

Proceso para la producción de películas biopoliméricas a partir de exudados gomosos de plantas de la familia *Euphorbiaceae* y producto obtenido

Sector tecnológico

La presente solicitud de patente se refiere a un proceso para la fabricación de una película polimérica basada en exudados gomosos y, opcionalmente, fibras vegetales como una alternativa a la producción de plásticos no biodegradables.

Tecnología anterior

Biopolímeros

Los biopolímeros son macromoléculas que provienen de los seres vivos, principalmente de proteínas (v.gr. globulinas), polisacáridos (v.gr. celulosa) o ácidos nucleicos (v.gr. ADN). Sin embargo, también se pueden incluir otros como politerpenos (v.gr. caucho natural), polifenoles (v.gr. lignina) o algunos poliésteres (v.gr. polihidroxialcanoatos).

Los polisacáridos se obtienen de fuentes naturales, siendo los más utilizados el almidón, la celulosa (provenientes de vegetales), los alginatos, las carrageninas (derivados de algas) y las gomas (extraídas de microorganismos y plantas). Con el almidón y la celulosa se han realizado distintos trabajos para la producción de biopelículas debido a su bajo costo, gran abundancia en la naturaleza y fácil biodegradabilidad. Sin embargo, presentan algunas limitaciones en cuanto a sus propiedades mecánicas. El almidón es frágil, exhibe un bajo porcentaje de elongación y es muy sensible a la humedad. Por su parte, la celulosa es un material con una estructura cristalina que es insoluble en agua. Los derivados de celulosa, como la carboximetilcelulosa y los acetatos de celulosa, tienen un uso limitado como biopelículas, ya que requieren tratamientos agresivos con ácidos para su producción.

Los alginatos y las carrageninas son empleados tanto en películas como en recubrimientos para alimentos congelados debido a sus buenas propiedades de

barrera frente al oxígeno y a los lípidos, pero presentan menor flexibilidad que las películas formadas por otros polisacáridos.

Gomas provenientes de fermentación microbiana (v.gr. xantana, gelana), semillas (v.gr. guar, garrofín) y exudados de plantas (v.gr. mezquite, arábica, tragacanto, karaya) –adicionados en bajas proporciones o como emulsificantes— son empleados para hacer biopolímeros. También hay investigaciones con almidón y caucho de *Hevea Brasiliensis* con el objetivo de producir un almidón termoplástico. Sin embargo, las películas fabricadas a partir de estos elementos poseen una pobre barrera a la humedad debido a su naturaleza hidrofílica.

En relación con las películas formadas con proteínas, las principales fuentes son la gelatina, el colágeno y algunas de origen vegetal como la soya y el maíz. Las películas de proteínas en comparación con las de polisacáridos presentan mejores propiedades mecánicas, una mayor barrera contra el oxígeno, mayores porcentajes de elongación, pero menores valores de fuerza tensil.

La fragilidad que presentan las películas poliméricas elaboradas con polisacáridos, proteínas y lípidos hace que sean inviables en sus diferentes aplicaciones ya que se agrietan y se quiebran con facilidad durante su manipulación. Esto se debe a las fuertes interacciones entre las cadenas moleculares –v.gr. puentes hidrógeno y fuerzas electrostáticas— que aumentan la rigidez de las películas. Dichas fuerzas intermoleculares se pueden reducir con la adición de plastificantes que mejoran la flexibilidad, la extensibilidad y las propiedades mecánicas de las películas.

Los plastificantes son sustancias de bajo peso molecular –normalmente líquidas y de viscosidad mayor a la del agua— que suavizan el producto final incrementando su flexibilidad. Los más utilizados son glicerol, sorbitol, polietilenglicol y propilenglicol. El glicerol es uno de los principales productos de la degradación digestiva de los lípidos y un producto intermedio de la fermentación alcohólica; a diferencia de otros, exhibe una mayor flexibilidad y elongación, pero presenta mayor permeabilidad al vapor de agua. Aun así, es el más empleado debido a su estabilidad y compatibilidad con las cadenas de biopolímeros. Cuanto más se incluye un agente plastificante en una matriz polimérica se aumenta la movilidad de las cadenas del polímero y por ende se reduce la temperatura de transición vítrea del material, lo que conlleva a obtener películas con mayor elongación y

deformación, pero con una menor resistencia mecánica. Además, el incremento en la flexibilidad de la película también está acompañado de un incremento en su permeabilidad, lo que depende en gran medida del tipo y del contenido de plastificante.

