

## Preparation and characterization of bioplastic from breadfruit (*Artocarpus altilis* (S. Park) Fosberg) starch

### Preparación y caracterización de bioplástico a partir de almidón del fruto de pan de sopa (*Artocarpus altilis* (S. Park) Fosberg)

Madrigal-Hernández Fátima del Rosario<sup>1</sup>; Montañez-Gómez Consuelo<sup>1</sup>; De la cruz-Burelo Patricia<sup>2\*</sup>; Bolio-López Gloria Ivette<sup>2</sup>; Hernández-Villegas Manuel Mateo<sup>2</sup>; Valerio-Cárdenas Cintya<sup>2</sup>; Velázquez-Carmona, Miguel Ángel<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Estudiantes de la Licenciatura en Química Farmacéutico Biólogo, Universidad Popular de la Chontalpa. División Académica de Ciencias Básicas e Ingenierías. CA-QVyDS. Carretera Cárdenas - Huimanguillo, Km. 2.0 Cárdenas, Tabasco, México. CP. 86500. <sup>2</sup>Profesores de tiempo completo, Universidad Popular de la Chontalpa. División Académica de Ciencias Básicas e Ingenierías. CA-QVyDS. Carretera Cárdenas - Huimanguillo, Km. 2.0 Cárdenas, Tabasco, México. CP. 86500.

\*Autor para correspondencia: patricia.delacruz@upch.mx

#### ABSTRACT

**Objective:** Obtain and characterize a biodegradable material, using as raw material the breadfruit (*Artocarpus altilis* (S. Park) Fosberg) starch.

**Design/methodology/approach:** The breadfruit starch was extracted using wet method. The dried starch was mixed with glycerol, water and HCl 1N approx. at 75 °C until obtaining the bioplastic, which was characterized by FT-IR and SEM-EDX spectroscopy.

**Results:** The highest starch content is obtained in the intermediate stage of fruit development (mature-green) with a 10% yield. Infrared and SEM-EDX tests were performed on both the starch and the bioplastic obtained. The SEM-EDX showed that for the starch the average granule diameter is between  $2.5 \pm 0.2$  to  $8.4 \pm 0.2 \mu\text{m}$  with a spherical geometry, with cuts in random directions.

**Limitations on study/implications:** There are no significant technological limitations, but there are implications that impact the accelerated development of the bioplastics trade.

**Findings/conclusions:** Breadfruit starch was isolated and characterized with Infrared and SEM-EDX techniques. A bioplastic material was obtained from starch, using glycerol and water as plasticizer, finding that the ratio (1:10, starch: water) generates a material with the best thermoplastic characteristics.

**Keywords:** breadfruit, starch, bioplastic, structural characterization

#### RESUMEN

**Objetivo:** Obtener y caracterizar un material biodegradable, utilizando como materia prima el almidón del fruto del pan de sopa (*Artocarpus altilis* (s. Park) Fosberg).

**Diseño/metodología/aproximación:** Se extrajo el almidón del fruto del pan de sopa por el método húmedo. El almidón seco, se mezcló con glicerol, agua y HCl 1N aproximadamente a 75 °C hasta obtener un bioplástico, el cual se caracterizó por espectroscopia de FT-IR y SEM-EDX.

**Resultados:** El mayor contenido de almidón se obtiene en la etapa intermedia de desarrollo del fruto (verde-maduro) con un 10% de rendimiento. Se realizaron pruebas de infrarrojo y SEM-EDX, tanto del almidón como del bioplástico obtenido. El SEM-EDX mostró que para el almidón el diámetro de granulo promedio es entre  $2.5 \pm 0.2$  a  $8.4 \pm 0.2$   $\mu\text{m}$  con una geometría de tipo esférica, con cortes en direcciones aleatorias.

**Limitaciones del estudio/implicaciones:** No se observan limitaciones tecnológicas importantes, pero si implicaciones que impactan en el desarrollo acelerado del comercio de bioplásticos.

