

Obtención de un biopolímero a partir de desechos de cáscaras de naranja.

Obtaining a biopolymer from orange peel waste.

Presentación: 10/09/2023

María Candela Acuña

Grupo Productos Naturales y Materiales (Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional San Francisco). Argentina.
candela.acu47@gmail.com

Yamile Soledad Aon

Grupo Productos Naturales y Materiales (Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional San Francisco). Argentina.
yamiaon@gmail.com

Matías Iván Nari

Grupo Productos Naturales y Materiales (Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional San Francisco). Argentina.
matiasnari92@gmail.com

Candelaria Masera

Grupo Productos Naturales y Materiales (Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional San Francisco). Argentina.
candemasera@gmail.com

Leandro Gabriel Gutierrez

Grupo de Síntesis Orgánica y Materiales (Instituto de Química Aplicada del Litoral). Argentina.
lgutierrez@fiq.unl.edu.ar

Resumen

En el siguiente trabajo se propuso una formulación a base de pectina obtenida de las cáscaras de naranja sobre la cual se variaron los tiempos de secado y de agitación hasta lograr una película con las características deseadas. Para el correcto logro de las características del film se agregaron compuestos como el glicerol y el alginato de sodio los cuales brindaron mejoras en las propiedades físicas de las películas. Luego de encontrar los tiempos adecuados para obtener el film deseado se realizaron diversos ensayos para determinar las propiedades de dichas películas, entre los que se encuentran: determinación del espesor, biodegradabilidad en suelo, permeabilidad al vapor de agua, contenido de humedad y comportamiento a la hinchazón.

Palabras clave: Cáscaras de naranja, alginato de sodio, biopolímeros, películas

Abstract

In the following work, a formulation based on pectin obtained from orange peels as a natural polymer was proposed, on which the drying and agitation times were varied until a film with the desired characteristics was obtained. For the correct achievement of the film characteristics, compounds such as glycerol and sodium alginate were added, which provided improvements in the physical properties of the films. After finding the appropriate times to obtain the desired film, several tests were carried out to determine the physical and chemical properties of the films, including: determination of thickness, biodegradability in soil, water vapor permeability, moisture content and swelling behavior.

Keywords: Orange peels, sodium alginate, biopolymers, films

Introducción

Anualmente se producen varios millones de toneladas de empaques y envasados plásticos derivados de olefinas en todo el mundo, los cuales son utilizados en la vida cotidiana para el transporte y preservación de alimentos en condiciones seguras (Abera et al., 2023), acumulándose en el ecosistema a un ritmo de 300-400 millones de toneladas por año, siendo los envases de plásticos no biodegradables la mayor fuente de residuos a nivel mundial (Villanueva et al., 2023).

Por esta razón es que se buscan alternativas implementando materiales biodegradables en forma de películas para utilizarlos en algunas aplicaciones como recubrimientos alimenticios o aplicaciones biomédicas (Shabeena et al., 2023). La producción de biopolímeros a base de proteínas, lípidos, polisacáridos y combinaciones de estos han generado polímeros con características beneficiosa en cuanto al impacto ambiental ya que son biodegradables, biocompatibles, hidrofílicos, termoestables y no tóxicos para los seres en general (Thi et al., 2023). Dentro de esta clasificación se encuentran las pectinas.

La pectina es un heteropolisacárido que puede obtenerse a partir de las cáscaras de naranja y posee propiedades de gelificación, estabilidad de emulsiones y suministro de fibra nutricional (Afotey et al., 2023; Roy et al., 2023).

En Argentina, la citricultura es una de las actividades frutícolas más importantes. De la producción total de cítricos, el 35% está representado por la variedad de naranja (Larocca, 1995). Las cáscaras de naranja representan alrededor del 45% del volumen total del cítrico, dando como consecuencia, cantidades significativas de cáscara de naranja que están disponibles como subproductos (Yeoh et al., 2008), de los cuales puede obtenerse pectina en forma abundante (Rodsamran & Sothornvit, 2019).

La pectina generalmente se extrae con agua caliente acidificada. Para la acidificación del agua, el uso del ácido mineral puede causar la corrosión del equipo, así como también puede ser perjudicial para el medio ambiente. En lugar de ácido mineral, el uso de un ácido orgánico es un enfoque más adecuado ambientalmente, y debido a la baja capacidad de disociación, provoca una menor despolimerización de la pectina (Güzel & Akpınar, 2019).

