15% PCL filmetan. Filmek kolore uniformeak aditzera ematen du PCL-aren dispersioa homoginoa dela. EGPI-aren kasuan gardentasuna beherantz doa gradualki PCL-a gehitu ahala, eta filmek kolorea beixa moduko kolore batetik zurira aldatzen da.

ONDORIOAK

PCL bateragarria gertatzen da kitosanoa zein EGPI-rekin.

EGPI eta kitosano-filmek oxigenoarekiko hesi-ezaugarri onak erakusten dituzte.

PCL gehitzean kitosano- eta EGPI-filmek ur-iragazkortasunak nabarmen egiten du beherantz. Hala ere, filmak oraindik ere urarekiko sentikoregiak dira urarekin kontaktu zuzenean erabiltzeko.

Kitosano-filmak sendoagoak dira baina haustura-elongazio txikia erakusten dute, EGPI filmek aldean.

PCL-ren gehitzeak eragin ezberdinak ditu bi materialen ezaugarri mekanikoetan, baina esan daiteke kitosanozkoek EGPI-nahasteek baino ezaugarri jasankorragoak dituztela.

Kitosanoak tolestura errepikatuaren aurrean jasankortasun ona dauka, baina ezinezkoa izan zen material hau bero-teknika arruntekin ziztatzea.

Hau guztia aztertu eta gero, esan dezakegu bai kitosanoak eta baita EGPI-ak ere baldintza asko betetzen dituztela janari-bildukietan erabili ahal izateko.

ESKER ONAK

Egileek *Kungl Tekniska Högskolan* Estokolmoko Unibertsitate Teknikoa eta bertako Polimeroen Teknologia Sailari eskertu nahi diote lan hau burutzeko emandako laguntza. Baita EHUko Euskara-Errektoreordetzari, euskarazko tesiak sustatzeko emandako diru laguntzagatik.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. OLABARRIETA, I. et al. 2002. *Mechanical and physical properties of chitosan and whey blended with poly(ϵ -caprolactone)*. International Journal of Polymeric Materials **51**(3), 275-289.
- [2]. KROCHTA, M. and C.D. MULDER-JOHNSTON. 1997. *Edible & Biodegradable Polymer Films*. Department of Food Science and Technology, University of California-Davis.
- [3]. ANKER, M. 2000. *Edible and Biodegradable Whey Protein Films as Barriers in Foods and Food Packaging*, in *Department of Food Science*. Chalmers University of Technology: Göteborg.
- [4]. OLABARRIETA, I., SARASUA, JR. 2003. *Polimero biodegradakorrak eta jangarriak jaki-ontzi eta bildukietarako*. Ekaia **17**, 45-60.
- [5]. ALBERTSSON, A.C. and KARLSSON S. 1994. *Chemistry and biochemistry of polymer biodegradation*, in *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*, E. G.J.L. Griffin, Editor. Blackie Academic & Professional: London. 7-17.
- [6]. KURITA, K. 1997. *Chemistry and application of chitin and chitosan*. Polymer Degradation and Stability **59**, 117-120.
- [7]. SULTANA, R., *Putting waste to good use*. 2000, Dawn.
- [8]. SHAHIDI, F. and SYNOWIECKI J. 1991. *Isolation and Characterization of Nutrients and Value-Added Products from Snow Crab (*Chionoecetes Opilio*) and Shrimp (*Pandalus Borealis*) Processing Discards*. J. Agric. Food Chem. **39**, 1527-1532.
- [9]. KITTUR, F.S., KUMAR K.R. and THARANATHAN R.N. 1998. *Functional packaging properties of chitosan films*. Z. Lebensm Unters Forsch A **206**, 44-47.
- [10]. LUYEN, D.V. and ROSSBACH V. 1992. *Chitin and chitosan; potential fiber raw materials*. Technical textiles **35**, 19-20.
- [11]. ANKER, M., STADING M. and HERMANSSON A.-M. 1998. *Mechanical Properties, Water Vapor Permeability and Moisture Contents of β -Lactoglobulin*. Journal Agric. Food Chem **46**(5), 1820-1829.
- [12]. SOTHORNVIT, R. and KROCHTA J.M. 2000. *Oxygen Permeability and Mechanical Properties of Films from Hydrolyzed Whey Protein*. J. Agric. Food Chem **48** (9), 3913-3916.
- [13]. PAVLATH, A.E., WONG D.S.W. and KUMOSINSKI T.F. 1993. *New coatings for cut fruits and vegetables*. CHEMTECH **2**, 36-40.
- [14]. ANKER, M. 1996. *Edible and biodegradable films and coatings for food packaging. a literature review*. Chalmers University of Technology: Göteborg.
- [15]. MILLER, K.S. and KROCHTA J.M. 1997. *Oxygen and Aroma Barrier Properties of Edible Films: A Review*. Trends in Food Science & Technology **8**, 228-237.
- [16]. GOLDBERG, A. 1995. *A Review of the Biodegradability and Utility of poly(ϵ -caprolactone)*. Journal of Environmental Polymer Degradation **3**(2): 61-67.
- [17]. GAIKER. 1998. *Materiales Plasticos biodegradables*.
- [18]. OLABARRIETA, I. et al. 2001. *Transport properties of chitosan and whey blended with poly(ϵ -caprolactone) assessed by standard permeability measurements and microcalorimetry*. Polymer **42**, 4401-4408.

- [19]. SALAME, M. 1986 *Barrier Polymers*, in *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*, M. Bakker, Editor. John Wiley & Sons. 48-54.
- [20]. FOSTER, R. 1986. *Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymers (EVOH)*, in *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*.
- [21]. MAHMOUD, R. and SAVELLO, P.A. 1992. *Mechanical Properties of and Water Vapor Transferability Through Whey Protein Films*. *Journal of Dairy Science* **75**(4), 942-946.
- [22]. BUTLER, B.L., et al. 1996. *Mechanical and Barrier Properties of Edible Chitosan Films as affected by Composition and Storage*. *Journal of Food Science* 61 (5), 953-961.