**Hallazgos/conclusiones:** Se aisló almidón del fruto pan de sopa y se caracterizó con técnicas de Infrarrojo y SEM-EDX. Se obtuvo un material bioplástico a partir del almidón, empleando como plastificante glicerol y agua, encontrándose que la proporción (1:10, almidón:agua) genera un material con las mejores características de termoplástico.

**Palabras clave:** Pan de sopa, almidón, bioplástico, caracterización estructural.

## INTRODUCCIÓN

Los plásticos tradicionales son materiales sintéticos derivados de compuestos petroquímicos que presentan gran diversidad de aplicaciones en alimentos, farmacéuticos, cosméticos, etc., debido entre otras cosas a su bajo costo y durabilidad; no obstante, esta propiedad ha conllevado a que perduren en la naturaleza por grandes periodos de tiempo, generando acumulación de residuos sólidos (Rodríguez-Sanoja *et al.*, 2014). Lo anterior, ha generado la búsqueda constante de sustitutos de insumos amigables con el medio ambiente, y en este concepto se encuentran los plásticos biodegradables o bioplásticos, que son materiales provenientes de recursos renovables, tales como la biomasa, microorganismos o compuestos químicos obtenidos de recursos naturales. Dentro del grupo de los derivados de biomasa se encuentra el almidón termoplástico, un material que se obtiene por la disrupción (modificación) estructural dentro del granulo de almidón cuando es procesado con bajo contenido de agua y acción de fuerzas térmicas y mecánicas en presencia de un plastificante que no se evapora fácilmente durante el procesamiento. Lo anterior registra grandes atributos, es biodegradable, renovable y flexible. Sin embargo, generalmente presenta poca estabilidad en condiciones de alta humedad (Iannace y Zullo, 2009). Es por ello que, durante los últimos treinta años, diversos trabajos se han enfocado en la modificación del almidón para obtener un buen material termoplástico, dentro de las estrategias se han probado una variedad de plastificantes como azúcar, polialcoholes, aminoácidos, lípidos sorbatos y fosfatos, con la finalidad de aumentar su flexibilidad. Así como, probar almidones de diversas fuentes, como maíz (*Zea mays* L.), trigo (*Triticum aestivum* L.), yuca (*Manihot esculenta* Crantz), papa (*Solanum tuberosum* L.) entre otras especies vegetales, relacionándose con el tipo de extracción, tipo de almidón y su organización molecular (Villada *et al.*, 2008).

El pan de sopa (*Artocarpus altilis* (Parkinson) Fosberg) (Moraceae), es un fruto sin semillas, rico en carbohidratos, fibra, vitaminas y minerales, originario

de Malasia (Ragone, 2018). Su principal componente es el almidón, alcanzando en algunas regiones rendimientos de 63.68 al 82.57%, que lo convierte en una fuente potencial no convencional de almidón comercial (Daley *et al.*, 2019). Existe una variedad de literatura enfocada a las propiedades funcionales, físicas y químicas de almidón nativo o modificado de pan de sopa para ser usados en diversos productos alimenticios, industriales o farmacéuticos (Adebowale *et al.*, 2005). En este sentido, el presente trabajo muestra que, a partir de almidón de la fruta del pan de sopa, mezclado con agua y glicerol se obtiene un termoplástico biodegradable, el cual fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo y la superficie fue observada a través de microscopía electrónica de barrido.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Frutos de Pan de sopa (*Artocarpus altilis* (Parkinson) Fosberg) en tres diferentes estadios de maduración (verde, verde-maduro, maduro) fueron recolectados en La isla, en Cunduacán, Tabasco, México. Los reactivos usados fueron el ácido clorhídrico, hidróxido de sodio, glicerol, agua destilada, y fueron utilizados tal como se recibieron, sin ninguna purificación adicional.

