

Nanofibras de celulosa obtenidas a partir de residuos de plátano macho y su aplicación como reforzamiento de películas biodegradables

J. J. Islas-Hernández¹, R. A. González-Soto¹, S. J. Guzmán-Ozuna²

1 Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del Instituto Politécnico Nacional, Carretera Yautepec-Jojutla, Km. 6, calle CEPROBI No. 8, Col. San Isidro, Yautepec, Morelos, México. C.P. 62731. 2 Instituto Tecnológico de Acapulco, Avenida Instituto Tecnológico S/N, Crucero del Cayaco, Acapulco, Gro. México. C.P. 39905. rsoto@ipn.mx

RESUMEN: Los problemas de contaminación por residuos sólidos han estimulado los esfuerzos en investigación y desarrollo para elaborar nuevos materiales de embalaje biodegradables. En el presente estudio se propone la elaboración de películas biodegradables elaboradas con almidón de papa como matriz polimérica y reforzadas con nanocelulosas obtenidas de residuos agrícolas del cultivo de plátano macho (pseudotallo, raquis y cáscara), se determinó el diámetro hidrodinámico y potencial z de las nanocelulosas, se midieron las propiedades mecánicas de las películas y se observó la distribución de las nanocargas dentro de la matriz polimérica por microscopía confocal. El valor más alto de la tensión a la fractura se observó en la película con nanocelulosa de raquis, mientras que la película con nanocelulosa de cáscara obtuvo una mayor elongación. Mediante microscopía confocal se logró observar que las películas mostraban mayor homogeneidad en la distribución de las nanofibras dentro de la matriz polimérica, fue la de cáscara, dato que concuerda con su menor valor de diámetro hidrodinámico y un potencial z de -34.6 mV. La adición de nanofibras de cáscara, pseudotallo y raquis de plátano macho produjo efectos diferenciados al ser adicionadas a películas de almidón de papa, logrando un mejoramiento en sus propiedades mecánicas.

Palabras clave: Películas biodegradables, nanocelulosa, plátano.

ABSTRACT: The problems of contamination by solid waste have stimulated research and development efforts to develop new biodegradable packaging materials. In the present study, it was proposed the elaboration of biodegradable films made with potato starch as a polymeric matrix and reinforced with nanocelluloses obtained from agricultural residues of the “macho” banana crop (pseudo-stem, rachis and peel), the hydrodynamic radius and z potential of nanocelluloses was determined. The mechanical properties of the films were measured and the distribution of the nano-charges within the polymer matrix was observed by confocal microscopy. The highest value of the fracture stress was observed in the film with rachis nanocellulose, while the film with peel nanocellulose obtained a greater elongation. By means of confocal microscopy it was observed that the films with peel nanocellulose showed greater homogeneity in the distribution within the polymeric matrix, this data agrees with the lower value of hydrodynamic diameter and a z potential of -34.6 mV. The addition of peel, pseudo-stem, and banana rachis nanofibers produced differentiated effects when added to potato starch films, achieving an improvement in their mechanical properties.

Keywords: Biodegradable films, nanocellulose, banana

Área: Aprovechamiento y valoración de subproductos

INTRODUCCIÓN

El impacto ambiental, causado por la excesiva cantidad de residuos no biodegradables desechados diariamente, ha estimulado los esfuerzos en investigación y desarrollo para elaborar nuevos materiales de embalaje biodegradables. Los materiales biodegradables son aquellos materiales o sustancias que pueden degradarse, gracias a la acción metabólica de microorganismos, convirtiéndose en dióxido de carbono, agua y biomasa (Leja y Lewandowics, 2010). Actualmente, los polisacáridos son una de las opciones más convenientes para la elaboración de materiales biodegradables, ya que estos se obtienen de productos naturales. El almidón es un polisacárido termoplástico, versátil y abundante, que se puede obtener a bajo precio; y es uno de los materiales más prometedores para sustituir a los plásticos utilizados como materiales de empaque; sin embargo, debido a su naturaleza hidrofílica, las propiedades de barrera y mecánicas de las películas de almidón son pobres (Majdzadeh-Ardakani *et*

al., 2010). La aplicación de diversos aditivos a las películas de almidón para mejorar estas propiedades, ha sido ampliamente estudiada. Se ha probado la adición de nanopartículas para formar nanocompuestos (materiales formados por dos o más fases, donde al menos una de ellas tiene una de sus tres dimensiones a escala nanométrica); las nanopartículas actúan como material de refuerzo dentro de la matriz polimérica, haciendo más resistente al polisacárido y evitando también la difusión de los gases y el vapor de agua (Chivrac *et al.*, 2010).

