


Formulación y caracterización de biopelículas de alginato con refuerzo lignocelulósico

Sánchez Orozco Raymundo^{1*}, Bernal Martínez Lina Agustina¹, Cruz Segundo Carlos Manuel²

¹Tecnológico Nacional de México, Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, División de Ingeniería Química. Carrerera Toluca - Atlacomulco Km 44.8, Ejido de San Juan y San Agustín. Jocotitlán, Estado de México, C.P. 50700. México.

²Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Química. Av. Francisco J. Múgica S/N Ciudad Universitaria, Morelia, Mich. C.P. 58060. México.

*Autor para correspondencia: r.sanchez@tesjo.edu.mx

ORCID : 0000-0003-0006-1711

Recibido:

15/mayo/2023

Aceptado:

11/octubre/2023

Palabras clave:

Biopelícula,
alginato,
cáscara de naranja,
glicerol

Keywords:

Biofilm,
alginate,
orange peel,
glycerol

RESUMEN

En este estudio se desarrollaron películas de bioplástico utilizando alginato de sodio y glicerol, enriquecidas con cáscara de naranja en polvo para formar una red polimérica interpenetrada. Las películas se prepararon mediante la técnica de vaciado en placa y se investigaron los efectos del contenido de la matriz biopolimérica y del plastificante sobre las propiedades físicas (SEM), estructurales (FTIR, DRX) y térmicas (DSC). De acuerdo con los resultados obtenidos, la adición de plastificante a las soluciones filmógenas disminuyó la presencia de grietas visibles, además superó la naturaleza frágil y quebradiza de las biopelículas. Se demostró que la concentración del plastificante influyó en el espesor de las películas, la solubilidad y capacidad de absorción de agua.

ABSTRACT

In this study, bioplastic films were developed using sodium alginate and glycerol, enriched with orange peel powder to form an interpenetrated polymeric network. The films were prepared by plate casting technique and the effects of biopolymeric matrix and plasticizer content on physical (SEM), structural (FTIR, XRD) and thermal (DSC) properties were investigated. According to the results obtained, the addition of plasticizer to the filmogenic solutions decreased the presence of visible cracks and overcame the fragile and brittle nature of the biofilms. It was demonstrated that the concentration of the plasticizer influenced the thickness of the films, solubility and water absorption capacity.

Introducción

La contaminación por plásticos se ha convertido en uno de los problemas medioambientales más preocupantes del mundo. La estrategia de mitigación más eficaz es reducir los insumos de plásticos petroquímicos (Azucena Castro-Yobal et al., 2021; Hubbe et al., 2021). Por lo tanto, es esencial diseñar plásticos de origen biológico con propiedades de biodegradabilidad, biocompatibilidad y viabilidad económica que pueda utilizarse como alternativa potencial a los plásticos petroquímicos (Bhardwaj et al., 2020).

En la actualidad, cada vez se da mayor importancia a los bioplásticos derivados de fuentes renovables como la biomasa, almidón, celulosa y hemicelulosa para sustituir a los plásticos petroquímicos (Agumba et al., 2023; Ortega et al., 2022; Silva-Pereira et al., 2015). Se han realizado numerosos esfuerzos para desarrollar bioplásticos compuestos con materias primas de biomasa con gran resistencia y estabilidad al agua, pero los avances distan de ser satisfactorios. La celulosa proveniente de la biomasa lignocelulósica es el biopolímero más abundante de la tierra, ha despertado gran interés como sustituto del petróleo en la producción de plásticos (Bhardwaj et al., 2020; Manrich et al., 2017).

Los bioplásticos preparados a partir de alginatos son limitados, ya que presentan elevada rigidez, alta fragilidad, baja deformabilidad y sensibilidad a la humedad en comparación con los plásticos sintéticos convencionales. Sin embargo, estos problemas pueden remediarse mediante la combinación con otros polímeros naturales, plastificantes y materiales de refuerzo (Nawab et al., 2016).