### Obtención de almidón

Los frutos del pan de sopa se procesaron en el laboratorio de Química Verde de la Universidad Popular de la Chontalpa (Tabasco, México). Se lavaron, pesaron y se les retiró toda la corteza. 1 Kg de pulpa se cortó en trozos, se colocó en un procesador de alimentos de la marca Hamilton Beach modelo TYPE FC10 y se licuó, el producto se filtró y se lavó tres veces hasta que el agua dejó de presentar coloración

blanquecina; el líquido resultante se dejó reposar por un periodo de 3 h, se eliminó el sobrenadante y se agregó agua destilada dejando precipitar nuevamente, esta operación se realizó tres veces hasta que el sobrenadante quedo completamente incoloro. Finalmente se depositó el sedimento en cajas Petri que se colocaron dentro de un horno de secado a temperatura constante de 90 °C durante 2 h, y pasado ese tiempo se determinó el peso del almidón.

### Preparación del bioplástico

Se colocó el almidón en un vaso de precipitado de 50 mL, se agregó agua destilada y se agitó a baño maría, alcanzando los 45 °C se agregó a la mezcla 3 mL de una solución de HCl 1N, posteriormente a los 55 °C se le adicionó el glicerol, se controló la temperatura durante 15 min, para que no sobrepasara los 80 °C (agitando continuamente). Una vez transcurrido el tiempo estimado, se retiró el vaso de precipitado del baño maría, y se adicionó NaOH al 0.1 M hasta neutralizar a pH de 7.0. El producto obtenido se depositó en una caja de vidrio que se colocó en el horno de secado durante 90 min a 60 °C. A continuación, se disminuyó la temperatura a 35 °C por un periodo de 24 h; por último, se retiró la película de la caja y depositó en bolsas herméticamente cerradas para su posterior caracterización. Las proporciones de la primera variable que fue modificada (el agua), en una proporción de 1:2 hasta 1:10 (almidón-agua) (Cuadro 1).

### Caracterización del almidón y del bioplástico

Los estudios por espectroscopia infrarroja se realizaron utilizando un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier marca SHIMADZU modelo IRAffinity-1, utilizando pastilla de KBr para el análisis de las muestras de almidón y del bioplástico. Un segundo análisis de la muestra de bioplástico se llevó a cabo con el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) marca SMITHS mode-

lo DURASAMPL IR II con ventana de diamante de un paso. Las muestras se colocaron directamente sobre la superficie de la ventana de diamante del ATR. Los espectros fueron obtenidos en ambos casos en modo transmitancia en una resolución de 40 scans, en el rango 340-4700  $\text{cm}^{-1}$ . Con manipulaciones de cortado de 550-4250  $\text{cm}^{-1}$ , suavizado: 20 y manipulación de línea base (LB).

La morfología y microestructura del almidón y del bioplástico se realizaron con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL/OE 1.03A Modelo JSM- 6010 con un voltaje de 5-20 kv a 100x, 500x, 1000x y 2000x.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Análisis del almidón de pan de sopa

Se observó que en este caso la mayor cantidad de almidón se obtiene en la etapa intermedia de crecimiento de la fruta (verde-maduro), con un promedio de 10% de rendimiento (Cuadro 3). Algunos trabajos reportan un contenido de almidón para este fruto de 18.3 % (Rincón y Padilla, 2004).

**Cuadro 1.** Escala de proporciones almidón-agua.

Proporción	Almidón (g)	Agua (mL)
1:2	1	2
1:4	1	4
1:6	1	6
1:8	1	8
1:10	1	10

**Cuadro 2.** Escala de proporción almidón-glicerol.

Proporción	Almidón (g)	Glicerol (mL)
1:1	1	0.5
1:2	1	1.0
1:3	1	1.5
1:4	1	2
1:5	1	2.5
1:6	1	3
1:7	1	3.5
1:8	1	4

