

DESARROLLO DE BIOPELÍCULAS TERMOPLASTIFICADAS A BASE DE ARABINOXILANOS EXTRAÍDOS DEL BAGAZO DE CEBADA

J. G. Pérez-Flores¹, A. Castañeda-Ovando^{1,*}, E. Contreras-López¹, M. Bautista-Ávila²,
C. Velázquez-González², R. Cariño-Cortés³

¹Área Académica de Química, UA EH, Mineral de la Reforma, Hidalgo

²Área Académica de Farmacia, UA EH, San Agustín Tlaxiaca, Hidalgo

³Área Académica de Medicina, UA EH, Pachuca de Soto, Hidalgo

* Autor de correspondencia: ovandoa@uah.edu.mx

RESUMEN

El bagazo de cebada (BC) es un residuo generado durante la producción de cerveza y representa aproximadamente el 85% respecto a la materia prima. El BC es una fuente potencial para extraer polisacáridos de alto valor agregado, entre los que se encuentran los arabinosilanos (AXs) de la goma de bagazo de cebada (GBC). En el presente trabajo, se propone la extracción de la GBC para su uso en la obtención de biopelículas termoplastificadas. La extracción de GBC consistió en una hidrólisis alcalina y posterior precipitación con etanol al 65%. Las biopelículas se obtuvieron a partir de un extracto acuoso al 4% de GBC, utilizando como plastificante el glicerol (al 2.5 y al 5%). El análisis de GBC por FT-IR permitió confirmar la presencia de la huella dactilar de los AXs. Las pruebas mecánicas (esfuerzo máximo, elongación y módulo de elasticidad) y el análisis termogravimétrico que se realizaron a las biopelículas mostraron que el material obtenido presenta propiedades pertinentes para su uso como recubrimiento de alimentos y/o fármacos. El análisis de microscopía óptica reveló que las biopelículas termoplastificadas poseen una estructura porosa y que la concentración del agente plastificante influye en el grado de entrecruzamiento.

Palabras Clave: Goma de bagazo de cebada, extracción alcalina, arabinosilanos, películas termoplastificadas, microscopía.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, los materiales plásticos son mayoritariamente derivados del petróleo, sin embargo, a medida que los pozos petroleros se sequen, será más caro producir estos materiales. Se ha documentado que los embalajes representan el 41% del consumo total de polímeros sintéticos, por ello, existe interés por reemplazarlos con materiales extraídos a partir de la biomasa resultante de los procesos agroindustriales, que proporcionen propiedades equivalentes y que puedan ser producidos con facilidad para hacerlos económicamente competitivos [1].

Los residuos producidos por la industria alimentaria pueden llegar a considerarse candidatos idóneos para la producción de biomateriales. De hecho, se sabe que la industria de procesamiento de cereales genera un porcentaje alto de residuos con valor agregado, debido a que se componen de polisacáridos, tales como celulosa y hemicelulosas. Por ejemplo, durante el proceso de producción de la cerveza, las paredes celulares no hidrolizadas durante la germinación, se eliminan en el bagazo, que representa hasta el 85% de los residuos totales y se generan aproximadamente 20 kg por cada 100 L de cerveza [2]. El bagazo de cebada (BC) se compone por 75% de humedad, diferentes polisacáridos, como arabinosilanos (AX, 22-23%), celulosa (12-25%), almidón (4%) y β -glucanos [3]. Los AX tienen una

cadena lineal principal de D-xilopiranosilos, unidos por enlaces β -(1 \rightarrow 4), a la cual, se unen α -L-arabinofuranosilos, por medio de enlaces α -(1 \rightarrow 3) o α -(1 \rightarrow 2), o ambos [4].

En investigaciones previas, se ha demostrado que los AX obtenidos de la cáscara de cebada y del grano, poseen la capacidad de formar películas [1,5]. Sobre las aplicaciones tecnológicas, se ha reportado que las películas de xilanos, un grupo de hemicelulosas, presentan baja permeabilidad al oxígeno y que pueden usarse como materiales de barrera al oxígeno en la industria alimentaria [6]. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue extraer una goma de bagazo de cebada (GBC) a partir de la hidrólisis alcalina de residuos provenientes de la industria cervecera, con la finalidad de evaluar su capacidad para producir películas termoplastificadas, con un potencial para su futuro uso en la industria farmacéutica y/o alimentaria.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Muestra

El BC se obtuvo de los residuos agroindustriales de una cervecería regional ubicada en Tizayuca, Hgo. La muestra se ultracongeló a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se liofilizó ($-43\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 286×10^{-3} mbar). Posteriormente, el sólido obtenido se redujo de tamaño a 0.84 mm y se almacenó en recipientes de polietileno cerrados herméticamente.