La celulosa es el biopolímero más abundante en la naturaleza. Las paredes celulares de las plantas están conformadas por polisacáridos como celulosa, hemicelulosa y pectinas; compuestos fenólicos presentes en la estructura de la lignina; y componentes minoritarios como minerales, lípidos y proteínas; tanto la celulosa, la hemicelulosa y la lignina son los principales constituyentes de la pared celular de las fibras vegetales. En las células vegetales gran parte de la celulosa se encuentra en forma de microfibrillas empaquetadas muy densamente con una superficie altamente polar, debido a los grupos hidroxilo que se asocian entre sí mediante puentes de hidrógeno, lo cual dificulta la compatibilidad con materiales no polares y su dispersión en materiales compuestos. La hemicelulosa es el segundo biopolímero más abundante. Las plantas herbáceas contienen gran cantidad de hemicelulosa, pero su contenido total varía entre las diferentes especies, dentro de la misma especie e incluso según el tejido anatómico y fisiológico del organismo vegetal. Su función principal es la interacción con la celulosa y la lignina para proporcionar rigidez a la pared celular. Las cadenas de hemicelulosa se asocian con las microfibrillas de celulosa gracias a su carácter polar. La lignina es el tercer biopolímero más abundante y se encuentra en mayor cantidad en las plantas leñosas (árboles, arbustos). Desempeña funciones en el transporte de agua, nutrientes y metabolitos secundarios en el sistema vascular. Es un compuesto hidrofóbico, insoluble en ácidos y soluble en álcalis fuertes como el hidróxido de sodio (NaOH).

Las fibras vegetales —compuestas principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina— presentan una serie de características que las convierten en una excelente alternativa para ser usadas como refuerzo en materiales compuestos: tienen un costo de obtención considerablemente bajo, presentan alta resistencia a la tensión, buen desempeño como aislante térmico y acústico y son un recurso renovable y biodegradable.

Por su parte, los agentes de entrecruzamiento —útiles en la fabricación de biopelículas— son compuestos que forman puentes de unión entre las moléculas

poliméricas por medio de enlaces covalentes. De esta manera se incrementa el número de interacciones entre polímeros y su compatibilidad brindando mayor estabilidad y elasticidad a las películas poliméricas. El ácido ascórbico y el ácido cítrico son ácidos orgánicos ampliamente utilizados en la industria agroalimentaria como agentes de entrecruzamiento. También lo es el alcohol polivinílico (PVA) – polímero hidrofílico, no tóxico y biocompatible—, el cual es comúnmente empleado debido a sus buenas propiedades mecánicas y de estabilidad durante largos períodos, en diferentes condiciones de temperatura y pH. La adición de PVA aumenta la permeabilidad al vapor de agua debido a un mayor contenido de grupos hidroxilo libres; de este modo se favorecen las características hidrofílicas del polímero, pero se limitan sus propiedades de barrera.

En la fabricación de biopelículas son comunes las mezclas de productos lipofílicos e hidrofílicos incluyendo las emulsiones. Las emulsiones son mezclas de líquidos inmiscibles en las cuales se encuentra una fase dispersa y una fase continua. Existen dos tipos básicos de emulsiones: agua en aceite (W/O) y aceite en agua (O/W). En las emulsiones W/O la fase dispersa es un líquido acuoso o de carácter hidrofílico y la fase continua es un aceite o líquido de carácter lipofílico. En las emulsiones O/W la fase interna es de carácter lipofílico y la fase externa de carácter hidrofílico. Las emulsiones son termodinámicamente inestables; en ellas la energía libre asociada a la superficie incrementa la energía libre total del sistema. Por lo tanto, la emulsión tiende a romperse espontáneamente reduciendo el área interfacial. Aunque es posible prolongar la duración de una emulsión al suministrarle energía mecánica por medio de la agitación, o estabilizarla mediante la introducción de agentes tensioactivos como aditivos emulgentes o emulsificantes que son moléculas anfifílicas. La capacidad de estabilización de un agente emulsificante depende tanto de su naturaleza como del tipo de emulsión sobre la que actúe, y se determina por la magnitud de su balance hidrofílico-lipofílico (HLB). Se consideran emulgentes lipofílicos a los que tienen un HLB entre 1 y 9, y emulgentes hidrofílicos a los que tienen un HLB entre 10 y 18.