La celulosa es el polímero orgánico más abundante en la naturaleza, químicamente es un polímero lineal hecho con varios cientos de miles de unidades repetitivas de β (1-4) D-glucosa (Klemm *et al.*, 2005). Físicamente, la celulosa es encontrada en forma de microfibrillas constituidas de dominios amorfos y cristalinos en combinación con otras sustancias como la lignina, hemicelulosa y proteínas, siendo la unidad estructural básica de las paredes celulares de las plantas. La celulosa es un ejemplo clásico en el que existen elementos de refuerzo como microfibrillas semejantes a cerdas que son biosintetizadas y depositadas de una manera continua. El prometedor rendimiento de las fibras de celulosa y su abundancia alienta la utilización de residuos agrícolas, que actúan como la principal fuente de celulosa. Las fibras naturales son una alternativa amigable al medio ambiente a las fibras de vidrio utilizadas en materiales compuestos tradicionalmente comerciales (Mohanty *et al.*, 2000; Eichhorn *et al.*, 2001). Las fibras celulósicas ofrecen grandes oportunidades para desarrollar nuevos compuestos estructurales de peso ligero ecológicamente adaptable, debido a sus atractivas propiedades, como la baja densidad, biodegradabilidad, reciclabilidad, renovabilidad y bajo costo (Lu *et al.*, 2008). Diversos autores han estudiado el efecto de la adición de nanofibras de celulosa en películas de almidón, informando que el aumento de éstas nanofibras de celulosa disminuye la permeabilidad al vapor de agua, la solubilidad, y la difusión del agua en comparación con películas de almidón sin fibras (Muller *et al.*, 2009).

El término nanocelulosa generalmente se refiere a materiales celulósicos que tienen al menos una dimensión en el intervalo de nanómetros. A través de distintos procesos mecánicos, químicos, enzimáticos o biológicos, es posible obtener nanofibras y nanocristales de celulosa, que son las formas estructurales más básicas de este polisacárido. La industria agrícola es una de las principales fuentes de generación de residuos sólidos celulósicos, que se pueden obtener a partir de pseudotallos, raíces, hojas u otras partes de las plantas que no son utilizadas. Estos residuos pueden permitir la obtención de productos sustentables y no contaminantes. La industria platanera produce una gran cantidad de residuos vegetales, de los cuales, después de un proceso de extracción alcalina y blanqueo se obtiene celulosa, que puede ser utilizada para producir nanocelulosa; y servir como material de refuerzo dentro de matrices poliméricas de almidón, para formar películas biodegradables más resistentes y menos permeables a gases y agua (Shah *et al.*, 2005). El objetivo del presente estudio fue obtener nanofibras de celulosa a partir del pseudotallo, raquis y cáscara de plátano macho, que son desechos del cultivo y consumo de este fruto; las nanofibras se distribuyeron homogéneamente dentro de una matriz polimérica de almidón de papa para formar una película biodegradable y se midieron las propiedades mecánicas de la película.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizaron la cáscara, pseudotallo y raquis de plátano macho (*Musa paradisiaca* L), los cuales fueron previamente sometidos a un proceso de secado a 45°C y una posterior molienda. Se utilizó almidón de papa nativo de Industrias Alimenticias FABP, S.A. de C.V.; glicerol ACS para uso en el laboratorio (Productos Químicos Monterrey, S.A. de C.V.). Todos los reactivos químicos utilizados fueron grado analítico.

Obtención de nanocelulosa

Para la extracción de la celulosa a partir del pseudotallo, raquis y cáscara de plátano macho se utilizó un proceso adaptado de las metodologías propuestas por Abraham *et al.* (2011) y Cherian *et al.* (2008), que consistió en un tratamiento alcalino con 2% de hidróxido de sodio. Posteriormente, la fibra macerada se procesó en una autoclave a una temperatura de 125 °C. Finalmente, la fibra se sometió a

blanqueó con hipoclorito de sodio y se sometió a una hidrólisis parcial, utilizando ácido oxálico, seguido de un segundo paso en autoclave. La nanocelulosa, se obtuvo mediante una hidrólisis ácida con una solución al 15% p/p de H₂SO₄ a 45°C.

Determinación del tamaño y potencial Z de las nanocelulosas

Se determinó el diámetro hidrodinámico (DH) y el potencial zeta (PZ) de las nanofibras, midiendo el patrón de dispersión de luz dinámico (DLS) en un equipo Litesizer 500, Anton-Paar (Austria). La medición se realizó a una temperatura de 21°C, con un tiempo de medición de 10 s y 30 corridas.