2.2. Extracción de goma de bagazo de cebada

La goma de bagazo de cebada (GBC) se obtuvo por medio de una hidrólisis alcalina, de acuerdo a la metodología reportada por Carvajal-Millán y colaboradores [7].

2.3. Caracterización del GBC por Espectroscopía FT-IR

Los espectros FT-IR se obtuvieron en un espectrofotómetro FT-IR Spectrum GX de Perkin Elmer y a partir de una pastilla de KBr, mezclando la muestra (GBC) con KBr en relación 1:100. Los espectros se obtuvieron en una ventana espectral de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

2.4. Preparación de las películas

Para la producción de las películas se mezclaron 400 mg de GBC con 10 mL de agua destilada y 250 mg de glicerol (2.5%). La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente y se sometió a agitación magnética (200 rpm, 1 h). La solución se depositó en una caja de poliestireno de 12x13 cm y se secó en una estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 12 h. Para evaluar el efecto del plastificante (glicerol), se realizó otro experimento en el que se modificó la cantidad de éste (500 mg, 5%).

2.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizó con un analizador térmico Mettler Toledo DSC822e ®, bajo una atmósfera de N_2 , con un flujo de $100\text{ cm}^3\text{cm}^{-1}$, un gradiente de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, en un intervalo de temperatura de 50 a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.6. Propiedades mecánicas

Se realizaron pruebas mecánicas para determinar la tensión a la fractura (TF), el porcentaje de elongación (%E) y el módulo de Young (Y). Éstas se realizaron de acuerdo con el estándar ASTM-D882-02 (2002) [8]. Se empleó un analizador de textura TA-TX (TA-Plus, Lloyd Instruments ®), equipado con unas pinzas mecánicas con una separación inicial de 80 mm y con una velocidad de desplazamiento de 5 mm s^{-1} . Se obtuvo el promedio y la desviación estándar de 10 réplicas (ASTM, 2010). Posteriormente, para la prueba de tensión, las películas se cortaron en rectángulos de 100 mm de largo por 10 mm de ancho. Los rectángulos fueron acondicionados en un desecador a 57% de humedad relativa con una solución saturada de NaBr, por 72 h. El espesor de cada uno de los rectángulos se determinó con un micrómetro manual electrónico (Mitutoyo ®) en 10 puntos aleatorias a lo largo del rectángulo. El promedio de las determinaciones se utilizó para calcular el área de sección transversal sobre la cual se ejerció la fuerza de tensión.

2.7. Microscopía

La superficie de las películas, se observó con un microscopio óptico Nikon Epiphot 200 ®, con una ampliación de 20, 50 y 100x, y una resolución de 1 μm . El tratamiento de imágenes se realizó con el software ImageJ 1.51j8 ®.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Obtención de goma de bagazo de cebada

La goma de bagazo de cebada (GBC) presentó un color amarillo, y un sabor y olor neutros (figura 1). El rendimiento obtenido fue de $3.6458 \pm 0.3185\%$, el cual es superior al reportado por Coelho y colaboradores [3], quienes obtuvieron un rendimiento del 3% mediante una extracción asistida por microondas (170°C , 12 min, $\text{KOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$).

El incremento en el rendimiento de extracción es debido a que se en el presente trabajo se utilizó una concentración mayor de base ($\text{NaOH}, 0.5 \text{ molL}^{-1}$), que combinado con un mayor tiempo de reacción (8 h) permitió una eficiencia en el proceso; además de realizarse a temperatura ambiente. Las condiciones experimentales evitaron que se llevaran a cabo reacciones competitivas, como es la degradación a azúcares más simples.



Figura 1. Goma de bagazo de cebada (GBC).

3.2. Espectroscopia FT-IR de GBC

Para corroborar la presencia de los grupos funcionales relacionados con AX en la GBC, se determinó su espectro FT-IR (figura 2a), en el que se observó la banda 3446 cm^{-1} que corresponde a la tensión de los grupos OH asignada a la presencia de alcoholes, agua, éteres, fenoles y compuestos relacionados; así como dos bandas asignadas a las vibraciones asimétrica (2927 cm^{-1}) y simétrica (2855 cm^{-1}) de los enlaces CH_2 que se correlacionan con el contenido de lípidos en la muestra [9-12]. En la figura 2b se presenta la región de la huella dactilar característica de los polisacáridos relacionados con AX ($1200\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$) [12-14].