Dentro de los agentes emulsificantes se pueden mencionar los polisorbatos. Estos son ésteres del polioxietilen sorbitano parcialmente esterificados con ácidos grasos superiores. Son usados en las industrias alimentaria, farmacéutica y cosmética. Particularmente, uno de los más empleados es el conocido comercialmente como

Tween 80® , el monooleato de polioxietilen(20)sorbitano. Es un líquido oleoso, incoloro o amarillo pardusco; es soluble en agua, etanol anhidro, acetato de etilo, y metanol y prácticamente insoluble en aceites grasos y en parafina líquida. Su fórmula molecular es $C_{64}H_{124}O_{26}$ y presenta un HLB de 15.

Las Euphorbiaceae

La familia Euphorbiaceae comprende un grupo de plantas muy variable morfológicamente dentro de la cual es posible encontrar árboles, arbustos, lianas y hierbas. Se encuentra principalmente en el trópico, especialmente en zonas de altitud baja, aunque unas pocas especies pueden alcanzar los 4000 metros; la mayoría de estas especies provienen de la región indo-malaya, América tropical y África tropical, aunque muchas otras se encuentran en áreas no tropicales, como la Cuenca mediterránea, el Oriente Medio, Sudáfrica y el sureste de Estados Unidos. Se caracterizan por presentar exudados gomosos coloreados y estípulas de diferentes formas. La familia es de gran importancia económica ya que de algunas especies se obtienen productos industriales, alimentos, sustancias con propiedades medicinales y muchas son ornamentales. Algunas de las especies que presentan mayores aplicaciones son: *Hevea brasiliensis* –de donde se extrae el caucho—, *Manihot esculenta* –de la cual se obtiene la yuca—, *Ricinus communis* –de donde proviene el aceite de higuera que es utilizado como laxante—, *Cnidoscolus spp.*, *Codiaeum variegatum*, *Euphorbia spp.*, *Ricinus communis* y *Jatropha spp.* –que son especies ornamentales—.

La *Euphorbia cotinifolia* –conocida comúnmente con el nombre de liberal rojo— es un arbusto o árbol pequeño que alcanza entre 2 a 8 metros de altura, ornamental, en la cual la mayor parte de su atractivo proviene del color de la hoja. En el follaje nuevo es un rojo brillante y en las hojas más viejas es un rojo oscuro. Presenta un exudado blanco en todas las partes de la planta que contiene compuestos tóxicos, principalmente el que es extraído de las raíces.

La *Euphorbia laurifolia* –conocida vulgarmente como lechero blanco— es un arbusto o árbol pequeño que alcanza entre 2 a 6 metros de altura. Se encuentra ampliamente distribuida en Colombia, Venezuela, Guyana, Ecuador, Perú y Bolivia entre los 1000 y los 3000 metros sobre el nivel del mar. Es una especie ornamental

que presenta un exudado lechoso abundante, el cual es empleado como pegamento y en forma de emplastos para tratar enfermedades del hígado y abscesos y verrugas en la piel. Además, su madera se utiliza como materia prima para la construcción de viviendas.

Fibras vegetales

El plátano (*M. paradisiaca*) es una planta herbácea perteneciente a la familia *Musaceae*, originaria del Sur de Asia puede alcanzar hasta 8 metros de altura. Al igual que las demás especies del género *Musa*, el plátano carece de un verdadero tallo y en su lugar cuenta con vainas foliares que se desarrollan formando unas estructuras denominadas «*pseudotallo*» el cual mide entre 2 y 5 metros aproximadamente. Del «*pseudotallo*» se extraen fibras que sirven como refuerzo en materiales compuestos.