**Cuadro 3.** Contenido de almidón.

Estadio de la fruta	Almidón (% en masa)
Verde	0
Verde-maduro	10%
Maduro	5%

La Figura 1 muestra el espectro de IR correspondiente al almidón nativo del pan de sopa. Los resultados mostraron una banda intensa en la región 3300 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  que es propia de las vibraciones de estiramiento del enlace O-H, asociados con el enlace libre, inter e intramolecular del grupo hidroxilo, característica particular de la estructura de los almidones (Fang et al., 2002). Las bandas que se perciben a 2936 y 2887  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de tensión C-H asociados con el anillo de la glucopiranososa y la banda en 1460  $\text{cm}^{-1}$  a la vibración de flexión de los grupos  $\text{CH}_2$  (Zamudio-Flores et al., 2010). El agua absorbida por el almidón se observa en el espectro como una banda de flexión del OH a 1649  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual indica que el almidón es higroscópico. (Ruiz, 2006). Las bandas características del almidón se distinguen a 1155,

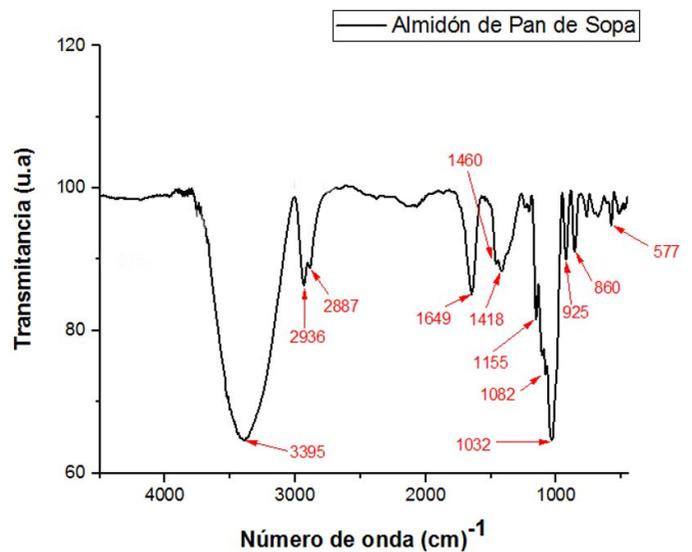
1082 y 1032  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-O-C de la glucopiranos y las bandas en 925, 860 y 577  $\text{cm}^{-1}$  atribuidos al anillo de la piranos (Zamudio-Flores *et al.*, 2010). La banda fuerte observada en 1032  $\text{cm}^{-1}$  se asocia al estiramiento del enlace C-O-H (Fang *et al.*, 2002).

En la Figura 2, se muestra la micrografía donde se observa la morfología correspondiente al almidón de pan de sopa utilizado en el proceso de plastificación, observando para el granulo del almidón una geometría de tipo esférica, en ocasiones truncadas como si hubiese recibido cortes en direcciones aleatorias en alguno de sus extremos. Resultados similares se han reportado para granos de almidón de yuca. (Mina *et al.*, 2009). Así mismo, se percibe el diámetro promedio entre  $2.5 \pm 0.2$  a  $8.4 \pm 0.2 \mu\text{m}$  de los gránulos del almidón, semejantes a los reportados por Nwokocha *et al.* (2011) (2.25 a 8.45  $\mu\text{m}$ ) para esta fruta.

El análisis elemental SEM-EDX de la Figura 3, muestra que el almidón extraído del pan de sopa contiene 53.38% de carbono (C) y 46.62% de oxígeno (O) principalmente.

