



Biopelículas a base de pectina de cáscara de naranja (*Citrus sinensis*): Caracterización física, química y estructural

Biofilms based on pectin from orange peel (*Citrus sinensis*): Physical, chemical and structural characterization

Melissa Monserrat Ramos-Alvarado ¹ ; María Teresa Cadenas-González ^{2,*} ;
Gloria Ivette Bolio-López ¹ ; Gabriela Leo-Avelino ² ; Alfredo Maciel-Cerda ³ ;
Carlos Castañeda-Castañeda ⁴ ; José Juan Ramos-Valencia ⁴

¹ División Académica de Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Popular de la Chontalpa, Carr. Fed. Cárdenas-Huimanguillo, C.P. 86556. Cárdenas, Tabasco, México.

² Ingeniería de Plantas. Centro de Tecnología Avanzada (CIATEQ, A.C.), C. 23 de agosto, No. 213. Col. Jesús García. C.P. 86040. Villahermosa, Tabasco, México.

³ Laboratorio de Ingeniería de tejidos. Instituto de Investigaciones en Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Av. Universidad 3000, Copilco, Cd. Universitaria, C.P., 04510 Ciudad de México, México.

⁴ Dirección de Ingeniería de Plantas. Centro de Tecnología Avanzada (CIATEQ, A.C.). Av. del Retablo 150 Col. Constituyentes Fovissste. Querétaro, Qro, México.

RESUMEN

La naranja es uno de los cultivos con mayor plantación en México y se visualiza un crecimiento para los próximos años. Derivado de las actividades de la agroindustria se producen residuos de cáscara de naranja, la cual por su alto contenido de pectina es apropiado para obtener bioplásticos, el cual es el objetivo principal de este trabajo. La extracción de la pectina se realizó mediante hidrólisis ácida, utilizando ácido cítrico al 0,1% y como agente plastificante glicerol a concentraciones de 3%, 4% y 5% para determinar la resistencia y rigidez óptima de la biopelícula. Se obtuvieron biopelículas flexibles, libres de poros y espacios intersticiales en la superficie del material. La biopelícula con composición de glicerol al 5% presentó características uniformes, con mejor flexibilidad y apariencia física en comparación con los de 3% y 4%. Mediante el análisis del FTIR se determinó que el polímero (pectina) mostró una banda característica de absorción del grupo -OH a 3300 cm⁻¹, del grupo C-O a 1023 cm⁻¹ y para el grupo COOH a 1732 cm⁻¹ característica de un material biodegradable. De acuerdo con el análisis elemental de la biopelícula, se encontró que está compuesta por C, H, N y S, lo cual lo hace un material biodegradable no tóxico y amigable con el ambiente.

Palabras clave: Biopelícula; bioplástico; cáscara de naranja; pectina; residuos.

ABSTRACT

The orange is one of the crops with the largest plantation in Mexico and growth is expected in the coming years. Derived from agroindustrial activities, orange peel residues are produced, which due to its high pectin content is suitable for obtaining bioplastics, which is the main objective of this work. Pectin extraction was carried out by acid hydrolysis, using 0.1% citric acid and glycerol as plasticizing agent at concentrations of 3%, 4% and 5% to determine the optimal strength and rigidity of the biofilm. Flexible biofilms, free of pores and interstitial spaces, were obtained on the surface of material. The biofilm with a 5% glycerol composition presented uniform characteristics, with better flexibility and physical appearance compared to those of 3% and 4%. Through the FTIR analysis it was determined that the polymer (pectin) showed a characteristic absorption band of the -OH group at 1023 cm⁻¹ and for the COOH group at 1732 cm⁻¹ characteristic of biodegradable material. According to elementary analysis of the biofilm, we found that composition is C, H, N and S, which make it a non-toxic biodegradable material and environmentally friendly.

Keywords: Biofilm; bioplastic; orange peel; pectin; residues.

1. Introducción

La naranja es el cítrico con mayor cantidad de hectáreas plantadas en México, principalmente en los estados de Veracruz y Tamaulipas. El pronóstico de producción para la campaña 2019/20 es de 4,4 millones de toneladas métricas (SAGARPA, 2016). La cáscara de naranja es un residuo agroindustrial proveniente principalmente por la industria juguera generando entre 50–60 % de la cáscara, que por sus características ocasionan diversos problemas ambientales como la contaminación de suelo, ya que tiene un tiempo de degradación aproximado de 6 meses. Para mitigar dicho problema, se han realizado diversas investigaciones para dar valor agregado a este residuo agroindustrial.