Por su parte, la *Guadua angustifolia* es una planta herbácea perteneciente a la familia *Poaceae*, puede alcanzar 30 metros de altura o más, el tallo o culmo es leñoso y es aprovechado para diferentes aplicaciones gracias a las fibras que lo constituyen, las cuales son de forma delgada y ahusada en ambos lados, confiriéndole excelentes propiedades para soportar grandes esfuerzos mecánicos. La literatura suministra múltiples referencias al empleo de fibras de guadua como refuerzo en materiales compuestos.

Descripción detallada de la invención

La presente invención presenta un proceso para la fabricación de un biopolímero que aprovecha las propiedades de los exudados gomosos de las plantas de la familia *Euphorbiaceae*, –particularmente la *Euphorbia cotinifolia* y la *Euphorbia laurifolia*–, opcionalmente fibras vegetales de las familias *Musaceae* y *Poaceae* –particularmente *M. paradisiaca* y *Guadua angustifolia*– y que con ayuda de agentes de entrecruzamiento –particularmente alcohol polivinílico (PVA)–, agentes emulsificantes –particularmente monooleato de polioxietilen(20)sorbitano– y

plastificantes –particularmente glicerol– permiten construir una biopelícula de alta resistencia.

El proceso para la producción de películas biopoliméricas comprende las siguientes etapas:

- 1) Extraer exudados gomosos de plantas pertenecientes a la familia Euphorbiaceae. Particularmente se trabajan *Euphorbia cotinifolia* (liberal rojo) y *Euphorbia laurifolia* (lechero blanco)
- 2) Preparar una solución que contenga (i) entre 2.5 y 3.5% P/V de glicerol en agua y (ii) entre 2.5 y 6.0% P/V de polivinilalcohol (PVA). Particularmente, el glicerol se prepara entre el 2.9 y 3.0% P/V. Particularmente el PVA se prepara al 2.7%, 4.1% o 5.3% P/V.
- 3) Agregar los exudados gomosos, en proporciones entre 40 y 80% de la mezcla total, a la solución de glicerol y PVA. Particularmente las proporciones de los exudados gomosos son 50% o 60% o 70%.
- 4) Llevar la mezcla a una temperatura entre 30 y 40°C, preferiblemente 35°C.
- 5) Agregar monooleato de polioxietilen(20)sorbitano al 5% a la mezcla en proporciones entre 3 y 7%, preferiblemente al 5%.
- 6) Opcionalmente, agregar fibras procedentes de plantas de la familia de las *Musáceas* –preferiblemente *M. paradisiaca*– o de la subfamilia *Bambusoideae* –preferiblemente *Guadua angustifolia*–, mientras se agrega el monooleato, donde las fibras se preparan previamente de la siguiente manera
 - Se extraen las fibras de las plantas
 - Se sumergen las fibras en una solución de hidróxido de sodio (NaOH), entre el 1 y el 5%P/V –preferiblemente 2%–, durante 2 a 6 horas –preferiblemente 4 horas–
 - Posteriormente, se lavan con una solución de ácido acético, entre 35 y 75% V/V –preferiblemente 50%– y agua destilada
 - Se secan en un horno entre 20 y 40 °C –preferiblemente 30°C– durante 5 a 10 horas –preferiblemente 8 horas–
 - Se tamizan en mallas entre 0.1 mm y 1 mm –preferiblemente 0.1 mm a 0.5 mm–

- Se agregan a la mezcla de exudados gomosos, agua, glicerol, PVA y monooleato de polioxietilen(29) sorbitano
- 7) Se moldea el polímero –preferiblemente por moldeo centrífugo–
 - 8) Se realiza un secado por convección a una temperatura entre 30 y 40 °C, preferiblemente a 35°C, entre 12 y 18 horas, preferiblemente 15 horas
 - 9) Se obtiene la biopelícula

Formas de llevar a cabo la invención

Se desarrollaron diversos biopolímeros de acuerdo con el proceso reivindicado. Los exudados gomosos se obtuvieron de *E. cotinifolia* (liberal rojo) y *E. laurifolia* (lechero blanco) para la fabricación de las películas poliméricas. Las fibras vegetales se extrajeron de culmos de guadua (*Guadua angustifolia*) y guasca de plátano (*Musa paradisiaca*).

