

Depósito de derivados de furfural modificados en geles de pectina y la obtención de biopolímeros plásticos

Deposit of modified furfural derivatives in pectin gels and obtaining plastic biopolymers

Recibido: junio 18 de 2018 | Revisado: julio 28 de 2018 | Aceptado: agosto 15 de 2018

NELSON VILLACRÉS¹
NORA HERRERA¹
WILFREDO HERNÁNDEZ²

ABSTRACT

Plastic biopolymers are a replacement alternative to conventional plastics, due to their biodegradability and less impact on the environment. Plastic biopolymers were synthesized using SIGMA-ALDRICH® commercial pectin, 5-nitro-2-furfuraldehyde modifying it with ammonium hydroxide, 5-hydroxymethyl-2-furfuraldehyde and glycerol as a plasticizer. 5 plastic biopolymers were obtained and were characterized by FTIR and UV-Vis spectroscopy techniques, to analyze the structure of plastic biopolymers. The products are flexible and soluble in aqueous medium.

Key words: bioplastics, pectin

RESUMEN

Los biopolímeros plásticos son una alternativa de reemplazo a los plásticos convencionales, debido a su biodegradabilidad y menor impacto al medio ambiente. Se sintetizó biopolímeros plásticos usando pectina comercial SIGMA-ALDRICH®, 5-nitro-2-furfuraldehído modificándolo con hidróxido de amonio, 5-hidroximetil-2-furfuraldehído y glicerol como plastificante. Se obtuvieron cinco biopolímeros plásticos los cuales fueron caracterizados mediante las técnicas de espectroscopía FTIR y UV-Vis, para analizar la estructura de los biopolímeros plásticos. Los productos obtenidos son flexibles y solubles en medio acuoso.

Palabras clave: bioplásticos, pectina

¹ Facultad de Ciencias Naturales y Matemática -
Escuela Profesional de Química. Universidad
Nacional Federico Villarreal, Lima, Perú
nelsonvillacresm@gmail.com

DOI: <http://dx.doi.org/10.24039/cv201862279>

Introducción

Dentro del universo de los compuestos químicos existe una familia que es fundamental en los procesos naturales y sintéticos: los polímeros (Baeza, 2012). Un polímero es un compuesto químico natural o sintético, formado por polimerización de unidades estructurales repetidas (Arias, 2007).

Los plásticos de origen petroquímicos son muy demandados por las empresas y los consumidores finales (Meneses et al., 2007). La generación de desechos constituye un problema medioambiental que se agrava cada vez más (Elgegren et al., 2012). La cifra global de residuos plásticos aumenta año tras años, debido a su consumo que alcanza un millón de bolsas plásticas por minuto (Valero et al., 2013).

El aumento y la conciencia ambiental generalizada, así como los esfuerzos para reducir el flujo de volumen de residuos plásticos (Endres y Siebert, 2012), pone en énfasis el desarrollo de nuevos materiales que generen menor impacto al medio ambiente y que posean las mismas propiedades.

El uso de los polímeros naturales como matrices poliméricas y el proceso en la obtención de un plástico, fueron las bases del desarrollo de los biopolímeros plásticos (Arévalo, 1996), los cuales se introdujeron por primera vez en 1980 (Vroman y Tighzert, 2009) y se han convertido en una gran alternativa como sustituto de los polímeros sintéticos (Mendoza y Velilla, 2010).

Dentro de la variedad de polímeros naturales que se utilizan se mencionan: proteínas (colágeno, queratina, gelatina, proteínas de leche, proteínas de soja, entre otras) (Rubio y Guerrero, 2012), lípidos (Pérez et al., 2013) y polisacáridos (almidón (Caicedo et al., 2010), celulosa (Martínez y Vásquez, 2009) y pectina (Aldana et al., 2011), entre otros).

Al usar polisacáridos y proteínas (Quintero et al., 2010), en la formulación de plásticos, se obtienen películas transparentes que presentan propiedades mecánicas moderadas. Sin embargo, estas películas son solubles y permeables al vapor de agua. Para mejorar dichas condiciones se adicionan compuestos hidrofóbicos tales como ceras o aceites, y se realizan tratamientos de entrecruzamientos de moléculas (Domínguez y Jiménez, 2012) añadiendo finalmente un plastificante (Abdorrezza et al., 2011).

El uso de plastificante para elaboración de plásticos se remonta a 1865 cuando se adicionaba en exceso, aceite de semilla de algodón y ricino para el nitrato de celulosa. En 1930, surgió el DOP (di-octil-ftalato), uno de los plastificantes de mayor uso en la actualidad, utilizado en la plastificación del PVC (poli-cloruro de vinilo).