En la literatura se ha descrito el uso del alginato como bioplástico en combinación con biopolímeros secundarios, diferentes concentraciones de plastificantes y distintos tratamientos de reticulación (Dawam Abdu et al., 2018). Diversos autores han reportado el uso de subproductos agrícolas en matrices poliméricas, como la adición de bagazo de caña, de agave, yute, entre otros (Mostafa et al., 2018), donde se ha observado una mejora de sus propiedades mecánicas, térmicas, así como una mayor compatibilidad de sus componentes a nivel microscópico (la hidrofiliidad y el débil entrecruzamiento de las fibras incrementa la adhesión interfacial de los componentes dentro de la matriz polimérica) (Acquavia et al., 2021). Sin embargo, a pesar de los reportes recientes, todavía se requieren estudios más profundos para la revalorización de subproductos agroindustriales como agentes de refuerzo que promuevan mejores características en los bioplásticos.

Se sabe que residuos como la cáscara de naranja es rica en fibras como celulosa, hemicelulosa y lignina, así mismo, estos no poseen valor económico por lo que representan un recurso sostenible para la producción de bioplásticos (Yaradoddi et al., 2021). Debido a lo anterior, este trabajo documenta el desarrollo biopelículas a base de alginato como matriz biopolimérica, glicerol como agente de plastificación y cáscara de naranja en polvo adicionada como relleno de refuerzo, estudiando concentraciones variables de alginato de sodio y glicerol. Las películas formuladas se caracterizaron en términos de sus propiedades físicas, estructurales y térmicas.

Metodología

Elaboración de las películas

Para el proceso de hidrólisis y plastificación, la cáscara de naranja en polvo (5 %p/v) se agregó a una solución acuosa de ácido acético (1 %v/v) y se agitó a 350 rpm durante 1 h a 80 °C. Esta etapa promovió la fragmentación estructural de polisacáridos para facilitar la gelatinización y formación de películas. Concluida la hidrólisis, se agregó a la solución anterior el agente reticulante (0-10 %p/p), la temperatura se mantuvo a 80°C bajo agitación constante de 350 rpm durante 30 min. Posteriormente, se agregó el plastificante (0-30 %p/p) y continuó la agitación durante 1.0 h a 85 °C hasta obtener una fase homogénea. Finalmente, las soluciones filmogénicas se vertieron en placas de Petri para obtener películas después del secado durante 24 h a 40 °C.

Caracterización de las películas

Espesor

El espesor de las películas se determinó con un micrómetro digital manual de tornillo (Mitutoyo, H-2780, Japón). Las mediciones se realizaron en 10 puntos aleatorios de las películas y el valor medio del espesor se utilizó para calcular la permeabilidad y las propiedades mecánicas de las películas.

Solubilidad en agua

La solubilidad (%S) se determinó considerando muestras de 20×20 mm, mismas que fueron pesadas (m_1) previo al secado en horno (Memmert, UN55, Alemania). Después del primer pesaje, las películas se sumergieron en 50 mL de agua destilada bajo agitación de 150 rpm durante 24 h a 25 °C.

Las muestras insolubilizadas se retiraron de las soluciones y se secaron a 105 °C durante 24 horas para determinar el peso seco final de la película (m_2).

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La caracterización por FTIR se realizó para estudiar cambios en los grupos funcionales de las películas utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo (Perkin Elmer, Spectrum Two, E.U) equipado con un accesorio universal ATR. Las muestras se colocaron en una placa de cristal ZnSe/diamante y se escanearon dentro de un intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} con una resolución espectral de 4 cm^{-1} .

Microscopía electrónica de barrido

La estructura superficial de las películas se observó a través de un microscopio electrónico de barrido (JEOL, JSM-IT100, Japón) en modo Low-vac. Las muestras se cubrieron con una película de oro para evitar la acumulación de cargas estáticas y así mejorar la calidad de las micrografías. El microscopio será configurado a un voltaje de aceleración de 20 kV y una distancia de trabajo de 10 mm.

Análisis térmico

Las temperaturas de transición de las biopelículas se midieron mediante calorimetría diferencial de barrido (Perkin Elmer, DSC 4000, E.U.). Los pesos de las muestras oscilaron entre 3 y 5 mg y se calentaron a rangos de temperatura entre -20 a 250 $^{\circ}\text{C}$ a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bajo un flujo de nitrógeno.

Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X se midieron utilizando un difractómetro de rayos X (D8 Advance Da Vinci, Bruker, EE.UU) con una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ a una velocidad de exploración 0.08 $^{\circ}/\text{s}$ en el rango de 5 y 60 $^{\circ}$. El voltaje y la corriente de operación se mantuvo en 40 kV y 35 mA, respectivamente.

Resultados y discusión

De acuerdo con los resultados obtenidos, se identificaron algunas características como la transparencia, el espesor, el color y la flexibilidad. El porcentaje de plastificante y reticulante influyó en el aspecto visual del material polimérico. La película P1 con 0% de reticulante y 30% de plastificante presentó una apariencia suave y flexible al tacto, no posee brillo, fue la película más opaca.

Además, presentó un color ligeramente más oscuro en relación a las películas reticuladas; en tanto que las películas P2, P3 y P4 mostraron menor flexibilidad, mayor brillo y disminución en el espesor (Figura 1). Las películas se tornaban a un color amarillo claro y con poca variación entre ellas.

Las cualidades anteriores se presentaron cuando la concentración de glicerol disminuía y el alginato de sodio aumentaba. La película P5, preparada sin plastificante y con 10% del reticulante se mostró muy rígida, quebradiza, frágil y con ínfima flexibilidad. Cabe resaltar que las cinco biopelículas preparadas no presentaron formación de burbujas ni grietas, es decir, mostraron una estructura uniforme y a simple vista no presentan textura rugosa.



Figura 1. Apariencia física de las biopelículas.

Por otro lado, se analizó la solubilidad como una medida de resistencia al agua e integridad de las biopelículas, la cual está determinada por la composición química de la matriz estructural y la naturaleza de los componentes, generalmente, mayor solubilidad indica menor resistencia al agua.

Los resultados mostrados en la tabla 1 evidencian que la película con mayor porcentaje de solubilidad (82%) se obtuvo en el tratamiento con 0% de reticulante y 30% de plastificante, en comparación con la película P5 con ausencia de plastificante, donde el porcentaje de solubilidad fue de 35%.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se infiere que la concentración de plastificante fue el principal factor que influyó en la variación de los niveles de solubilidad, es decir, a medida que incrementó la concentración de glicerol, la solubilidad de las películas disminuyó notablemente.

Así, debido a la fuerte afinidad del glicerol con las moléculas de agua, promovió menor interacción entre las cadenas moleculares poliméricas, aumentando el volumen de espacio libre entre dichas cadenas. Esto a su vez favoreció la difusión del agua en la matriz de la película y, en consecuencia, aumentó la solubilidad de las películas plastificadas.

Tabla 1. Espesor y solubilidad de las biopelículas.

Muestra	Espesor (mm)	Solubilidad (%)
P1	0.1662 ± 0.02	82.250
P2	0.1427 ± 0.02	70.400
P3	0.1169 ± 0.02	68.120
P4	0.1030 ± 0.02	67.973
P5	0.0903 ± 0.02	35.150

En la figura 2, se muestran los espectros FTIR de las formulaciones de biopelículas obtenidas. El enlace de hidrógeno formado por la interacción de los grupos O-H al final de la cadena polimérica del alginato de sodio y el glicerol se muestra a través de la banda de absorción amplia en la región de 3550 - 3200 cm^{-1} . El enlace de hidrógeno en las películas plastificadas se identifica por el cambio de frecuencia de las bandas anchas del grupo hidroxilo.