La cáscara de naranja tiene un alto contenido de materia orgánica (aprox. 95 % de sólidos totales), agua (aprox. 80–90 %) y un pH de 3–4, los residuos de naranja también contienen pectina, azúcares solubles, hemicelulosa, celulosa, proteína, lignina, almidón, cenizas y flavonoides (Bátori et al., 2017). La pectina es un heteropolisacárido complejo, constituido por una importante proporción (35 %) de una pared celular primaria de plantas superiores. La pectina consiste en estructuras de α (1-4) ácido galacturónico con ramificaciones laterales de cadenas de azúcares neutros como ramnosa, arabinosa, xilosa y galactosa. La pectina es empleada en la industria alimenticia como agente gelificante, espesante, texturizante, emulsificante y estabilizador para la modificación de productos alimenticios (Saberian et al., 2017).

La habilidad de vinculación de las moléculas de la pectina es aprovechada para producir biopelículas, para su producción regularmente se utiliza como agente plastificante glicerol, el cual de acuerdo con Gurram et al., 2017 presenta altos rendimientos. Las características físicas, térmicas y mecánicas de una biopelícula compuesta por pectina dependen de la sustancia agregada, como plastificantes y emulsificantes (Lopes et al., 2017). Actualmente se producen al año alrededor de 300 millones de toneladas de plástico, de los cuales 8 millones de toneladas terminan en los océanos, los cuales tardan miles de años en degradarse. Debido a esto, las fuentes de carbono fósil han sido reemplazados por materiales de base biológica (Letcher et al., 2020).

El objetivo del presente trabajo es generar una alternativa de producción de bioplástico a partir de la cáscara de naranja, evaluando la influencia de la mezcla de la pectina con ácido cítrico como agente de reticulación y el glicerol como agente plastificante sobre las propiedades físicas y

químicas de la biopelícula.

2. Material y métodos

Colecta de material

Se colectaron residuos de cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) suministrado de una plantación ubicada en el poblado C9 Francisco I. Madero de la H. Cárdenas, Tabasco, México.

Extracción de pectina a partir del método del ácido cítrico

En la presente investigación se emplearon residuos de cáscara de naranja, a partir de los cuales se extrajo la pectina utilizando el método de hidrólisis ácida.

Las cáscaras se lavaron previamente con agua corriente eliminando impurezas. Al final se realizó un enjuague con agua destilada. Estas se cortaron en trozos pequeños, y se colocaron en una solución de ácido cítrico 0,1 % llevada a 90 °C durante 1.5 h para la extracción de la pectina presente en el mesocarpio de las cáscaras. Una vez enfriadas las cáscaras, se rasparon con una espátula hasta retirar completamente la pectina (Figura 1a). Posteriormente, se obtuvo una masa homogénea utilizando una licuadora industrial, esta se filtró a través de un tamiz de 250 μ m, para reducir el tamaño de partículas y residuos; de esta forma se evitó la formación de grumos durante el proceso de extensión de la mezcla (Figura 1b).

Obtención de biopelículas

A la mezcla obtenida del proceso de extracción, se le anexó un agente plastificante (glicerol) a concentraciones de 3, 4 y 5 %. Posteriormente, una porción de las mezclas resultantes con las diferentes concentraciones de glicerol fue vertido sobre placas de aluminio, extendiéndose hasta obtener una completa uniformidad y libre de formación de burbujas, finalmente se colocaron en un horno de secado Marca Ecoshell a 45 °C durante 24 h (Figura 1c).

Caracterización física, química y estructural de las biopelículas

Las biopelículas obtenidas se analizaron en un microscopio electrónico de barrido (SEM), marca JEOL JSM-7500P del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, la muestra fue recubierta por una capa fina de oro debido a que el material no es conductor de electricidad.

La determinación analítica se llevó a cabo por duplicado en un analizador elemental Perkin Elmer PE2400 (PT-USAI-FQ-AE-001). Se tomaron 3 mg de muestra y adicionalmente se fijaron los valores de los parámetros analíticos

siguientes: tipo de programación analítica utilizada (CHNS) temperatura de la columna cromatográfica (82,2 °C), temperatura del reactor de combustión (975 °C) y tiempo de medición (430 segundos).