Los espectros reportados de AX presentan una banda central de absorción máxima alrededor de 1044 cm^{-1} , que puede asignarse a la flexión del enlace C-OH, con una banda en 1076 cm^{-1} , relacionada con el estiramiento asimétrico del enlace glucosídico C-O-C de los galactanos y en 900 cm^{-1} , una banda característica de la vibración de los enlaces $\beta(1\rightarrow4)$ [12-13,15-16]. Las bandas en 1645 cm^{-1} (amida I) y 1530 cm^{-1} (amida II), se relacionan con el contenido de proteína, amida I es principalmente asignada al estiramiento del carbonilo polipeptídico C=O con la contribución del estiramiento de C-N [12,15]. La banda de absorción a 1385 cm^{-1} se asignó al estiramiento asimétrico del CO, lo que sugiere la presencia de grupos éster [17]. Finalmente, la baja intensidad de absorción en las señales 990 y 1155 cm^{-1} indicó una alta sustitución de arabinosa en C-3 de los residuos de xilosa [10,12]. Resultados similares han sido reportados para extractos obtenidos de pericarpios de trigo [12,16] y de cebada [3].

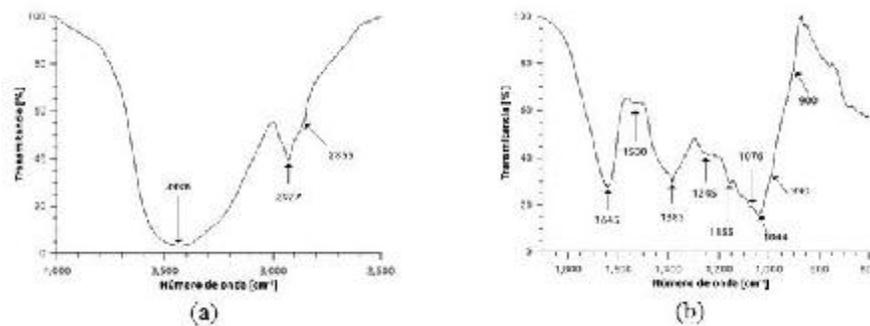


Figura 2. Espectro FTIR de los grupos funcionales presentes en la GBC: (a) ventana espectral de 2000 a 4000 cm^{-1} y (b) ventana espectral de 600 a 1800 cm^{-1} .

3.3. Obtención de películas de GBC

En investigaciones previas se ha estimado que la temperatura de transición vítrea de hemicelulosa es de 180°C [19,20]; por lo tanto, para formar una película, se necesita secar a temperaturas más altas que la temperatura ambiente, y para suprimir el efecto de la transición vítrea, se requiere adicionar un agente plastificante, como el glicerol o el sorbitol.

En este sentido, la película de GBC/glicerol (al 5%) presentó una alta elasticidad (figura 3) y buena cohesión mecánica. La adición del plastificante permitió que el polisacárido presentara mayor retención de agua, debido a que hay mayores interacciones por puente de hidrógeno.



Figura 3. Película de GBC.

3.4. Microscopía

Las micrografías de las películas se presentan en la figura 4. La morfología de la superficie revela la complejidad de las interacciones de los AX en la película, las irregularidades en este tipo de películas se atribuyen a la alta viscosidad de las soluciones.

Las figuras 4(A) y 4(B) muestran las micrografías de la película de GBC/glicerol (5%) a diferentes magnificaciones (20x y 50x, respectivamente), en las que se pueden observar microestructuras de tamaño irregular con tamaños mayores a $350\text{ }\mu\text{m}$. Las micrografías de la película de GBC/glicerol (2.5%) se muestran en las figuras 4(C) y 4(D) a 20X y 50X, con esta formulación se obtuvieron microestructuras de tamaño más homogéneo y menores a $350\text{ }\mu\text{m}$.

En general, es posible observar la presencia de microestructuras granulares y fibrilares que pueden atribuirse a los agregados de la cadena de AX [21]. Microestructuras morfológicas similares han sido

reportadas para películas de AX de cáscara de semilla de *Psyllium* [22], de harina de trigo [21], de pericarpio de maíz [23], de xilanos [24] y de glucanos [25].