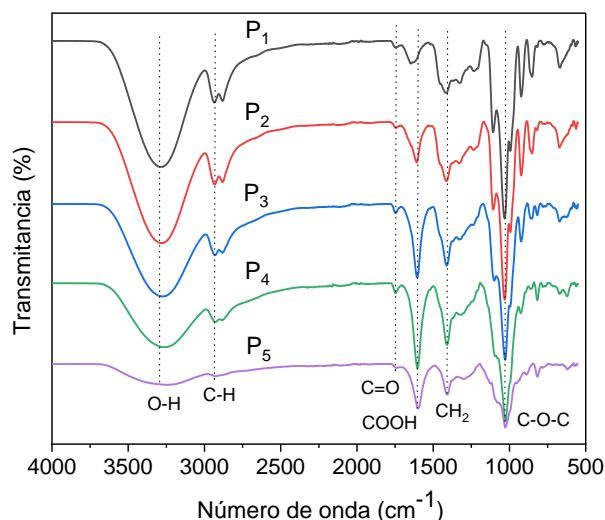


Figura 2. Espectros FTIR de las biopelículas.

Los picos alrededor de 2931 cm^{-1} se atribuyen a la absorción alifática del enlace C-H, mientras que los picos de baja intensidad ubicados en 1746 cm^{-1} corresponden al estiramiento C=O del grupo carbonilo. Los picos localizados alrededor de 1598 cm^{-1} confirman la vibración de estiramiento del grupo -COOH y presentaron mayor intensidad en comparación con la banda de absorción en 1644 cm^{-1} como consecuencia de la reacción de reticulación entre el alginato de sodio y el glicerol.

Además, se observaron bandas de vibración simétricas y asimétricas del enlace C-O-C de polisacáridos alrededor de 1022 y 1030 cm^{-1} . Los resultados obtenidos indican que todas las películas mostraron picos de absorción en

las mismas regiones, independientemente de la concentración del plastificante y reticulante, evidenciando que poseen grupos funcionales similares.

Por otra parte, la microestructura superficial de las películas producidas y analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió determinar diferencias morfológicas ocasionadas por la concentración del plastificante y reticulante. Las biopelículas con nula concentración de reticulante muestran discontinuidad e irregularidades formando una superficie rugosa (Figura 3a), que se puede vincular a la presencia de restos de gránulos de cáscara de naranja dentro de la matriz polimérica. Mientras que las superficies más lisas y con menos protuberancias se observaron en las películas con mayor concentración de reticulante (Figura 3b).

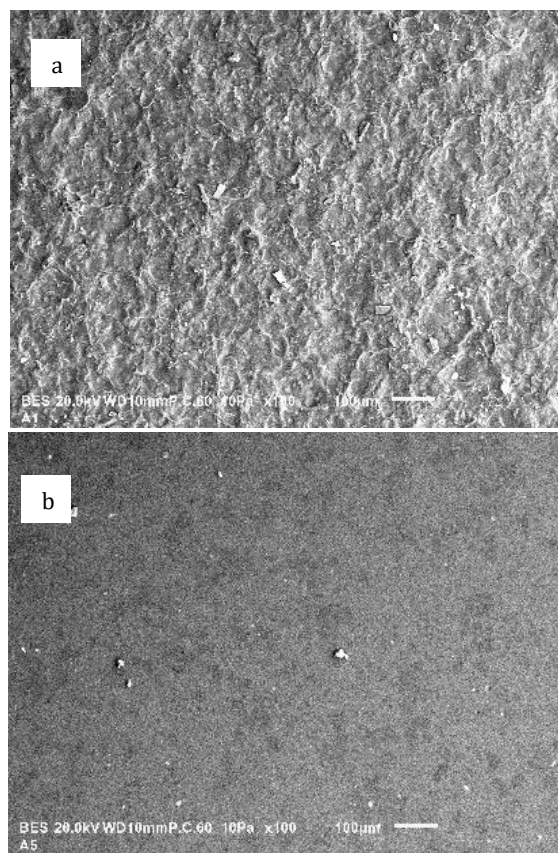


Figura 3. Análisis superficial, (a) película con 0% de reticulante y 30% de plastificante; (b) película con 10% de reticulante y 0% de plastificante.

A medida que disminuyó la concentración de partículas de alginato, aumentaron las irregularidades de las películas. La homogeneidad superficial de las películas con menor concentración de plastificante puede atribuirse a la formación efectiva de enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares entre el plastificante y la matriz biopolimérica.