En 1934 existían 56 plastificantes, en 1943 eran 150. En la década de los 60 ya eran 300 y al final de los años 70 existían más de 600 variedades de plastificantes (Ramos De Andrade, 2010).

Los plastificantes son solventes inertes de baja volatilidad. Estas sustancias aumentan la flexibilidad en la cadena del polímero, la resistencia a la fractura, la constante dieléctrica y al mismo tiempo reducen la tensión de deformación, la dureza, la densidad, la viscosidad, la carga electrostática de un polímero (Adeodato et al., 2011), la temperatura de fusión y la temperatura de transición vítrea (Enríquez et al., 2012).

El objetivo principal de esta investigación fue la obtención de biopolímeros plásticos, a partir de un polisacárido (pectina comercial SIGMA-ALDRICH®), dos derivados de furfural (5-nitro-2-furadehído, 5-hidroximetil-2furaldehído) y glicerol; las técnicas espectroscópicas que se utilizaron FTIR, y UVvis; las cuales permitieron estudiar las reacciones que ocurren en la síntesis de los biopolímeros plásticos obtenidos.

Método

Materiales:

Los materiales utilizados en la síntesis de los biopolímeros plásticos fueron los siguientes:

- ❖ 5-hidroximetil-2-furaldehído marca SIGMA-ALDRICH®. ▪ 5-nitro-2-furaldehído marca SIGMAALDRICH®.
- ❖ Ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄).
- ❖ Agua destilada (2 μS/cm).
- ❖ Etanol destilado grado 95.
- ❖ Glicerol marca SIGMA-ALDRICH®.
- ❖ Hidróxido de amonio concentrado. ▪ Pectina comercial marca SIGMAALDRICH®.

Equipos:

Las técnicas espectroscópicas utilizadas en la caracterización de los biopolímeros plásticos fueron las siguientes:

- ◇ Espectroscopia por absorción molecular ultravioleta y visible (UVVis) usando un espectrofotómetro Evolution 201 marca Thermo Scientific.
- ◇ Espectroscopia en la región de infrarrojo por la transformada de Fourier (FT-IR) en estado sólido usando la técnica de reflectancia atenuada total (ATR) en el rango de 4000 – 400 cm⁻¹ usando un espectrofotómetro Nicolet iS10 marca Thermo Scientific

Procedimiento

La síntesis de los biopolímeros plásticos comprende tres pasos: obtención de geles de pectina, adición de los derivados de furfural con y sin modificación y plastificación.

Paso 1

Elaboración de geles de pectina

Los geles de pectina se prepararon mezclando 0.4 g de pectina comercial SIGMA-ALDRICH® con 30 mL de agua destilada (2 μS/cm), a 60 °C bajo agitación magnética, por 40 minutos.

Paso 2.1

Adición del 5-hidroximetil-2-furaldehído en los geles de pectina

El 5-hidroximetil-2-furaldehído se preparó disolviendo 0.1 g del reactivo en 20 mL de una solución hidro-alcohólica (1:4 etanol:agua), bajo agitación constante por 30 minutos a -3 °C, la solución se depositó sobre los geles de pectina previamente tratados con H₂SO_{4cc} y llevados a pH 1.5 y 3.5; y sobre geles de pectina sin tratamiento (pH 4); dejando reaccionar durante 90 minutos bajo agitación constante a -3 °C.

Paso 2.2

Adición del 5-nitro-2-furaldehído en los geles de pectina

El 5-nitro-2-furaldehído se preparó disolviendo 0.1 g del reactivo en 20 mL de una solución hidro-alcohólica (1:4 etanol:agua), bajo agitación constante por 30 minutos a 25 °C, el pH de la solución se llevó a escala básica (pH 4.5, 9 y 13) usando NH₄OH_{cc} y se dejó reaccionar la solución durante 30 minutos en agitación constante a 25 °C.

La solución modificada de 5-nitro-2-furaldehído con NH₄OH_{cc} se depositó sobre los geles de pectina y se dejó reaccionar la mezcla por 90 minutos bajo agitación constante a 60 °C



Figura 1. Modificación del 5-nitro-2-furaldehído a pH 13 usando NH₄OH_{cc}

Paso 3

Plastificación de los biopolímeros obtenidos

La plastificación de cada biopolímero se realizó añadiendo 0.5 g de glicerol a cada solu-

ción, bajo agitación constante (30 min). Luego se depositaron las soluciones plastificadas en placas Petri y se secaron en frío durante 10 días.