3.5. Propiedades mecánicas

A las películas obtenidas se les realizó la medición de las propiedades mecánicas, sin embargo, la película con 5% de glicerol no presentó fractura, bajo las condiciones del análisis, por lo que no fue posible determinar los parámetros mecánicos.

Para la película con glicerol al 2.5 % se obtuvieron los siguientes resultados: Esfuerzo máximo (MPa) 1.70 ± 0.36 , Elongación (%) 137.57 ± 33.39 , Módulo de elasticidad (MPa) 0.013 ± 0.004 . El contenido de agua y de glicerol, juega un papel importante en las películas, dado que actúan como plastificantes y suavizan el material [6,26]. La adición de glicerol produce una resistencia reducida pero un aumento en el porcentaje de elongación del material. El incremento de la concentración de glicerol contribuyó a un mayor esfuerzo para fracturar la película. Los resultados concuerdan con los reportados para películas de hemicelulosa plastificadas con sobitol y xilitol [6], en los que, al incrementar la concentración de los plastificantes, se requirió un mayor esfuerzo para fracturar la película.

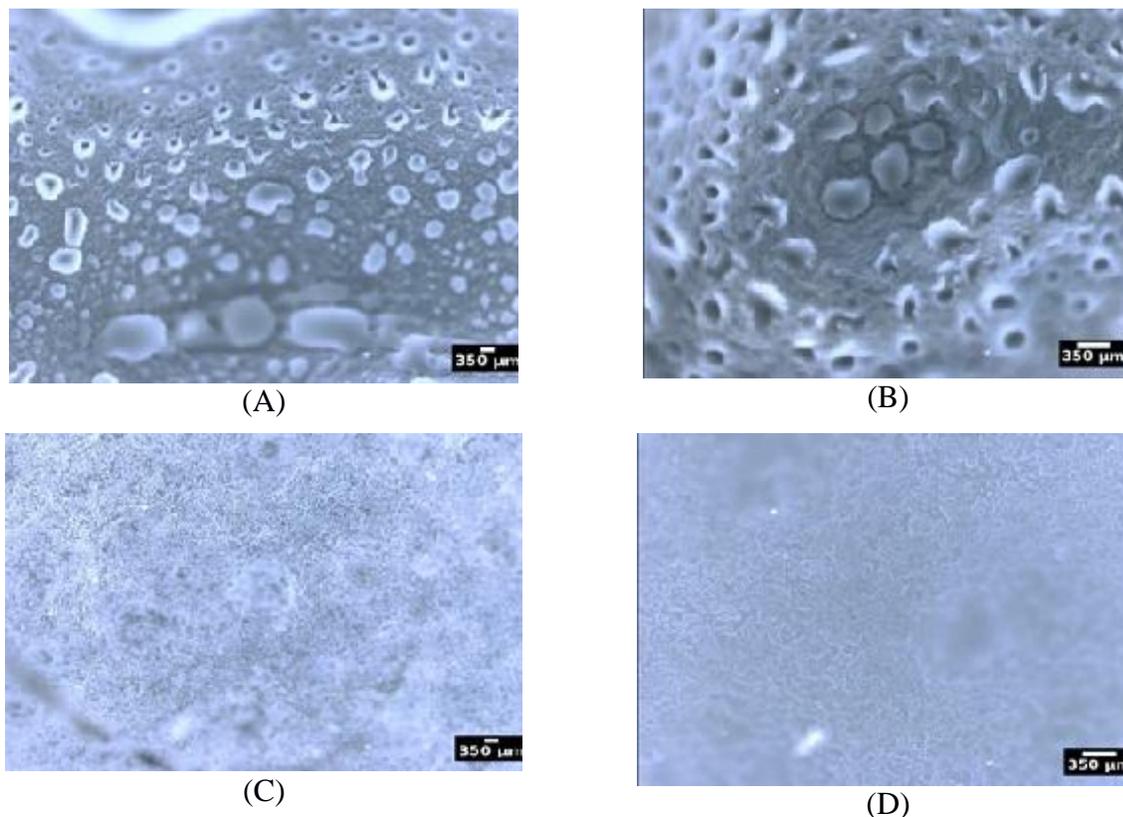


Figura 4. Micrografías de películas de goma de bagazo de cebada a diferentes concentraciones de glicerol y diferentes magnificaciones: (a) 5% glicerol a 20x. (b) 5% glicerol a 50x. (c) 2.5% glicerol a 20x. (d) 2.5% glicerol 50x.