Esto confirma amplia compatibilidad entre los componentes de la biopelícula, lo que contribuyó en gran medida a la formación de una estructura de red interpenetrada más homogénea, continua y compacta. Además, no se observaron burbujas de aire y poros en las biopelículas. La estructura compacta y homogénea es un indicador de la integridad estructural y como consecuencia, las buenas propiedades mecánicas como alta resistencia y elongación al rompimiento.

Adicionalmente, el análisis DSC (Figura 4) sugirió una transición térmica significativa de las películas a un estado cristalino. Es decir, a medida que aumentó la temperatura durante el análisis DSC, la región amorfa de los biopolímeros se vuelve menos viscosa.

Cuando alcanza una temperatura determinada (denominada temperatura de cristalización), las moléculas obtienen suficiente grado de libertad para organizarse espontáneamente en un estado cristalino.

Los dos picos endotérmicos presentes en el termograma DSC indican la transición del estado cristalino al amorfo (temperatura de fusión) del polímero. La posible razón de los dos picos endotérmicos podría deberse a algunos cambios conformacionales en las moléculas de polisacáridos.

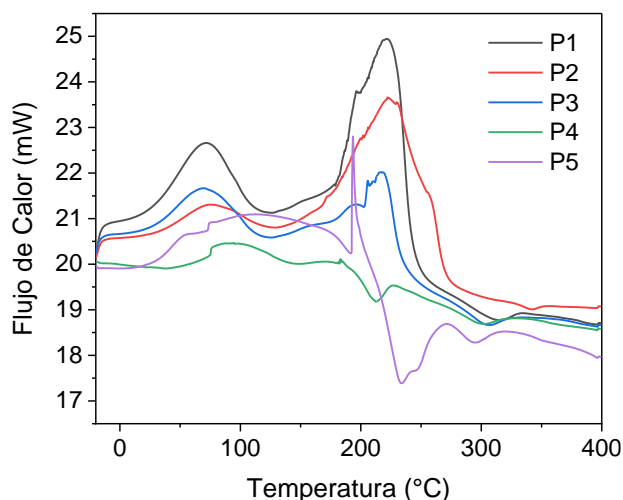


Figura 4. Termograma de DSC para las muestras de biopelícula.

Los resultados de DRX (Figura 5) indican que las muestras presentan picos en posiciones similares con intensidades diferentes. Dicho cambio en la intensidad del pico podría atribuirse a la diferencia de concentración de glicerol añadido a las películas.

En los difractogramas de las muestras plastificadas se observa un pico amplio a $2\theta \approx 21.36^\circ$, confirmando la naturaleza amorfa de las biopelículas desarrolladas.

Los picos de P5 aparecen en ángulos de 16° y 21.81° demostrando así, su naturaleza semicristalina.

La transición de la forma semicristalina a amorfa posterior a la adición de glicerol sugiere la plastificación efectiva de alginato, así como la interpenetración de la CN en la matriz polimérica, lo que ayuda a mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de las películas.

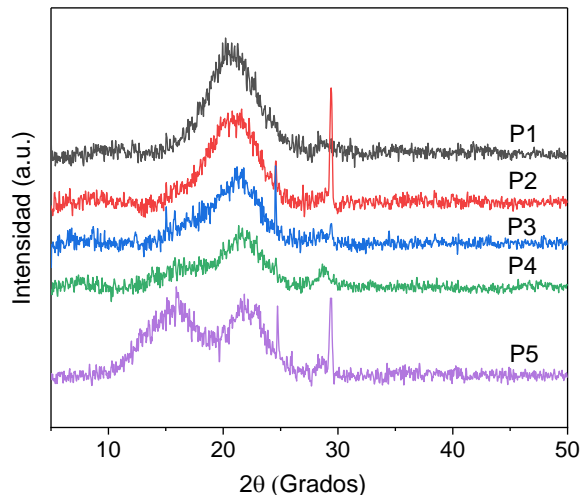


Figura 5. Difractograma de rayos X (DRX) de las muestras.

Conclusiones

En el presente estudio, se formularon películas que contenían alginato de sodio y glicerina con refuerzo de relleno de cáscara de naranja en polvo, combinando procesos de hidrólisis en medio ácido diluido, plastificación y mezcla con el material de refuerzo.