Este compuesto natural obtenido de los cítricos se utiliza como elemento principal en la síntesis del film, donde se implementan plastificantes que mejoran sus propiedades físicas, haciéndolo menos rígido y frágil. Principalmente en la industria alimenticia y farmacéutica se utiliza el glicerol, sorbitol, manitol y xilitol, debido a su biocompatibilidad (Kok & Wong, 2018). En este trabajo se implementa el uso de glicerol para la obtención de una película biodegradable que pueda estar en contacto con alimentos. Además, en el desarrollo de la formulación fue necesario implementar un agente entrecruzante como lo es el alginato de sodio. Este polisacárido tiene como características principales su biocompatibilidad y su capacidad para estabilizar soluciones, gelificar y formar películas (Villanueva et al., 2023).

De lo expresado, la motivación de este estudio fue desarrollar películas con características físicas y biodegradables deseables, a través de un proceso simple con cáscara de naranja de desecho, del que se extrajo pectina aprovechable como ingrediente principal. Así, el objetivo fue desarrollar y comprender el comportamiento y propiedades de películas biodegradables con una matriz de alginato, glicerol y dicha pectina.

Metodología

Materiales

Para la formulación del film se utilizó la pectina obtenida a partir de cáscaras de naranjas recolectadas de forma domiciliar por el método de hidrólisis ácida asistida por microondas (Ambrogio et al., 2019). El resto de los productos químicos utilizados en la preparación son de grado analítico, entre los que se mencionan, el glicerol ($C_3H_8O_3 \geq 99,0\%$ de pureza), alginato de sodio $(C_6H_7O_6Na)_n$ y agua destilada.

Preparación de las películas

Las películas se prepararon mediante el método de Casting descrito por (Azarifar et al., 2019) con algunas modificaciones. Inicialmente, se colocó agua destilada (95,87% p/p) en un vaso de precipitado de vidrio y luego pectina (1,83% p/p). Se agitó manteniendo la temperatura a 40°C hasta observar la total disolución. Transcurrido este tiempo, se agregó alginato de sodio (1,37% p/p), continuando con el calentamiento y agitación. Luego, se adicionó glicerol (0,91% p/p). Para finalizar se vertió la solución en las placas de Petri y se dejó secar en estufa a 40 °C.

Caracterización de las películas

Las películas obtenidas se caracterizaron mediante ensayos fundamentales, entre los que se encuentran: espesor; determinación de contenido de humedad, comportamiento a la hinchazón; permeabilidad al vapor de agua y biodegradabilidad de las películas en el suelo. Cada ensayo se realizó por triplicado, expresando su promedio y desviación estándar..

1. Espesor

Para medir el espesor se usó un micrómetro Schwys con una precisión de 0,01 mm. Las medidas se realizaron por triplicado en puntos elegidos al azar según la técnica propuesta por (Pellá et al., 2020). Luego, se calculó el valor promedio y su correspondiente desvío.

2. Contenido de humedad (MC)

En la determinación del contenido de humedad se pesaron muestras del film con un área cuadrada de 4 cm² de superficie y, luego, se colocaron en estufa a 105 °C. Tras 18 h en la estufa se midió una masa final según el procedimiento propuesto por (Khedri et al., 2021). Se determinó el MC, usando la ecuación (1).

$$MC (\%) = \frac{M_o - M_f}{M_o} \times 100\% \quad [1]$$

Teniendo en cuenta esta ecuación se registró la masa de la muestra inicial (m_o) antes de colocarla en la estufa y la masa seca (m_f) después de 18 h en la estufa.

3. Comportamiento de hinchazón (SW)

Se tomaron muestras de 4 cm² de área, previamente pesadas y se sumergieron en 20 ml de buffer de pH 4,1 - 7,4 y 11,7. Luego de períodos determinados de 5 minutos de tiempo, cada muestra fue retirada, el exceso de buffer se quitó con un papel de filtro y se determinó su peso húmedo midiendo la masa de las muestras en un vidrio reloj y calculando, por diferencia, la masa real de estas siguiendo a (Pereira et al., 2013) con algunas modificaciones. La hinchazón se calcula usando la ecuación (2):

$$SW (\%) = \frac{W_h - W_d}{W_d} \times 100\% \quad [2]$$

W_h corresponde al peso húmedo de la muestra y W_d representa el peso en seco.