Se realizaron diversas pruebas variando los porcentajes de cada uno de los componentes hasta encontrar las proporciones adecuadas para la fabricación de las películas poliméricas. Particularmente se experimentó con tres formulaciones marco diferentes que contenían exudado gomoso como componente principal, glicerol como agente plastificante, alcohol polivinílico (PVA) como agente de entrecruzamiento y monooleato de polioxietilen(20)sorbitano como agente emulsificante. Los exudados gomosos se adicionaron a cada una de las formulaciones en proporciones de 70, 60 y 50% de la solución total. Las soluciones de glicerol se elaboraron al 2.9% P/V y las de alcohol polivinílico al 2.7, 4.1 y 5.3% P/V. El monooleato de polioxietilen(20)sorbitano se preparó en solución al 5% y se agregó en proporción de 5% en relación con la mezcla total.

Las formulaciones estaban compuestas de 70% de exudado y una solución de PVA al 2.7% P/V (Formulación 1); 60% de exudado y una solución de PVA al 4.1% P/V (Formulación 2) y 50% de exudado y una solución de PVA al 5.3% P/V (Formulación 3).

Las formulaciones se muestran, de manera resumida, en la siguiente tabla:

	Componente	Formulación 1	Formulación 2	Formulación 3
1	Exudado de gomoso extraído (%)	70%	60%	50%

2	Solución de glicerol al 2.9%	10%	10%	10%
3	Solución de monooleato de polioxietilen(20)sorbitano al 5%	5%	5%	5%
4	Solución de PVA			
	Al 2.7% P/V	15%		
	Al 4.1% P/V		25%	
	Al 5.3% P/V			35%
Total		100%	100%	100%

Las películas obtenidas mostraron las siguientes propiedades:

La Formulación 1 fue la que presentó niveles de apariencia y textura más bajos en comparación con las demás. Con las otras dos formulaciones se lograron obtener películas continuas y uniformes indicando que las proporciones de exudado (60 y 50% respectivamente) se integraron por completo con los demás componentes de la solución.

Al hacer pruebas con porcentajes de glicerol mayores a los descritos, se obtuvieron películas de difícil manipulación, grasosas al tacto y muy quebradizas. En pruebas con mayores proporciones de alcohol polivinílico (PVA), se aumentó la hidrofiliidad de las películas haciendo que se disolvieran fácilmente en agua.

El menor esfuerzo de tensión y a su vez la menor elongación se presentó en las películas de la Formulación 1 tanto para el liberal rojo (2.5 MPa y 142.61%) como para el lechero blanco (3.64 MPa y 224.61%). Las películas elaboradas con exudado gomoso de lechero blanco fueron las que mostraron mayor esfuerzo de tensión y mayor elongación para la Formulación 2 (9.52 MPa y 416.52%) y la Formulación 3 (9.89 MPa y 427.01%). Al comparar dichos resultados con películas poliméricas elaboradas con diversos tipos de materiales naturales y biodegradables se observa que el material fabricado dentro de este proyecto presenta excelentes propiedades mecánicas.

La siguiente tabla presenta una comparación entre diversos materiales con los resultados de dos de los ensayos indicados acá.

Material	Esfuerzo de tensión (MPa)	Elongación (%)
----------	---------------------------	----------------

Lechero blanco Formulaci3n 2	9.52	416.52
Lechero blanco Formulaci3n 3	9.89	427.01
Pel3culas de almid3n de yuca hidroxipropilado	4.6	24
Pel3culas biodegradables a partir de Aloe Vera	3	6
Pel3culas a partir de almid3n, PCL, sorbitol y prote3na a base de soya	7.6	2.4