La caracterización química de la muestra de la película de bioplástico se llevó a cabo utilizando la técnica de Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR), Thermo Scientific, para determinar los grupos funcionales presentes en las muestras, utilizando el modo de absorbancia, con una resolución de 4 cm⁻¹ y 100 barridos.

3. Resultados y discusión

Obtención de biopelículas

En la [Tabla 1](#) se observan los resultados obtenidos del proceso de extracción de pectina y secado de las biopelículas. El % de glicerol influyó en el aspecto visual del material polimérico biodegradable. El glicerol al 3%, presentó un color amarillo marrón, textura rugosa y consistencia más tensa. En el caso de la concentración al 4% la textura es uniforme, sin embargo, la tensión es

muy delgada lo cual ocasionó ruptura del material al momento de estirarlo. Y finalmente el glicerol al 5% presentó características óptimas desde textura y consistencia suave, flexibilidad, sin formación de burbujas, al momento de estirarlo la tensión soportaba la fuerza, no obstante, esto se analizará en un futuro mediante ensayos de tracción que nos permitirá evaluar sus propiedades mecánicas.

Tabla 1

Aspectos visuales de muestras de bioplástico a diferentes % de glicerol

Muestra	Color	Observaciones
3%	Amarillo marrón	Mayor obscurecimiento, formación de burbujas y textura rugosa
4%	Amarillo claro	Textura suave, sin grietas, tensión delgada (no soporta estiramiento)
5%	Amarillo claro	Textura suave y uniforme, mejor flexibilidad, sin formación de burbujas

Las biopelículas de cáscara de naranja obtenidas finalmente se presentan en la [figura 2](#), todas las biopelículas presentaron olor y aspecto agradable.