Obtención de películas

Las películas se elaboraron por el método de vaciado en placa o “casting” (Mali *et al.*, 2002). Se utilizó almidón de papa nativo (4 % p/p BS) como matriz polimérica y glicerol (30 % p/p en relación al almidón) como plastificante. Se adicionaron las nanocelulosas de pseudotallo (NP), raquis (NR) o cáscara (NC) (2.5 % p/p en relación al almidón) previamente ultrasonizadas durante 20 min a una amplitud del 75% en un procesador ultrasónico Hielscher, modelo UP200St (Alemania); para el proceso de ultrasonificación, las nanocelulosas se colocaron en baño de hielo, para evitar el sobrecalentamiento. Las películas se acondicionaron durante 48 h a una humedad relativa (HR) del 57% a 25° ± 2° C, en un desecador que contenía una solución saturada de bromuro de sodio.

Microscopía confocal

Se utilizó un microscopio confocal ZEISS LSM 800 with Airyscan (Germany), equipado con detectores GaAsP PMT (fosforo de arseniuro de galio). La longitud de onda de excitación fue 488 nm, en un intervalo de 450 a 700 nm, láser de uso con excitación de 0.7% y un objetivo de 2x10 (200). Las imágenes transversales (x-z) presentadas aquí se construyeron a partir de una serie de escaneos de líneas horizontales, se promediaron alrededor de 20 escaneos para reducir el ruido.

Propiedades mecánicas de las películas reforzadas con nanofibras de celulosa

Se utilizó el método estándar ASTM, D-992-95 (ASTM, 1989) en un Texturómetro Stable Micro Systems, modelo TA-XT2i (UK). Se midió la tensión a la fractura (TF), porcentaje de elongación (% E) y el módulo de Young (MY) de las películas.

Análisis estadístico.

Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de significancia del 5% ($\alpha = 0.05$ utilizando el programa SigmaStat. Para detectar diferencias entre los valores medios de las propiedades, se utilizó la prueba de rangos múltiples de Tukey ($p \leq 0.05$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Diámetro hidrodinámico y Potencial zeta de las fibras de nanocelulosa

La dispersión de luz dinámica (DLS) permite relacionar el desplazamiento aleatorio de las partículas con el diámetro hidrodinámico (DH) de éstas. Este diámetro dependerá de la fuerza iónica del medio, de la concentración de la disolución, de la temperatura y de su índice de refracción. Esta técnica permite estimar el tamaño de las nanopartículas tomándolas como un conjunto. De hecho, el valor obtenido es un promedio de toda la muestra, lo que permite estimar su polidispersidad (Linàs y Sánchez-García, 2013). En la tabla I se muestra el valor de DH para NP, NR y NC; se puede observar el tamaño de las partículas es menor para las NC, seguidas por NP y las más grandes son las NR. El potencial zeta (PZ) está relacionado con la carga superficial de las nanopartículas y es muy útil para evaluar la estabilidad y el grado de agregación de las nanopartículas. Si se obtiene un elevado valor absoluto de PZ, las nanopartículas tenderán a repelerse entre sí y no flocularán. Sin embargo, si las nanopartículas presentan unos bajos valores de PZ, éstas acabarán floculando ya que no existe ninguna fuerza que lo impida. En general, la línea divisoria entre suspensiones estables e inestables se establece en el rango de +30 mV o -30 mV. Por otra parte, un potencial positivo es altamente recomendable para

favorecer la internalización de las nanopartículas en membranas celulares para aplicaciones biológicas (Linàs y Sánchez-García, 2013). El PZ de las NP, NR y NC se muestra en la tabla I, para todas las muestras el valor fue negativo, siendo para la NC el único que presentó un valor absoluto mayor a 30 mV, por lo que puede esperarse que ésta nanofibra pueda dispersarse de mejor manera en la matriz polimérica debido a su menor tamaño y mayor valor de PZ.