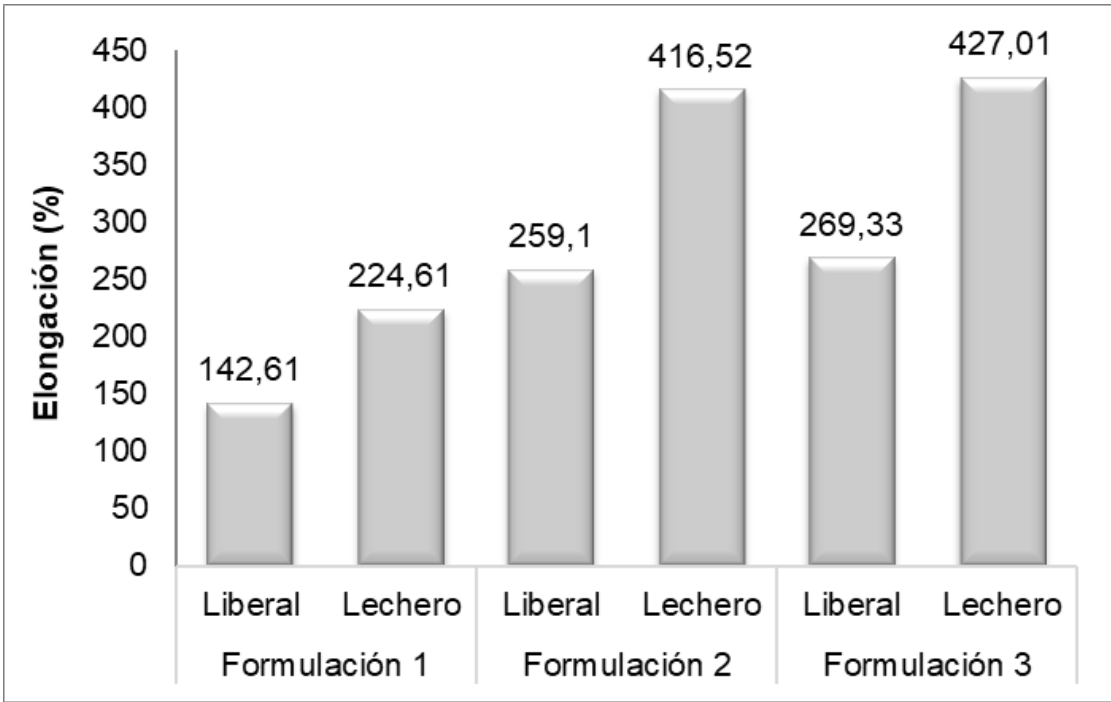
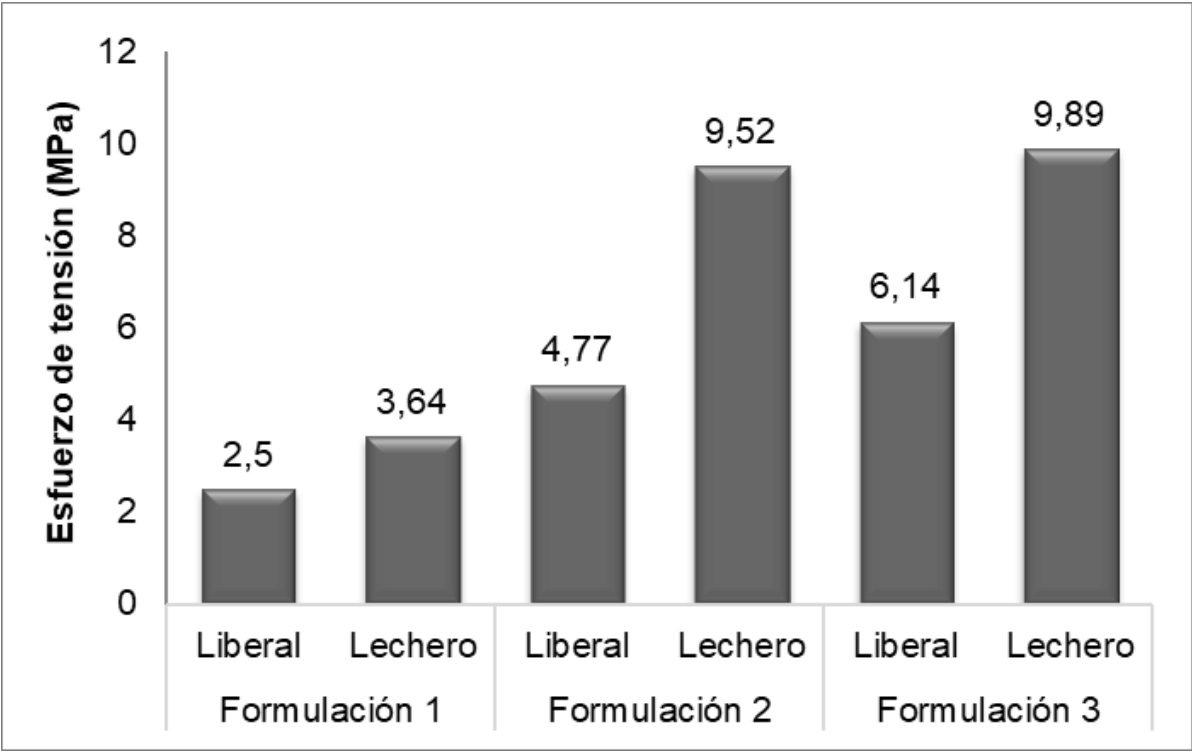
En otros ensayos, a las mismas formulaciones se les agregaron porcentajes de fibras (1, 5 y 10%) de culmos de guadua (*Guadua angustifolia*) y guasca de pl3tano (*Musa paradisiaca*).