Resultados

Respecto a los biopolímeros obtenidos:

Se obtuvo un total de siete biopolímeros, de los cuales cinco presentaron apariencia plástica y dos presentaron apariencia granular. En la Figura 2, se evidencia los biopolímeros plásticos obtenidos.

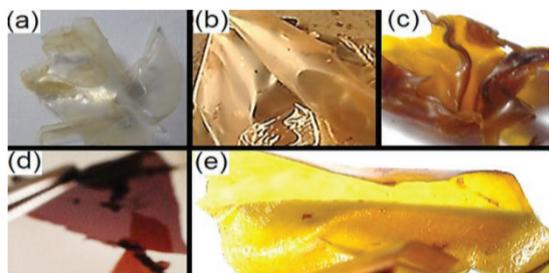


Figura 2. Biopolímeros plásticos sintetizados

El biopolímero (a) es producto de la reacción de pectina con glicerol, el biopolímero (b) es producto de la reacción de pectina con 5hidroximetil-2-furaldehído sin modificar el pH del medio (pH 4.0) y los biopolímeros (c), (d) y (e) son producto de la reacción pectina con 5-nitro-2-furaldehído modificado a pH 4.5, pH 9.0 y pH 13.0, respectivamente.

La descripción física de los biopolímeros obtenidos se detalla en la Tabla 1.

Tabla 1
Características de los biopolímeros obtenidos

#	Injerto	Apariencia	
		Física	Color
0	-	Plástica	Blanco opaco
1	HMF	Granular	Amarillo tenue
2	HMF	Granular	Amarillo tenue
3	HMF	Plástica	Amarillo negruzco
4	5NF	Plástica	Amarillo negruzco
5	5NF	Plástica	Negruzco
6	5NF	Plástica	Amarillo negruzco

- identificación de cada biopolímero HMF – (5-hidroximetil-2-furaldehído).
5NF – (5-nitro-2-furaldehído).

Del total de siete biopolímeros obtenidos, cinco presentaron apariencia plástica, los cuales fueron identificados como biopolímero 0, 3, 4, 5 y 6; para su posterior caracterización.

Respecto a la caracterización de los biopolímeros obtenidos

Los valores obtenidos de los espectros UV-Vis de los reactivos 5-hidroximetil-2-furaldehído y el 5-nitro-2-furaldehído se detallan a continuación:

Tabla 2
 λ_{max} de los reactivos utilizados

Reactivo	λ_{max}	λ
HMF	283.996	229.184
5NF	310.001	226.082

HMF – (5-hidroximetil-2-furaldehído).

5NF – (5-nitro-2-furaldehído).

Espectros UV-Vis de los biopolímeros plásticos obtenidos.

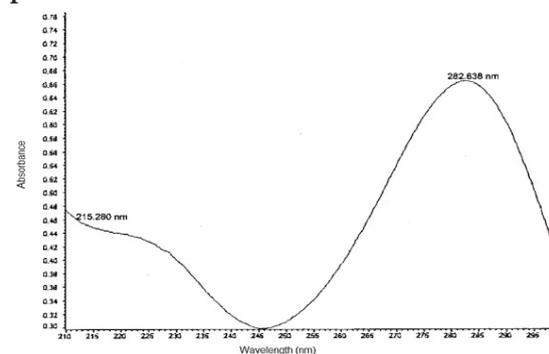


Figura 3. Espectro UV-Vis del biopolímero 3

El espectro UV-Vis (Figura 3) presenta ligeros desplazamientos, en la banda secundaria (λ_{max} 282.638) y en la banda primaria (λ 215.280) obtenidos del biopolímero 3, el cual fue sintetizado utilizando el 5-hidroximetil-2furaldehído; dichos desplazamientos, efecto hipsocrómico, permite presumir un aumento de grupos con enlaces no conjugados a la estructura principal de furfural.

Sin embargo, no se evidencia señal en ninguna banda de los espectros UV-Vis (biopolímeros 4, 5 y 6), los cuales fueron sintetizados utilizando 5-nitro-2-furaldehído, tal como se muestra en la Figura 4.