La caracterización de las biopelículas reveló que sus componentes son compatibles y que interactúan a través de enlaces de hidrógeno intermolecular.

La presencia de diferentes concentraciones de plastificante tuvo una influencia mensurable en las propiedades de las películas. En general, la flexibilidad y manejabilidad de las películas aumentaban al aumentar la concentración del plastificante.

Los resultados demostraron que la concentración de alginato y glicerol influyen en el espesor de la película, el contenido de humedad, la solubilidad, y la absorción de agua.

Los principales componentes de las películas de origen biológico, es decir, el alginato y las fibras celulósicas de la cáscara de naranja, proporcionan la resistencia necesaria y aseguran su biodegradabilidad, por lo que podrían emplearse como material de envasado de alimentos a corto plazo.

La valorización de residuos de naranja genera amplias expectativas para la producción de nuevos bioplásticos que representan una tecnología ecológica alternativa a los plásticos convencionales derivados del petróleo.

Referencias

- Acquavia, M. A., Pascale, R., Martelli, G., Bondoni, M., & Bianco, G. (2021). Natural polymeric materials: A solution to plastic pollution from the agro-food sector. *In Polymers*, 13(1), 1–39. <https://doi.org/10.3390/polym13010158>
- Agumba, D., Pham, D., Kim J. (2023). Ultrastrong, hydrostable, and degradable straws derived from microplastic-free thermoset films for sustainable development. *ACS Omega*, 8(8) 7968-7977. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07797>
- Bhardwaj, A., Alam, T., Sharma, V., Alam, M. S., Hamid, H., & Deshwal, G. K. (2020). Lignocellulosic Agricultural Biomass as a Biodegradable and Eco-friendly Alternative for Polymer-Based Food Packaging. *Journal of Packaging Technology and Research*, 4(2), 205–216. <https://doi.org/10.1007/s41783-020-00089-7>
- Dawam Abdu, A. H., Pudjirahar, S., Karina, M., Dwi Putri, O., & Fauziyyah, R. H. (2018). Fabrication and Characterization of Sweet Potato Starch-based Bioplastics Plasticized with Glycerol. *Journal of Biological Sciences*, 19(1), 57–64. <https://doi.org/10.3923/jbs.2019.57.64>
- Manrich, A., Moreira, F. K. V., Otoni, C. G., Lorevice, M. V., Martins, M. A., & Mattoso, L. H. C. (2017). Hydrophobic edible films made up of tomato cutin and pectin. *Carbohydrate Polymers*, 164, 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.075>
- Mostafa, N. A., Farag, A. A., Abo-dief, H. M., & Tayeb, A. M. (2018). Production of biodegradable plastic from agricultural wastes. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(4), 546–553. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.04.008>
- Nawab, A., Alam, F., Haq, M. A., & Hasnain, A. (2016). Biodegradable film from mango kernel starch: Effect of plasticizers on physical, barrier, and mechanical properties. *Starch/Staerke*, 68(9–10), 919–928. <https://doi.org/10.1002/star.201500349>
- Ortega, F., Versino, F., López, O. V., & García, M. A. (2022). Biobased composites from agro-industrial wastes and by-products. *Emergent Materials*, 5(3), 873–921. <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00319-x>
- Silva-Pereira, M. C., Teixeira, J. A., Pereira-Júnior, V. A., & Stefani, R. (2015). Chitosan/corn starch blend films with extract from Brassica oleraceae (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration. *LWT*, 61(1), 258–262. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.11.041>
- Yaradoddi, J. S., Banapurmath, N. R., Ganachari, S. v., Soudagar, M. E. M., Sajjan, A. M., Kamat, S., Mujtaba, M. A., Shettar, A. S., Anqi, A. E., Safaei, M. R., Elfasakhany, A., Haque Siddiqui, M. I., & Ali, M. A. (2021). Bio-based material from fruit waste of orange peel for industrial applications. *Journal of Materials Research and Technology*. 17(1), 3186-3197. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.09.016>