Para mejorar las propiedades mec3nicas de las fibras, se llev3 a cabo un tratamiento alcalino previo que consisti3 en sumergir las fibras de guadua y/o de pl3tano en una soluci3n de hidr3xido de sodio (NaOH) al 2% P/V durante 4 horas. Posterior a este tiempo se lavaron con una soluci3n de 3cido ac3tico al 50% V/V y agua destilada para equilibrar el pH. Finalmente se secaron en un horno a 30 3C durante 8 horas para eliminar el contenido de agua. Las fibras fueron tamizadas usando una malla de 0.5 mm y s3lo las fibras de guadua se pasaron por un tamiz de 0.1 mm.

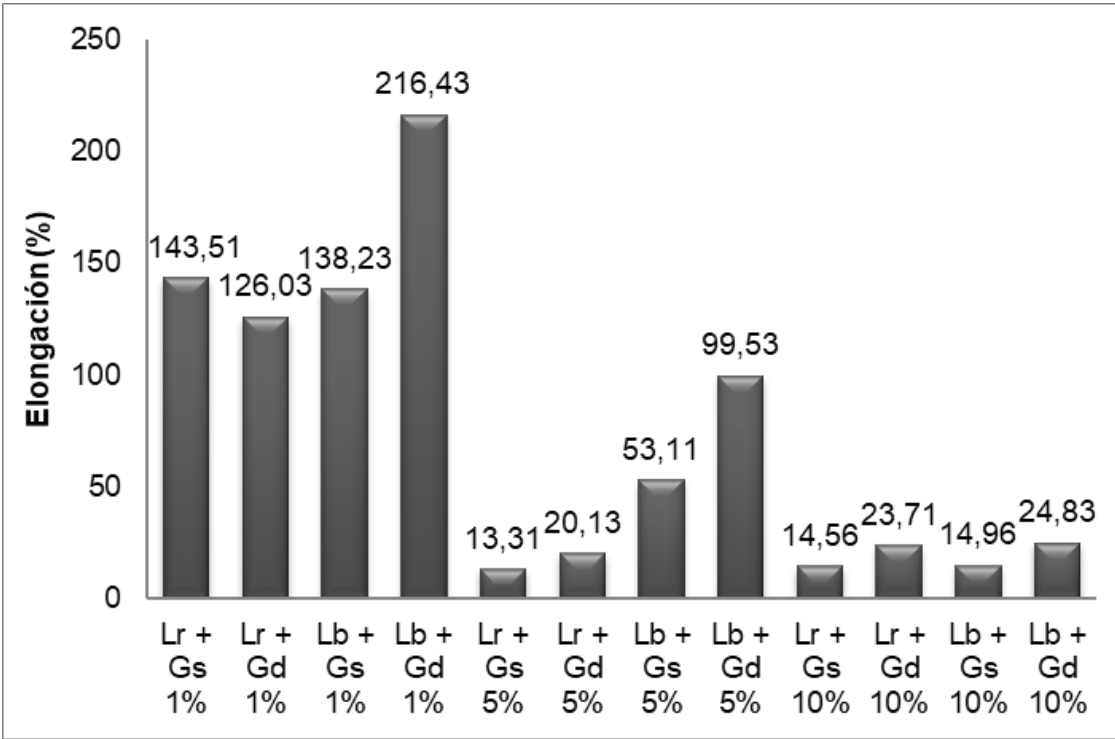
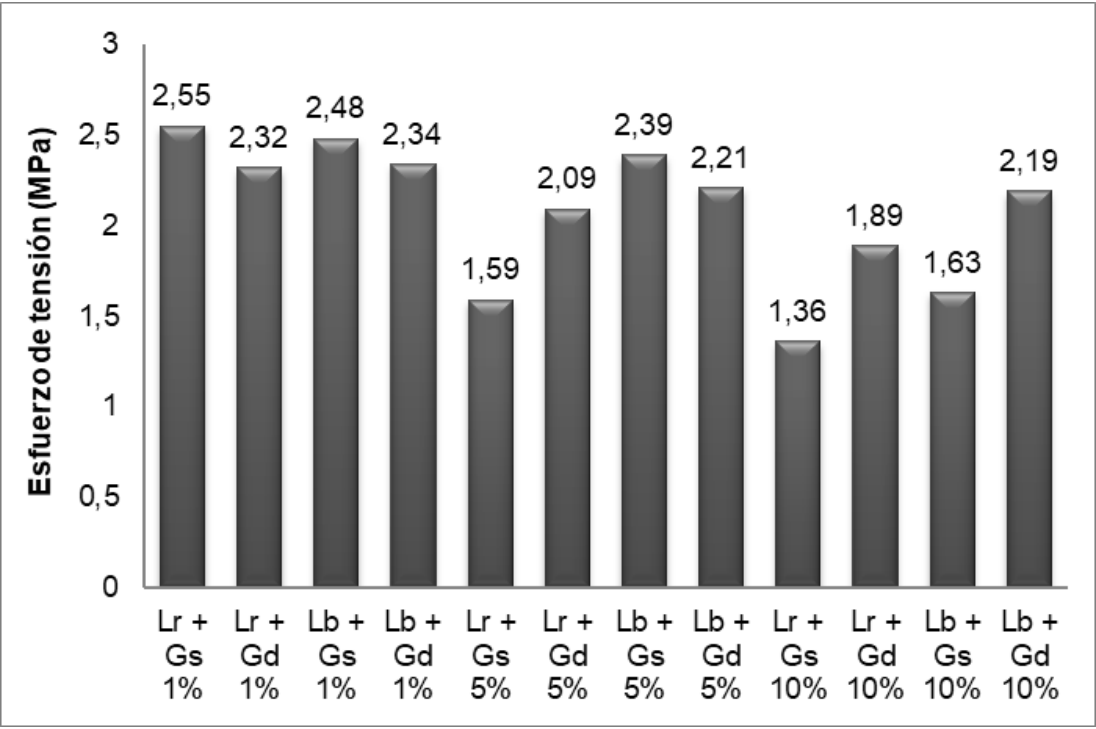
En general, las pel3culas con fibras vegetales fueron m3s fr3giles y poco homog3neas.

Los resultados obtenidos se pueden encontrar en las siguientes gr3ficas:

Resultados obtenidos en formulaciones sin fibras



Resultados obtenidos para las películas poliméricas de liberal rojo (Lr) y lechero blanco (Lb) con fibras de guasca (Gs) y guadua (Gd).



Se determinó que las películas poliméricas obtenidas de acuerdo con la presente invención en condiciones ambientales normales –es decir, a temperatura ambiente y sin controlar ningún factor ambiental– conservan su textura y apariencia en

perfectas condiciones sin presentar ningún tipo de deterioro. Durante el tiempo estipulado por la Norma ISO 14855 (seis meses), las películas presentaron en promedio una biodegradación del entre el 55% y el 98%. Las películas sin fibras exhibieron una biodegradación más acelerada. Las películas de lechero blanco mostraron una pérdida promedio del 98% en peso. Las películas de liberal rojo perdieron un promedio del 90% en peso.

Así las cosas, se ha demostrado las bondades de la presente invención. El técnico medio podrá entender sin dificultad el alcance de la presente invención y sus posibles variantes.