3.4 Propiedades térmicas

Debido a que la película con glicerol al 2.5% fue la que presentó mejores cualidades para su uso como recubrimiento, se realizó su estudio mediante termogravimetría. En los termogramas mostrados en la figura 5, se observó que de 50 a 200°C hubo una pérdida de peso del 10%. Entre 220-270°C se observó

una descomposición inicial, y de 310-400°C, una descomposición final. Los resultados son similares a los reportados, para fracciones de hemicelulosa obtenidas de paja de cebada, por hidrólisis alcalina con KOH y peróxido alcalino [27]. En otras investigaciones se ha reportado que la temperatura de descomposición de la hemicelulosa es menor que la de la celulosa y la de la lignina [28,29], pero puede incrementarse por esterificación [30,31].

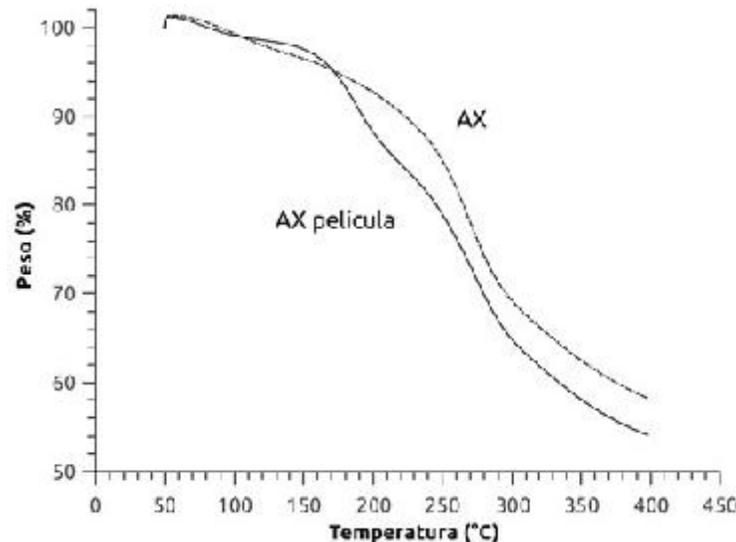


Figura 5. Termogramas de GBC y de películas de GBC.

4. CONCLUSIONES

Se obtuvo una goma de bagazo de cebada (GBC) mediante un tratamiento alcalino, con el que se pudo evitar la descomposición a azúcares simples. La presencia de AX se determinó mediante el análisis por FT-IR. La concentración de agente plastificante en la formulación de biopelículas con GBC influyó en el grado de entrecruzamiento, permitiendo que a menor contenido de glicerol se obtengan microestructuras más homogéneas. Asimismo, los resultados obtenidos de las pruebas mecánicas y el análisis termogravimétrico sugieren que el material formulado presenta propiedades potenciales para su uso como recubrimiento de alimentos y/o fármacos.

AGRADECIMIENTOS

JGPF agradece al CONACyT por la beca recibida (295919) para realizar los estudios de doctorado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Höjje, M. Gröndahl, K. Tømmerraas and P. Gatenholm: Carbohydr. Polym., 2005, vol. 61(3), pp. 266-75.
- [2] S. Aliyu and M. Bala: Afr. J. of Biotech., 2011, vol. 10(3), pp. 324-31.
- [3] E. Coelho, M. A. M. Rocha, J. A. Saraiva and M. A. Coimbra: Carbohydr. Polym., 2014, vol. 99, pp. 415-22.
- [4] E. L. Adams, P. A. Kroon, G. Williamson and V. J. Morris: Carbohydr. Res., 2003, vol. 338(8), pp. 771-80.
- [5] M. Gröndahl, A. Gustafsson and P. Gatenholm: Macromolecules, 2006, vol. 39(7), pp. 2718-21.
- [6] M. Gröndahl, L. Eriksson and P. Gatenholm: Biomacromolecules, 2004, vol. 5(4), pp. 1528-35.