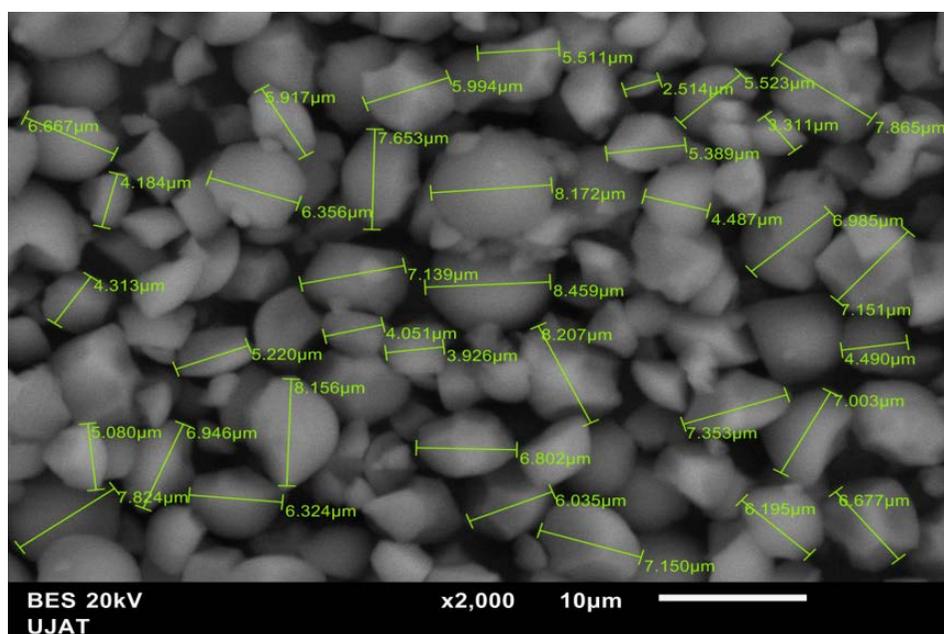
### Caracterización del bioplástico

Para la elaboración del bioplástico se utilizaron cantidades específicas de agua, (considerado uno de los mejores plastificantes), almidón y glicerol, y para determinar las condiciones óptimas para la obtención del bioplástico se modificaron estas variables (Cuadro 1). Se observó



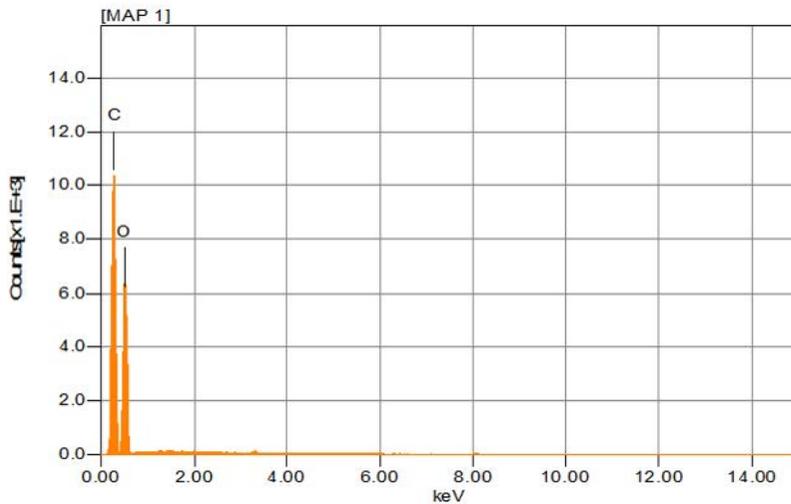
**Figura 1.** Interferograma FTIR de almidón de pan de sopa (*Artocarpus altilis* (S. Park) Fosberg).

que en las proporciones de 1:2 hasta 1:6 presentaban un aspecto viscoso, siendo las proporciones 1:8 y 1:10 las que exhibieron mejores condiciones, en cuanto a propiedades de elasticidad y flexibilidad características de los bioplásticos. La segunda variable que se modificó fue el glicerol (Cuadro 2), en una proporción de 1:0.5 hasta 1: 3.5 (almidón-glicerol), tomando como referencia la proporción 1:10 de almidón:agua. De las proporciones realizadas se seleccionaron las muestras 1:3 y 1:4, siendo estas las que presentaron mejores condiciones en cuanto a apariencia de material plástico (Cuadro 2).



**Figura 2.** Micrografía (SEM) que muestra el diámetro de los granos de almidón extraído de pan de sopa (*Artocarpus altilis* (S. Park) Fosberg).