4. Permeabilidad al vapor de agua

Siguiendo una modificación de la metodología planteada por (Di et al., 2019), se colocó el film en la parte superior de dos frascos de vidrio de igual volumen, uno se llenó con cloruro de calcio anhidro, mientras que, al que era el control se le colocó perlas de vidrio, logrando así equiparar el peso en los dos recipientes. Luego, se mantuvieron en un secador con solución saturada de cloruro de calcio. Finalmente, transcurridos 10 días, se registró el peso de cada frasco. La permeabilidad al vapor de agua (WVP) se calculó con la ecuación 3:

$$WVP = \frac{100}{10 \text{ días } V} \times [(mf - mi) - (mcf - mci)] \quad [3]$$

Donde V (mL) es el volumen del recipiente; la diferencia (mg) del peso final e inicial; la diferencia (mg) del peso final e inicial entre los frascos control.

5. Biodegradabilidad de las películas en suelo

Para comprobar la degradación de las películas en el suelo se siguió una metodología propuesta por (Kahya et al., 2022). Primero se recortaron las películas en dimensiones de 4 cm² y se llenaron vasos de plástico desechables de 180 ml con tierra (pH 7,7). Luego, las películas se enterraron en el lado medio del suelo después de que se registraron los valores de masa iniciales. Finalmente, se hidrataron con 5 ml de agua destilada cada día desde el inicio del experimento. Los valores de masa se registraron luego de intervalos de 2 días sacando las películas del suelo y limpiando el exceso de tierra que poseen en su superficie, con ayuda de un papel de filtro.

Resultados y discusión

Se sintetizaron diversas películas cambiando parámetros como la temperatura y agitación hasta el logro de una película delgada, maleable y transparente. Una vez obtenida la película con dichas características deseadas se le evaluaron propiedades físico-químicas obteniéndose como resultados un espesor del film uniforme de 0,05±0,01 mm, el contenido de humedad fue del 13,00±0,77%.

En referencia al comportamiento de hinchazón del film, se encontró que el mismo tiene mayor capacidad de absorción en una solución de pH 7,4 en la que se disolvió en menos de 5 minutos; en cambio para el pH 4,1 se disolvió en menos de 15 minutos y en un pH mayor, de 11,7 luego de 15 minutos todavía seguía material sin disolver, por lo que la capacidad de absorción del material en dicha solución es mucho menor. La biodegradabilidad de film dio como resultado una degradación del 67,22% en 14 días, por lo que es un resultado óptimo si se busca aplicarlo como material sustituyente de envoltorios plásticos. El análisis de la permeabilidad al vapor mostró que la película del espesor determinado anteriormente permite que por cada 213,77 mg de película se filtra 1 ml de vapor en un intervalo de 1 día.



Figura 1: Transparencia de la película final, determinada por la proporción de pectina utilizada.

Conclusiones

En el presente trabajo se sintetizó una película biodegradable a base de pectina obtenida de residuos domiciliarios. El método implementado para la obtención de esta formulación fue el método de Casting. Este método puede ser escalado a nivel industrial debido a su sencillez para producir películas. Así, por medio de la combinación de reactivos amigables con el medio ambiente fue posible desarrollar biopolímeros de potencial interés industrial.

Las propiedades físicas evaluadas sobre esta película confirman que este producto tiene la capacidad de cumplir determinadas expectativas relacionadas a diferentes líneas de producción. Esto se debe a que, entre los ensayos realizados, se llegó que la película posee una alta rapidez de descomposición en el suelo y en el agua, como así también una baja permeabilidad al vapor. Los resultados indican que el material desarrollado podría ser considerado para estudios biomédicos y empaquetados alimenticios.

Agradecimientos

Se agradece a la Dra. Vanina Guntero, directora del grupo Productos Naturales y Materiales (ProNaM) (UTN - FRSFco) y al Dr. Cristián Ferretti, director del Grupo de Síntesis Orgánica y Materiales (GSOM) (IQAL-UNL-CONICET) por su guía y acompañamiento durante la realización del trabajo.