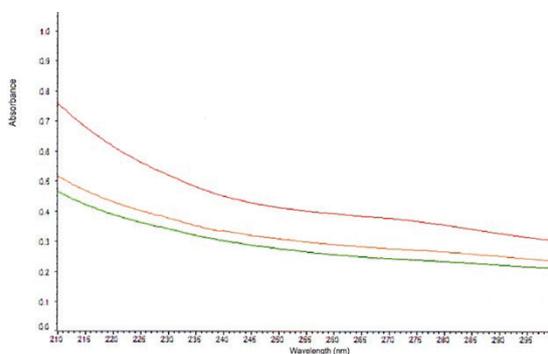


Figura 4. Espectros UV-Vis de los biopolímeros 4 (Verde), 5 (Naranja) y 6 (Rojo)

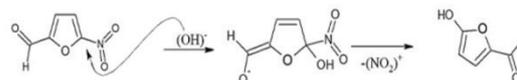
Tal como se observa en la figura anterior, el anillo heterocíclico del furfural desaparece debido a la reacción con NH_4OH en la síntesis de dichos polímeros; dicha apertura o ruptura del anillo heterocíclico es debido a un desplazamiento inicial del grupo nitro del 5nitrofurfural, por la presencia de un nucleófilo (OH^-) proveniente del hidróxido de amonio

Propuesta de mecanismo en la apertura del anillo furánico

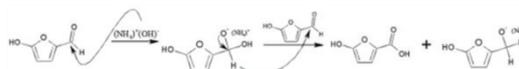
Mediante el uso de la reacción de Cannizzaro, se explica que los grupos aldehídos sin

ningún hidrógeno en el carbono α , experimentan desproporcionamiento auto-redox en álcalis concentrados, por lo que se propone esta ruta para explicar la ruptura o apertura del anillo heterocíclico del 5-nitrofurfural por acción del hidróxido de amonio:

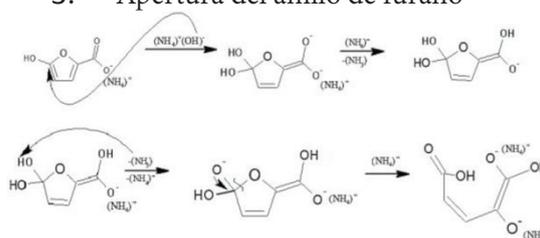
1. Sustitución nucleofílica



2. Reacción de Cannizzaro



3. Apertura del anillo de furano



Resumen de valores de los espectros FTIR

Los valores obtenidos de los espectros FTIR de los biopolímeros (3, 4, 5 y 6) y el biopolímero base (0), se detallan en la Tabla 3.

Tabla 3

Comparación de los valores obtenidos de los espectros FTIR

Grupo funcional	Número de onda (cm^{-1})	Biopolímero				
		N° 0	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6
-OH	3100-3500	3303.68	3316.67	3294.38	3255.86	3246.68
-CH	2850-2950	2936.73	2935.52	2935.41	2939.30	2926.02
-COOCH3	1735-1750	1735.36	1741.59	1745.01	-	-
-COOH	1700-1725	-	-	-	-	-
-COO ⁻	1620-1680	1647.09	1661.40	1638.59	-	-
Sales de Amina	1575-1600	-	-	-	1595.43	1590.83
-CH3	1375-1470	-	1401.48	1415.97	1416.57	1412.35

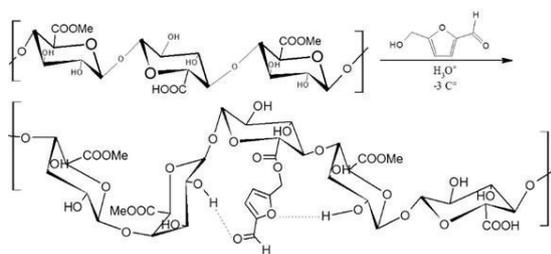
Tal como se muestra en la Tabla 3, las señales en las regiones $1620\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ (grupos carboxilatos) y de $1735\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ (grupos ésteres) pertenecen al biopolímero 0 (sintetizado a partir de pectina – glicerol), el biopolímero 3 presenta señales en esas regiones (1661.40

cm^{-1} y 1741.59 cm^{-1}), por lo que se presume que puede existir la formación de una esterificación (pectina/5hidroximetil-2-furaldehído) o una deposición del 5 hidroximetil-2-furaldehído en la matriz polimérica.

El biopolímero 4 presenta señales a 1638.59 cm^{-1} y 1745.01 cm^{-1} ; sin embargo, los biopolímeros 5 y 6 no evidencian señales en dichas regiones, debido que el hidróxido de amonio presente en la solución (reacción de 5-nitro-2-furaldehído con $\text{NH}_4\text{OH}_{cc}$), reaccionó con la matriz polimérica de la pectina produciendo probablemente una desesterificación básica.

Propuesta de la posible formación de enlace éster entre la pectina y el 5 hidroximetil-2furaldehído

La posible reacción de esterificación se muestra a continuación:



Discusión

Los biopolímeros plásticos obtenidos son similares en apariencia física a los realizados por (Arévalo, 1996), el cual sintetizó plásticos biodegradables a partir de almidón, quitina y pectina.