La Figura 4 presenta el espectro de IR correspondiente al bioplástico (almidón termoplástico) del pan de sopa. Los resultados muestran picos a frecuencias características de los grupos funcionales presentes en este tipo de polímeros. La banda ancha alrededor de 3381  $\text{cm}^{-1}$  es debida a las vibraciones del enlace libre del grupo hidroxilo, así como a sus interacciones inter, e intramoleculares (Nguyen Vu y Lumdubwong, 2016). El pico a 2931  $\text{cm}^{-1}$  es originado por las vibraciones de tensión C-H. Se observa una banda de flexión del OH del agua a 1647  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual indica que el polímero es higroscópico. En la región de la huella



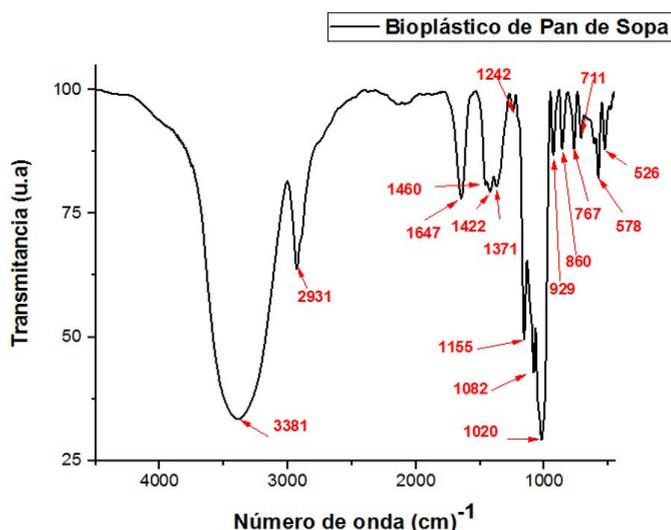
ELEMENTO	% masa	% mol
C	53.38	60.40
O	46.62	39.60
TOTAL	100.00	100.00

**Figura 3.** Elementos presentes (SEM-EDX) en la muestra de almidón extraído del pan de sopa (*Artocarpus altilis* (S. Park) Fosberg).

dactilar se distinguen las bandas características del bioplástico a 1155, 1082, 1020 y 929  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-O-C de la glucopiranososa (Ghosh Dastidar y Netravali, 2012). Por otro lado, la caracterización de FT-IR es una importante herramienta para el análisis cualitativo de las interacciones entre las moléculas de almidón y los plastificantes utilizados. Por ejemplo, se observó un desplazamiento del pico a 3395  $\text{cm}^{-1}$  en el almidón a 3381  $\text{cm}^{-1}$  en el termoplástico sugiriendo un incremento en los puentes de hidrógeno intermoleculares comparado con la materia prima. Resultados similares fueron reportados por Mina et al. (2009) quienes estudiaron el almidón de yuca para termoplásticos y proponen que este fenómeno se debe a que inicialmente las cadenas poliméricas de almidón nativo se encuentran en arreglos cristalinos que restringen los movimientos y con la incorporación del glicerol, que actúa como plastificante, se modifican las interac-

ciones iniciales de los grupos hidroxilos en el interior del material y se establecen nuevos enlaces de puente de hidrogeno con menos impedimentos estéricos, por lo que la mayor facilidad de rotación contribuye a que las vibraciones de los grupos hidroxilos se den a frecuencias menores, hecho que sustentan los picos registrados entre 1020 y 1155  $\text{cm}^{-1}$  asociados con las interacciones entre las moléculas de almidón y el glicerol, advirtiéndose que la banda a 1032  $\text{cm}^{-1}$  en el almidón nativo se reduce a 1020  $\text{cm}^{-1}$  en el bioplástico proponiendo que ocurren fuertes interacciones en este sistema (Zullo y Iannace, 2009).

La Figura 5 muestra la micrografía de la superficie del bioplástico advirtiéndose aglomeraciones de granos de almidón. Resultados similares se han reportado en materiales termoplásticos que presentan un grado de degradación (Mina et al., 2009).