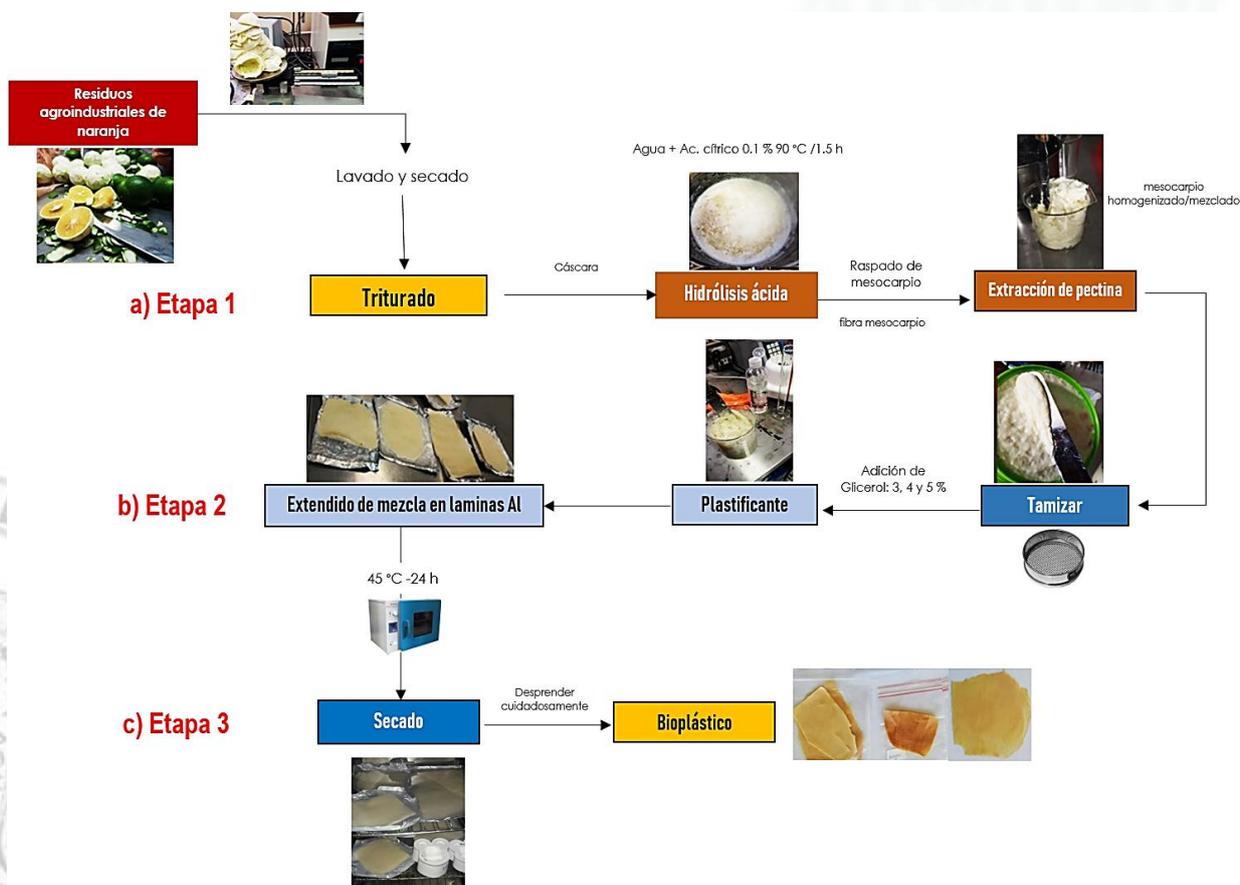


Figura 1. Proceso de obtención de Bioplástico de naranja (*C. sinensis*). a) Etapa 1. Extracción pectina; b) Etapa 2. Incorporación de plastificante y extendido de biopelícula; c) Etapa 3. Secado de las biopelículas.

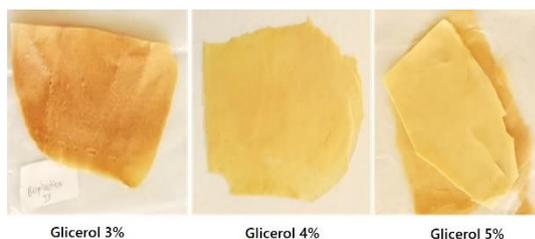


Figura 2. Bioplástico a diferentes % de glicerol a partir de residuos de cáscara de naranja.

Análisis por SEM

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se presenta en la [figura 3](#) con un aumento de 2500 y 1000 X al bioplástico al 3 % de glicerol, el cual presentó formación de grumos y alguna presencia de algunos espacios, no presentó porosidad alguna.

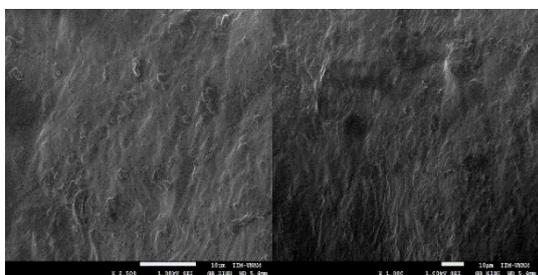


Figura 3. Microscopía de SEM de bioplástico de naranja 2500 X y 1000 X con 3 % de glicerol.

El SEM permitió mostrar la morfología de la superficie del bioplástico al 5% de glicerol observada en la [Figura 4](#) presentó una distribución uniforme a diferencia del análisis anterior de la mezcla de pectina de naranja. Lo cual indica una buena dispersión de la pectina en la mezcla. Otras observaciones fueron: sin porosidad, sin grietas y espacios intersticiales en la superficie del material.

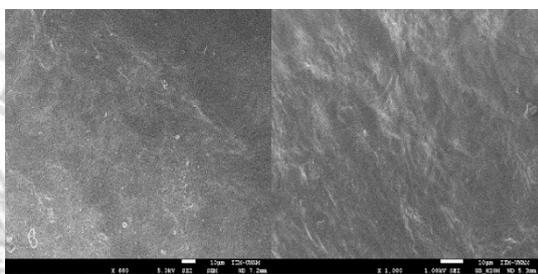


Figura 4. Microscopía de SEM de bioplástico de naranja 600 X y 1000 X muestras con 5 % de glicerol.

También se apreció una completa plastificación de la estructura de pectina en el material moldeado. [Ahmad \(2015\)](#) argumenta que esto puede influir en la respuesta a la tensión y deformación durante la caracterización mecánica

de la biopelícula. No se observó absorción de agua ni humedad en alguna de las biopelículas de naranja analizadas.