Tabla I. Tamaño y potencial zeta de nanofibras de celulosa de pseudotallo, raquis y cáscara de plátano macho

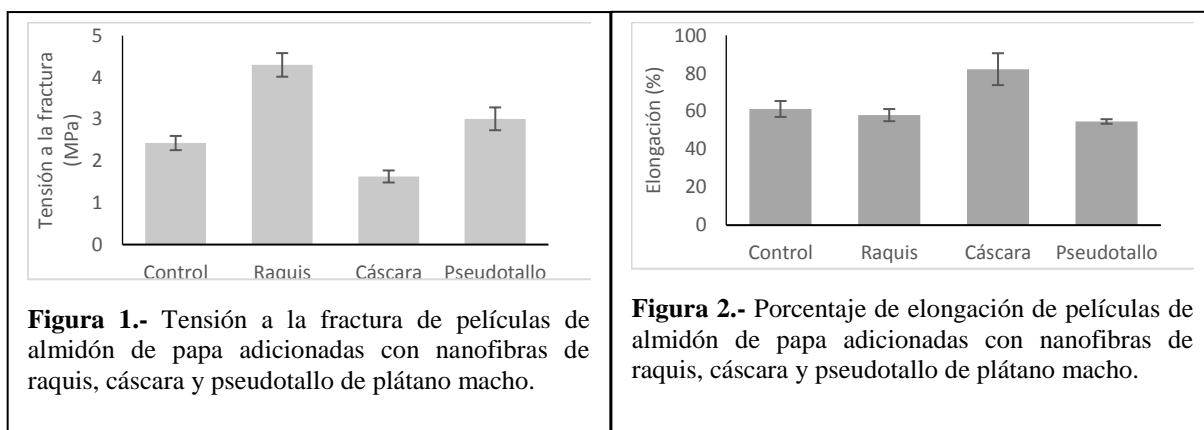
Muestra de nanocelulosa	Diámetro hidrodinámico (nm)	Potencial zeta (mV)
Pseudotallo	522.31	-21.5
Raquis	659.51	-18.6
Cáscara	242.46	-34.6

Propiedades mecánicas, de barrera y porcentaje de solubilidad

En la Figura 1 se muestran los resultados de la tensión a la fractura (TF) de las películas de almidón de papa con NP, NR y NC, así como de la película control (sin nanocelulosa). La TF expresa la fuerza máxima que la película puede soportar antes de que se rompa, en un área de sección transversal (Mali *et al.*, 2006). Se ha reportado que la adición de nanopartículas, como las nanofibras de celulosa, produce un aumento en la TF de películas de almidón (Hietala *et al.*, 2013). Con la adición de NP y NR hubo un aumento en la TF de las películas de almidón, al compararlas con el control; siendo los valores más altos de TF los que se encontraron en las películas con NR, para la película con NC se observó el valor más bajo de TF, incluso menor que el control. El porcentaje de elongación (%E) se define como la relación entre la variación en longitud después de la rotura de la muestra y la longitud inicial. La figura 2 muestran los resultados del %E de las películas de almidón de papa con NP, NR y NC. La película con NC obtuvo el valor más alto de %E, mientras que NR obtuvo el valor más bajo en esta propiedad. Las diferencias en las propiedades mecánicas de las películas nos indican que la interacción entre la matriz polimérica (almidón) y las nanofibras, es diferente para cada una de las fuentes de celulosa y esto puede deberse al tamaño y potencial z que presentan cada una de las nanofibras, ya que NC mostró el valor más bajo de DH y el más alto de PZ, y a la inversa, NR obtuvo los valores más altos de DH y más bajos de PZ, es así que puede esperarse una mayor dispersión de las nanofibras en la muestra de cáscara que en la de raquis.

Microscopía confocal

Debido a que las nanofibras de celulosa tienen una fluorescencia natural, es posible observar la distribución de las fibras en las películas y estudiar su comportamiento dependiendo de la ubicación en



la que se encuentra dentro de la matriz polimérica. La Figura 3 muestra las imágenes tomadas por microscopía confocal de las películas, cómo se menciona antes, se observa una mejor distribución de

las fibras en la película reforzada con NC (Figura 3a) en comparación con NR (Figura 3b) y NP (Figura 3c), evidenciando que hubo una mejor separación de las fibras individuales y mejor distribución, que se relaciona con sus propiedades mecánicas, ya que se trata de la muestra más elástica. La película con NR muestra una distribución de tamaños heterogénea, y se observan agregados, esto puede estar relacionados con el alto valor de DH y el bajo PZ que mostró esta nanofibra y se relaciona con el hecho de que es la muestra que presenta más dureza y menor elasticidad.