**Figura 4.** Interferograma FT-IR del bioplástico de pan de sopa (*Artocarpus altilis* (S. Park) Fosberg).

En la Figura 6 se observa el contenido de carbono y oxígeno como los principales elementos en la muestra del bioplástico, y en menor proporción se observa como residuos al sodio (Na), potasio (K), silicio (Si), cloro (Cl), calcio (Ca) y fósforo (P), posiblemente provenientes del agua utilizada y los reactivos empleados durante el proceso.

### CONCLUSIONES

Se obtuvo un material bioplástico a partir de almidón de pan de sopa, empleando como plastificante glicerol y agua, comprobando la importancia del contenido de agua durante el proceso, dado que a mayor proporción (1:10, almidón: agua) se obtiene un material con las mejores características; no obstante, se realizaron pruebas modificando otras variables, como glicerol, que permitieron

obtener materiales termoplásticos con mejores propiedades. Se aisló el almidón de pan de sopa (*Artocarpus altilis*) y se caracterizó a través de técnicas de espectroscopia infrarroja y microscopia electrónica de barrido SEM-EDX, distinguiendo que muestra características como tamaño de grano y forma, muy similares a las reportadas para esta especie en otras zonas tropicales como indonesia y polinesia.

### LITERATURA CITADA

Adebowale, K. O., Olu-Owolabi, B. I., Olawumi, E. K., Lawal, O. S. (2005). Funcional properties of native, physically and chemically modified breadfruit (*Artocarpus altilis*) starch. *Industrial Crops and Products*. 21: 343-351.

Daley, O. O., Roberts-Nkrumah, L. B., Alleyne, A. T., Francis-Granderson, I., Broomes, J., Badrie, N. (2019). Assessment of breadfruit (*Artocarpus altilis*, (parkinson) fosberg) cultivars for resistant starch, dietary fibre and energy density. *African Journal of Food Agriculture Nutrition and Development*. 19: 15060-15076. 10.18697/ajfand.87.18090.

Fang, J. M., Fowler, P. A., Tomkinson, J., Hill, C. A. S. (2002). The preparation and characterization of a series of chemically modified potato starches. *Carbohydrate Polymers*. 47: 245-252.

Ghosh Dastidar, T., Netravali, A. N. (2012). "Green" crosslinking of native starches with malonic acid and their properties. *Carbohydrate Polymers*. 90(4): 1620-1628. doi:10.1016/j.carbpol.2012.07.041.

Hernández Medina, M., Torruco-ucó, J. G., Chel Guerrero, L., y Betancur Ancona, D. (2008). Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. *Ciencia y tecnología de alimentos*. 3(28). 718-726.

Iannace, S., Zullo, R. (2009). The effects different starch source and plasticizers on film blowing of the thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. *Carbohydrate Polymers*. 77: 376-383.

Mina, J. H., Valadez, A., Herrera-Franco, J., Toledano, T. (2009). Influencia del tiempo de almacenamiento en las propiedades estructurales de un almidón termoplástico de yuca (TPS). *Ingeniería y competitividad*. 11(2): 95-106.

Nwokocha, L. M., & Williams, P. A. (2011). Comparative study of physicochemical properties of breadfruit (*Artocarpus altilis*) and white yam starches. *Carbohydrate Polymers*. 85(2): 294-302. doi:10.1016/j.carbpol.2011.01.050.

NguyenVu, H. P., Lumdubwong, N. (2016). Starch behavior and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. *Carbohydrate polymers*. 154: 112-120.

Ragone, D. (2018). Breadfruit-*Artocarpus altilis* (Parkinson) Fosberg. 10.1016/B978-0-12-803138-4.00009-5.