Referencias bibliográficas

- Afotey, B., Agbenorhevi, J. K., De-souza, L. D. K., Logosu, J. K., Kpodo, F. M., & Falade, K. (2023). Okra (*Abelmoschus esculentus* L.) pectin yield as influenced by particle size and extraction solvent. *Food Chemistry Advances*, 100339. <https://doi.org/10.1016/j.focha.2023.100339>
- Ambrogio, V., Piovano, F., Guntero, V. A., Ferretti, C. A., Mancini, P. M., & Kneeteman, M. N. (2019). Obtención de pectinas a partir de un subproducto del procesamiento de cítricos de naranja. XXIV Congreso Nacional de Estudiantes de Ingeniería Química - II Congreso Binacional Argentina - Chile, 4-7.
- Azarifar, M., Ghanbarzadeh, B., Sowti, M., Akhondzadeh, A., Abdulkhani, A., Noshirvani, N., & Hosseini, M. (2019). The optimization of gelatin-CMC based active films containing chitin nanofiber and *Trachyspermum ammi* essential oil by response surface methodology. *Carbohydrate Polymers*, 208(December 2018), 457-468. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.005>
- Di, A., Drannikov, A., Surgutskaia, N. S., Ozaltin, K., Postnikov, P. S., Marina, T. E., & Sedlarik, V. (2019). International Journal of Biological Macromolecules Chitosan-collagen based film for controlled delivery of a combination of short life anesthetics. *International Journal of Biological Macromolecules*, 140, 1183-1193. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.228>
- Güzel, M., & Akpınar, Ö. (2019). Valorisation of fruit by-products: Production characterization of pectins from fruit peels. *Food and Bioproducts Processing*, 115, 126-133. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.03.009>
- Kahya, N., Melek, S., Oztürk, S., Yolaç, A., Torlak, E., & Erim, F. B. (2022). International Journal of Biological Macromolecules Antioxidant and antimicrobial chitosan films enriched with aqueous sage and rosemary extracts as food coating materials: Characterization of the films and detection of rosmarinic acid release. *217(July)*, 470-480. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.07.073>
- Khedri, S., Sadeghi, E., Rouhi, M., Delshadian, Z., Mortazavian, A. M., de Toledo Guimarães, J., fallah, M., & Mohammadi, R. (2021). Bioactive edible films: Development and characterization of gelatin edible films

incorporated with casein phosphopeptides. *Lwt*, 138, 110649.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110649>

Kok, J. M., & Wong, C. (2018). Physicochemical properties of edible alginate film from Malaysian *Sargassum polycystum* C. Agardh. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 9(July), 87–94.
<https://doi.org/10.1016/j.scp.2018.07.001>

Larocca, L. (1995). La citricultura en Argentina. Manual para Productores de Naranja y Mandarina de la Región del Río Uruguay. SECRETARIA DE AGRICULTURA PESCA Y ALIMENTACION - INTA.

Pellá, M. C. G., Silva, O. A., Pellá, M. G., Beneton, A. G., Caetano, J., Simões, M. R., & Dragunski, D. C. (2020). Effect of gelatin and casein additions on starch edible biodegradable films for fruit surface coating. *Food Chemistry*, 309, 125764. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125764>

Pereira, R., Mendes, A., & Bártolo, P. (2013). Alginate / Aloe vera hydrogel films for biomedical applications. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 5, 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2013.01.042>

Rodsamran, P., & Sothornvit, R. (2019). Microwave heating extraction of pectin from lime peel: Characterization and properties compared with the conventional heating method. *Food Chemistry*, 278, 364–372. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.11.067>

Roy, S., Priyadarshi, R., Ł, Ł., Biswas, D., Chandel, V., & Rhim, J. (2023). International Journal of Biological Macromolecules Recent progress in pectin extraction , characterization , and pectin-based films for active food packaging applications: A review. 239(December 2022). <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124248>

Shabeena, M., Kouser, S., Prabhu, A., Nagaraja, G. K., Warale, D., & Manasa, D. J. (2023). Journal of Drug Delivery Science and Technology Biocompatible pectin-functionalised-halloysite loaded poly (vinyl alcohol) nanocomposite films for tissue engineering applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 82(October 2022), 104320. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2023.104320>

Thi, T., Nguyen, T., Thi, N., Tran, K., & Quoc, T. (2023). Passion fruit peel pectin / chitosan based antibacterial films incorporated with biosynthesized silver nanoparticles for wound healing application. *Alexandria Engineering Journal*, 69, 419–430. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.01.066>

Villanueva, V., Vald, F., Zú, R. N., Villamizar-sarmiento, M. G., Soto-bustamante, E., Romero-hasler, P., Luisa, A., Tapia, J., Lisoni, J., Oyarzun-ampuero, F., & Valenzuela, C. (2023). Food Hydrocolloids Development of biodegradable and vermicompostable films based on alginate and waste eggshells. 142(January). <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.108813>

Yeoh, S., Shi, J., & Langrish, T. A. G. (2008). Comparisons between different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels. *Desalination*, 218(1–3), 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.018>