Análisis Elemental

El bioplástico al 5% mostró características uniformes, mejor flexibilidad y apariencia física, comparadas con el bioplástico al 3%. Los resultados observados en la [Tabla 1](#), donde se muestran los valores promedio de dos mediciones realizadas de bioplástico a diferentes concentraciones del agente plastificante, se encontró la presencia de C (34 %) e H (65,8 %), como componentes principales. La cantidad de N (0,46%), es significativamente menor al 0,89 % encontrado por [Pinzón-Bedolla y Cardona \(2008\)](#) y al 1% de sustancias nitrogenadas reportadas por [Guardiola \(2000\)](#), así mismo trazas de azufre, elementos encontrados naturalmente en las cáscaras de naranja. Por lo que se presume que el polímero biodegradable no contiene presencia de compuestos contaminantes o peligrosos que puedan dañar el medio ambiente.

Tabla 1

Valores en % del análisis elemental bioplástico al 5%

Elemento	% masa
C	33,7
H	65,8
N	0,46
S	0,33
Total	100,00

Análisis FT-IR

Debido a que los interferogramas de ambas muestras (3 y 5%) son muy similares, en la [Figura 5](#) se presentan los resultados de las muestras de bioplástico de naranja. En ambos se observa un pico ancho en 3296 cm^{-1} , asignado a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H. Este comportamiento es propio de alcoholes, de fenoles y de ácidos carboxílicos, en la estructura de la pectina, celulosa y lignina ([Tejeda et al., 2016](#)).

Las bandas de 2936 cm^{-1} y 2884 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión del enlace C—H asignados a los grupos CH_3 y CH_2 respectivamente. Las bandas de importancia para la determinación del grado de esterificación son aquellas que aparecen alrededor de 1648 cm^{-1} y 1732 cm^{-1} y son indicadoras de grupos carboxilos libres y esterificados, los cuales son útiles para determinar el grado de esterificación, para la identificación de pectinas de alto y bajo metoxilo ([Royo, 1980](#)). El alargamiento pronunciado entre los números de onda $1626\text{-}1648\text{ cm}^{-1}$

corresponden a la banda de vibración de tensión simétrica del grupo COO—, mientras que la banda que aparece en 1732 cm^{-1} corresponde a los grupos carbonilos tanto de los grupos COOH, como de los grupos acetilos (COOCH₃) de la pectina. La presencia de ambas bandas confirma el alto grado de esterificación y la presencia de pectina de alto metoxilo (Chasquibol *et al.*, 2008) en el mesocarpio de la naranja, asimismo, los picos a 1358 y 1208 cm^{-1} , se asocian con la hemicelulosa de las biomásas, específicamente a la vibración de tensión asimétrica del C—O—C, e indican la abundancia de los grupos metoxilo (—O—CH₃).

El pico de gran intensidad a 1034 cm^{-1} indican la vibración de tensión del grupo simétrico

C—O—C que confirma también el alto grado de esterificación y la presencia de pectina de alto metoxilo (Chasquibol *et al.*, 2008). Este tipo de pectina permite gelificar alimentos con un contenido de azúcar superior al 55 %, y un pH entre 2,2 y 3,3 (Sriamornsak, 2016 y Thakur *et al.*, 1997), el infrarrojo confirma que las pectinas obtenidas son de alto metoxilo, de alta pureza y de buena calidad. Este método probablemente pudiera replicarse en otros cítricos como limón, toronja y mandarina, además de frutas con alto contenido de pectina, permitiendo su posible aplicación en el sector agroindustrial para la producción de empaques tipo bandeja, película adherible en rollo, recubrimiento para alimentos y otros recipientes biodegradables.