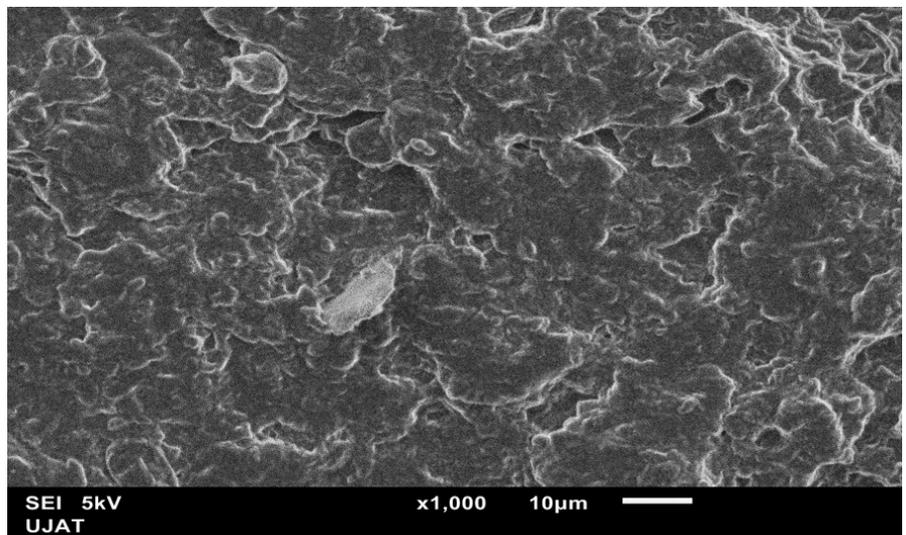
Rincon, M., Padilla, F. (2004). Physicochemical properties of Venezuelan breadfruit (*Artocarpus altilis*) starch. *Archivos latinoamericanos de nutrición*. 54: 449-456.

Rodríguez-Sanoja, R., Flores, N. C., Pacheco, N. (2014). Bioplásticos. *BioTecnología*. 18(2): 27-36.

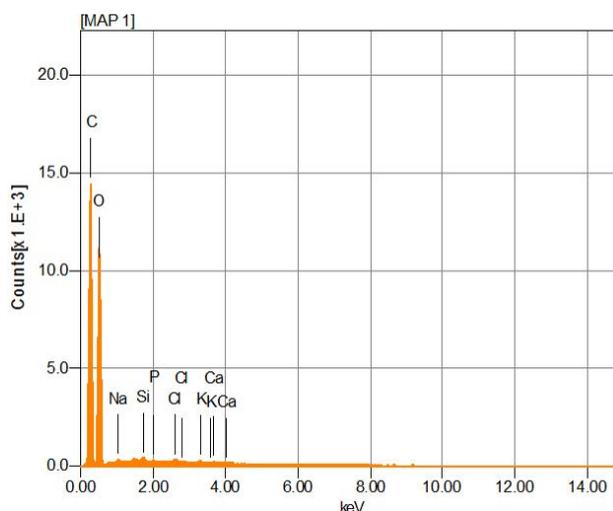
Ruiz A. G. (2006). Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Ingeniería y Ciencias*, 2(4): 5-28.

Villada, H. S., Acosta, A. H., Velasco, J. R. (2008). Investigación de almidones termoplásticos, precursores de productos biodegradables. *Información Tecnológica*. 19(2): 3-14.

Zamudio-Flores, P. B., Vargas-Torres, A., Gutiérrez-Meraz, F., Bello-Pérez, L. A. (2010). Caracterización fisicoquímica de almidones doblemente modificados de plátano. *Agrociencia*. 44: 283-295.



**Figura 5.** Micrografía del bioplástico obtenido de almidón de pan de sopa (*Artocarpus altilis* (S. Park) Fosberg).



Elemento	% masa	% mol
C	50.63	57.96
O	48.4	41.6
Na	0.27	0.16
K	0.2	0.11
Si	0.17	0.08
Cl	0.16	0.08
Ca	0.11	0.12
P	0.06	0.08

**Figura 6.** Elementos presentes (SEM-EDX) en la muestra de bioplástico a partir de almidón de pan de sopa (*Artocarpus altilis* (S. Park) Fosberg).