- [7] E. Carvajal-Millán, A. Rascón-Chu, J.A. Márquez-Escalante, V. Micard, N.P.D. León and A. Gardea: *Carbohydr. Polym.*, 2007, vol. 69(2), pp. 280-85.
- [8] American Society for Testing and Materials: *Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*, 2010, ASTM-D882-02 (2002).
- [9] V. Urias-Orona, J. Huerta-Oros, E. Carvajal-Millán, J. Lizardi-Mendoza, A. Rascón-Chu and A. A. Gardea: *Molecules*, 2010, vol. 15(10), pp. 6948–55.
- [10] M. Kačuráková, N. Wellner, A. Ebringerova, Z. Hromádková, R.H. Wilson and P.S. Belton: *Food Hydrocoll.*, 1999, vol. 13(1), pp. 35-41.
- [11] H. J. Contreras, H.A. Trujillo, G. Arias, J.L. Pérez and E. Delgado: *e-Gnosis*, 2010, pp. 8.
- [12] Z. Hromádková, B.S. Paulsen, M. Polovka, Z. Košťálová and A. Ebringerová: *Carbohydr. Polym.*, 2013, vol. 93(1), pp. 22–30.
- [13] P. Robert, M. Marquis, C. Barron, F. Guillon and L. Saulnier: *Journal of Agricultural and Food Chem.*, 2005, vol. 53(18), pp. 7014–18.
- [14] R. González-Estrada, M. Calderón-Santoyo, E. Carvajal-Millan, F.D.J.A. Valle, J.A. Ragazzo-Sánchez, F. Brown-Bojorquez and A. Rascón-Chu: *Molecules*, 2015, vol. 20(6), pp. 11373-86.
- [15] C. F. B. Séné, M.C. McCann, R.H. Wilson and R. Grinter: *Plant Physiology*, 1994, vol. 106(4), pp. 1623–31.
- [16] C. Barron and X. Rouau: *Cereal Chem.*, 2008, vol. 85(5), pp. 619-25.
- [17] A. L. Martínez-López, E. Carvajal-Millán, Y. L. López-Franco, J. Lizardi-Mendoza and A. Rascón-Chu: *Food composition and analysis: Methods and strategies*, 1st edn, CRC-Taylor & Francis. Boca Raton. FL, USA, 2014, pp. 19-28.
- [18] A. Pavlovich-Abril, O. Rouzaud-Sández, E. Carvajal-Millán, R.E. Navarro, R.M. Robles-Sánchez, J.M. Barrón-Hoyos: *LWT-Food Sci. Technol.*, 2016, vol. 74, pp. 484-92.
- [19] E.L. Back and N. L. Salmén: *Tappi*, 1982, vol. 65, pp. 107-10.
- [20] G.M. Irvine: *Tappi*, 1984, vol. 67, pp. 118-21.
- [21] R. González-Estrada, M. Calderón-Santoyo, E. Carvajal-Millan, F.D.J.A. Valle, J.A. Ragazzo-Sánchez, F. Brown-Bojorquez and A. Rascón-Chu: *Molecules*, 2015, vol. 20(6), pp. 11373-86.
- [22] M.F. Rabito, A.V. Reis, A.D. Reis Freitas, E.B. Tambourgi and O.A. Cavalcanti: *Pharma. Development and Tech.*, 2012, vol. 17(4), pp. 429-36.
- [23] P. Zhang and R.L. Whistler: *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, vol. 93, pp. 2896–02.
- [24] E.I. Goksu, M. Karamanlioglu, U. Bakir, L. Yilmaz, U. Yilmazer: *J. Agric. Food Chem.*, 2007, vol. 55, pp. 10685–91.
- [25] M. Novák, A. Synytsya, O. Gedeon, P. Slepíčka, V. Procházka, A. Synytsya, J. Blahovec, A. Hejlová, J. Čopíková: *Carbohydr. Polym.*, 2012, vol. 87, pp. 2496–504.
- [26] L. Salmén and A.M. Olsson: *J. of Pulp and Paper Sci.*, 1998, vol. 24(3), pp. 99-103.
- [27] R.C. Sun and X.F. Sun: *Carbohydr. Polym.*, 2002, vol. 49(4), pp. 415-423.
- [28] Ramiah, M. V. *J. Appl. Polym. Sci.* 1970, 14, 1323-1337.
- [29] Shafizadeh, F.; Chin, P. P. S. *ACS Symp. Ser.* 1977, 43, 57-81.
- [30] Gröndahl, M.; Teleman, A.; Gatenholm, P. *Carbohydr. Polym.* 2003, 52, 359-366.
- [31] C. Buchanan, N.L. Buchanan, J.S. Debenham, P. Gatenholm, M. Jacobsson, M.C. Shelton, T.L. Watterson, M.D. Wood: *Carbohydr. Polym.*, 2003, vol. 52, pp. 345-57.