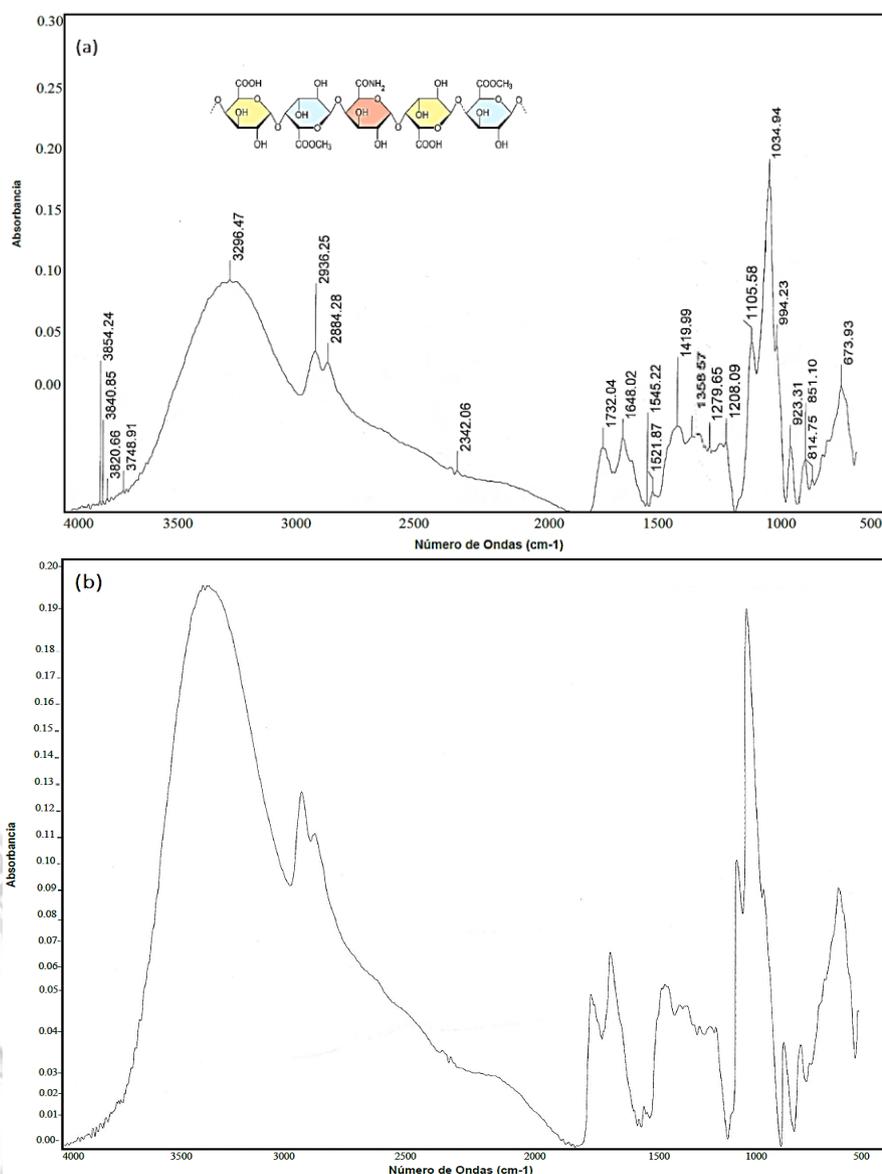


Figura 5. Espectros de FT-IR del bioplástico de cáscara de naranja. (a) Glicerol 3%; (b) Glicerol 5%.

4. Conclusiones

La metodología utilizada en este proyecto a nivel laboratorio fue óptima, debido a que el rendimiento de la cáscara de naranja (mesocarpio) fue del 75%, generando un 25% de residuo. El bioplástico a partir de la cáscara de naranja presenta características organolépticas (olor, color y sabor) agradables para su uso en la industria alimenticia. Mediante el análisis de FT-IR se pudo observar la presencia de grupos -OH y de C-H, un alargamiento pronunciado en los grupos carboxilos en la banda 1648 cm^{-1} y 1732 cm^{-1} , lo cual indica la presencia de pectina de alto metoxilo.

El glicerol al 5% presentó un mejor comportamiento como agente plastificante mediante el cual se obtuvo mejores propiedades fisicoquímicas, de flexibilidad y texturas. En el análisis del SEM se observó la morfología de dicha biopelícula, presentando una distribución uniforme, lo cual indica una buena dispersión de la pectina en la mezcla, no se observó porosidad, grietas y espacios intersticiales en la superficie del material, por lo que se concluye que la plastificación fue completa.

De acuerdo con el análisis elemental, la composición del bioplástico contiene elementos que se encuentran originalmente en la naranja, por lo que se concluye que el producto biodegradable no contiene compuestos tóxicos por lo que no es perjudicial al medio ambiente.