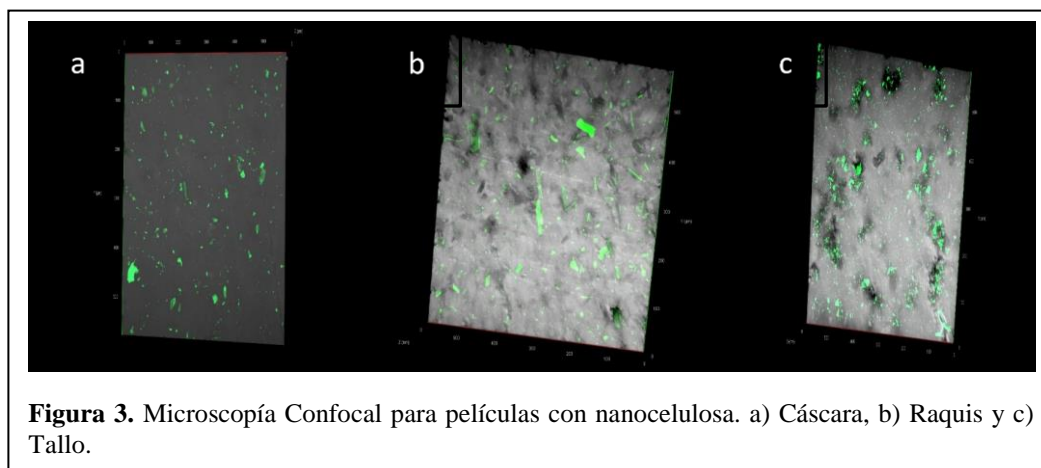


Figura 3. Microscopía Confocal para películas con nanocelulosa. a) Cáscara, b) Raquis y c) Tallo.

CONCLUSIONES

La forma en que interactúan con la matriz polimérica cada una de las nanocelulosas obtenidas de diferente fuente va a interferir en las propiedades de las películas resultantes, pues a pesar de que son obtenidas a partir de residuos de la misma planta, presentan diferentes morfologías tamaños y comportamientos, como ya se observó con los resultados obtenidos en esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA.

- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P. & Bohn, A. 2005. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 3358 – 3393.
- Abraham, E., Deepa, B., Pothan, L. A., Jacob, M., Thomas, S., Cvelbar, U., et al. 2011. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. *Carbohydr. Polym.* 86, 1468–1475.
- ASTM (1989). Standard methods for water vapor transmission of materials. *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- Cherian, B. M., Pothan, L. A., Nguyen-Chung, T., Mennig, G., Kottaisamy, M., & Thomas, S. 2008. Novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibers and characterization. *J. Agric. Food Chem.* 56, 5617–5627.
- Chivrac, F., Pollet, E. Dole, P. & Avérous, L. 2010. Starch-based nano-biocomposites: Plasticizer impact on the montmorillonite exfoliation process. *Carbohydr. Polym.* (79) 941-947.
- Eichhorn, S. J., Baillie, C. A., Zafeiropoulos, N., Mwaikambo, L. Y., Ansell, M. P., Dufresne, A., et al. 2001. Review: Current international research into cellulosic fibres and composites. *J. Mat. Sci.* 36(9), 2107–2131.
- Hietala, M., Mathew, A. & Oksman, K. 2013. Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. *Eur. Polym. J.* (49), 950-956.
- Leja, K., & Lewandowicz, G. 2010. Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers- a Review. *Polish J. Env. Studies*, 19(2), 255-266.
- Llinàs, M. C. & Sánchez-García, D. 2014. Nanopartículas de sílice: preparación y aplicaciones en biomedicina. *AFINIDAD LXXI*, (565), 20-31.
- Lu, J., Askeland, P., & Drzal, L. T. 2008. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. *Polymer*, (49), 1285–1296.

- Majdzadeh-Ardakani, K., Navarchian, A. H. & Sadeghi, F. 2010. Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Carbohydr. Polym.* (79), 547–554.
- Mali, S., Grossmann, M. V. E., García, M. A., Martino, M. N. & Zaritzky, N. E. 2002. Microstructural characterization of yam starch films. *Carbohydr. Polym.* (50), 379-386.
- Mali, S., Grossmann, M. V., García, M. A., Martino, M. M. & Zaritzky, N. E. 2006. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *J. Food Eng.* (75), 453-460.
- Mohanty, A. K., Misra, M., & Hinrichsen, G. (2000). Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: An Overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, 276-277, 1–24.
- Müller, C. M., Laurindo, J. B. & Yamashita, F. 2009. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. *Food Hydrocolloid.* (23), 1328-1333.
- Shah, M. P., Reddy, G. V., Banerjee, R., Babu, P. R. & Kothari, I. L. 2005. Microbial degradation of banana waste under solid state bioprocessing using two lignocellulolytic fungi (*Phylosticta* spp. MPS-001 and *Aspergillus* spp. MPS-002). *Process Biochem.* (40), 445-451.