Tal como hacen mención Aldana et al., (2011), la pectina es un polisacárido que presenta buena aplicación en la fabricación de películas de empaquetamiento. Esto se demuestra en con el proceso desarrollado durante esta investigación.

Se obtuvieron cinco biopolímeros plásticos los cuales mediante los análisis espectroscópicos de FTIR y UV-Vis se evidenció que es probable que exista una reacción de esterificación en el desarrollo de la síntesis del biopolímero 3; así mismo en los biopolímeros (4, 5 y 6), los posibles cambios en la matriz polimérica se deban al exceso de hidróxido de amonio presente en la modificación del 5-nitro-2furaldehído.

Esta investigación aporta en el desarrollo científico y tecnológico del país en la síntesis de biopolímeros plásticos, debido que no se evidencia antecedentes de biopolímeros sintetizados bajo estas condiciones.

Referencias

- Abdorreza, M., Cheng, L., Karim, A. (2011). Effects of plasticizers on thermal properties and heat seal ability of sago starch films. *Food hydrocolloids*, 25, 55-60.
- Adeodato, M., Altenhofen, M., Oliveira, L., Masumi, M. (2011). Natural based plasticizers and biopolymer films: A review. *European polymer journal*, 47, 254-263.
- Aldana, D., Aguilar, C., Contreras, J., Nevárez, G. (2011). Moléculas pécticas: extracción y su potencial aplicación como empaque. *Tecnociencia Chihuahua*, 2.
- Arévalo, K. (1996). *Elaboración de plásticos biodegradables a partir de polisacáridos y su estudio de biodegradación a nivel de laboratorio y campo*. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Arias, J. (2007). *Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis*. Universidad de Alicante.
- Baeza, A. (2012). *Polímeros Conductores Inteligentes*. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México - México.
- Caicedo, C., Ayala, G., Aguadelo, A., Vargas, R. (2010). Efecto del glicerol en las propiedades eléctricas, comportamiento de fase y permeabilidad al vapor de agua en películas basadas en almidón de papa. *Revista colombiana de física*, 42, 3, 439448.
- Domínguez, M., Jiménez, M. (2012). Películas comestibles formuladas con polisacáridos: Propiedades y aplicaciones. *Temas*

- selectos de ingeniería de alimentos*, 6, 2, 110-121.
- Elgegren, M., Tiravanti, G., Ortíz, B., Otero, M., Wagner, F., Cerrón, D., Nakamatsu, J. (2012). Reciclaje químico de desechos plásticos. *Revista Sociedad Química del Perú*.
- Endres, H., Siebert, A. (2012). Performance profile of biopolymers compared to conventional plastics. *Institute for bioplastics and biocomposites (IFBB) - Alemania*.
- Enríquez, M., Velasco, R., Ortiz, V. (2012). Composición y procesamiento de películas biodegradables basadas en almidón. *Biotecnología en el sector agropecuario y agroindustrial*, 10, 1, 182-192.
- Martínez, N., Vásquez, M. (2009). *Obtención y caracterización de un material polimérico a partir de la mezcla de polietileno de baja densidad (PEBD) y almidón de maíz modificado*. Universidad Veracruzana.
- Mendoza, R., Velilla, W. (2010). *Metodología para la caracterización termomecánica de películas plásticas biodegradables*. Grupo de investigación en materiales, procesos y tecnologías de fabricación. Universidad Autónoma del Caribe - Colombia.
- Meneses, J., Corrales, C., Valencia, M. (2007). Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Revista escuela de ingeniería de Antioquia*, 8, 57-67.
- Pérez, P., Xian, W., Avena, R., Ferreira, N., McHugh, T. (2013). Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties – A review. *Food hydrocolloids*.
- Quintero, C., Falguera, V., Muñoz, A. (2010). Películas y recubrimientos comestibles: Importancia y tendencias recientes en la cadena hortofrutícola. *Revista tumbaga*, 1, 5, 93-118. Recuperado de <https://www.dialnet.unirioja.es>
- Ramos De Andrade, J. (2010). Eletrólitos poliméricos géis á base de pectina. Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad de São Paulo, <http://www.teses.usp.br/>
- Rubio, M., Guerrero, J. (2012). Polímeros utilizados para la elaboración de películas biodegradables. *Temas selectos de ingeniería de alimentos*, 6, 2, 173-182.
- Valero, M., Ortégón, Y., Uscategui, Y. (2013). Biopolímeros: Avances y perspectivas. *Dyna*, 80, 181, 171-180.
- Vroman, I., Tighzert, L. (2009). Biodegradable Polymers. *Materials*, 2, 307-344.