En particular, la cáscara de naranja podría desempeñar un papel importante en el uso de materiales biodegradables, como artículos desechables, partes industriales y sustancia alternativa de plásticos artificiales

Agradecimientos

El primer autor agradece el apoyo al Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Tabasco (CCyTET) por la beca otorgada a la estudiante para realización de la estancia de investigación en el IIM. A la Universidad Popular de la Chontalpa en especial al laboratorio de la Dra. Bolio-López por las facilidades otorgadas en sus técnicas, equipos e instrumentos. Al IIM-UNAM por las facilidades otorgadas durante la caracterización de los

materiales, en particular al laboratorio del Dr. Vera Graciano.

ORCID

M.M. Ramos-Alvarado  <https://orcid.org/0000-0003-2486-3516>
 M.T. Cadenas-González  <https://orcid.org/0000-0001-5889-6143>
 G.I. Bolio-López  <https://orcid.org/0000-0002-0894-2583>
 G. Leo-Avelino  <https://orcid.org/0000-0002-4937-376X>
 A. Maciel-Cerda  <https://orcid.org/0000-0002-3990-3720>
 C. Castañeda-Castañeda  <https://orcid.org/0000-0003-1351-8653>
 J.J. Ramos-Valencia  <https://orcid.org/0000-0003-1773-0117>

Referencias bibliográficas

- Ahmad, F.C. 2015. A review: natural fiber composites selection in view of mechanical, light weight, and economic properties. *Macromolecular Materials and Engineering* 300(1): 10-24.
- Bátori, V.; Jabbari, M.; Akesson, D.; Lennartsson, P.R.; Taherzadeh, M.J.; Zamani, A. 2017. Production of pectin – cellulose biofilms: A new approach for citrus waste recycling. *Hindawi Int. J. Poly. Sci.* 1–9.
- Chasquibol, N.; Arroyo, E.; Morales, J.C. 2008. Extracción y caracterización de pectinas obtenidas a partir de frutos de la biodiversidad peruana. *Ingeniería Industrial* 26: 175-179.
- Guardiola, J.L.; García-Luis, A. 2000. Increasing fruit size in Citrus. Thinning and stimulation of fruit growth. *Plant Growth Regul* 31: 121-132.
- Gurram, R.; Souza, F.; Taherzadeh, M.J. 2018. A Solvent – Free Approach for Production of Films from Pectin and Fungal Biomass. *J. Polym Environ* 26: 4282-4292.
- Letcher, T.M. 2020. Plastic waste and recycling. *Environmental impact, societal issues, prevention and solutions*. Ed. Elsevier Inc. 1-5. ISBN-13: 978-0128178805.
- Lopes, I.A.; Santos J.J.; Da Silva, D.C.; Da Silva, L.J.S.; Barros, A.K.; Villa-Vélez, H.A.; Santana, A.A. 2017. Characterization of Pectin Biofilms with the Addition of Babassu Mesocarp and Whey protein concentrate. *American Journal of Materials Science* 7(3): 64-70.
- Pinzón-Bedoya, M.L.; Cardona, A.M. 2008. Caracterización de la cáscara de naranja para su uso como material bioadsorbente. *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas* 6(1): 1-23.
- Royo, J. 1980. Preparación de corteza seca de mandarina para la obtención de pectina a partir de variedades cultivadas en España. *Rev. Agroquím. Tecnol. Alim.* 20(3): 399-402.
- Saberian, H.; Hamidi-Esfahai, Z.; Gavligij, A.H.; Barzegar, M. 2017. Optimization of pectin extraction from orange juice waste assisted by ohmic heating. *Chemical Engineering and Processing* 117: 154-161.
- SAGARPA y Secretaría de agricultura. Cítricos: limón, naranja y toronja mexicanos. *Planeación agrícola nacional 2016–2030*.
- Sriamornsak, P. 2016. Chemistry of Pectin and its Pharmaceutical Uses: A Review. *En t. J.* 3: 206-228.
- Tejada, C.; Montiel, Z.; Acevedo, D. (2016). Aprovechamiento de cáscaras de yuca y ñame para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con Pb (II). *Información Tecnológica* 27(1): 9-20.
- Thakur, B.; Rakesh, R.; Singh, K.; Handa, A.K.; Rao, M.A. 1997. Chemistry and Uses of Pectin - A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 37(1): 47-73.

