

ABSTRACT

Plastic films manufactured from natural polymers could help reduce pollution caused by the conventional plastic waste in the environment. As an added advantage, films prepared from natural materials are environmentally friendly and totally biodegradable.

Several film formulations based on Cationic Starch A/Pectin, Cationic Starch B/Pectin, and Anionic Starch D/Chitosan in combination with two plasticizers were developed and evaluated. Based on the tensile strength and elongation properties of the films, six formulations were selected to conduct biodegradation studies and their gas and vapor barrier properties were evaluated. The biodegraded samples were further evaluated using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM).

Results indicated that the tensile strength of films ranged between 4 - 70N, whereas, the percent elongation remained under 14% for all formulations. Generally, films biodegraded within 18 days, achieving a complete mineralization in 45 days. The oxygen permeability ranged from 4,800 - 8,200 cc/m²/24h, and the water vapor permeability was 5.92 X10⁻³ g/h/m mmHg, for most films.

RESUMEN

La elaboración de películas plásticas a partir de polímeros naturales surge como una alternativa para disminuir la contaminación causada por los desechos plásticos, los cuales se acumulan en el ambiente a gran velocidad.

Entre las principales ventajas que presentan dichas películas son: amigables con el medio ambiente ya que son susceptibles de sufrir biodegradación, así como potencialmente comestibles por estar elaborados con compuestos naturales.

Las películas plásticas fueron elaboradas a partir de 3 grupos de biopolímeros, Almidón catiónico A-pectina, almidón catiónico B-pectina y almidón aniónico-quitosa, estableciendo las características químicas de cada polímero y evaluando la formación de las películas, se probaron 9 diferentes concentraciones para cada grupo, así como 2 tipos de plastificante (polietilenglicol y glicerol). A las películas obtenidas se les determinó las propiedades físico-mecánicas, porcentaje de elongación y resistencia a la tensión, mediante estas pruebas se seleccionaron 6 formulaciones para llevar a cabo las pruebas de biodegradación en suelo y en laboratorio, así como las pruebas de barrera.

La resistencia a la tensión fue diferente en cada una de las formulaciones, en un rango de 4-70 MPa, el porcentaje de elongación fue semejante en todas las formulaciones menor al 14 %. La biodegradación en suelo de jardín el 95% se llevó a cabo en un período de 18 días y en laboratorio la completa mineralización de las películas se llevó a cabo en 45 días.

La permeabilidad al oxígeno fue en un rango de 4,800-8,200 cc/m²/24h, la permeabilidad al vapor de agua fue de 5.92×10^{-3} g/ h /m mmHg, siendo este un valor elevado, lo que se debe principalmente a la composición química de la película.

INTRODUCCIÓN

Dentro de los materiales de empaque mas utilizados en la industria tenemos el papel, el vidrio, el metal y los plásticos. Estos últimos ampliamente utilizados debido a su gama de presentaciones, lamentablemente el uso de envases plásticos ha acarreado un problema grave en cuanto al impacto ambiental que estos generan al ser desechados, principalmente por los largos períodos de descomposición o degradación que presentan y favorecen la acumulación de estos residuos. Entre las soluciones propuestas para reducir el impacto ambiental de los desperdicios plásticos se incluyen: el reciclaje, la incineración, el composteo y la degradación ambiental (Huang *et al*, 1995).

Debido a esta necesidad es como surgen los plásticos biodegradables, dando lugar a una nueva opción para la solución de este problema ambiental, principalmente por las ventajas que presentan ya que son amigables con el medio ambiente y pueden contribuir a la disminución de la contaminación ambiental debido a que son susceptibles de degradarse y que son producidos a partir de ingredientes renovables, además, son potencialmente comestibles por estar formulados con compuestos naturales.

Entre las principales opciones de uso de estas películas plásticas es la de ser utilizadas como envases. El envasado de los alimentos y de productos biotecnológicos es una etapa de vital importancia en la industria debido a que el envase juega una serie de funciones específicas donde se involucra, principalmente, la conservación del producto e incremento en la vida útil a través de la protección frente a daños mecánicos y otras alteraciones.

Por ejemplo: físicas,(deshidratación), químicas (oxidaciones), microbiológicas (hongos, bacterias, etc) y fisiológicas (daño por frío) y las debidas a la atmósfera generada en el interior y exterior del envase (permeabilidad a gases y vapor de agua).

Estos empaques se clasifican en primarios, secundarios y terciarios. Como empaque primario se conoce aquel que esta en contacto directo con el alimento, el empaque secundario es usado para la protección física del producto, generalmente bolsas o cajas, muchas veces, este empaque contiene información impresa sobre el producto. Por último el empaque terciario, generalmente usado para contener al segundo empaque.

Existen otros tipos de empaque denominados cubiertas comestibles y películas comestibles, estas presentan diferentes tipos de formación y aplicación en el alimento. Las cubiertas comestibles son aplicadas directamente sobre el alimento, esta puede ser aplicada mediante el rociado o asperjado (Cuq *et al* 1995). Estas cubiertas forman parte integral del alimento y no le provee un impacto en sus características sensoriales. Las cubiertas y películas comestibles poseen características específicas de permeabilidad a los gases (O₂ y CO₂), aromas, lípidos, etc. (Gilbert *et al*,1997).

La elaboración de películas plásticas se ha llevado a cabo mediante la utilización de diferentes biopolímeros, los cuales pueden ser utilizados de manera individual o conjunta para mejoras sus propiedades. Uno de los polímeros más estudiados es el almidón, el cuál se introdujo por primera vez en películas sintéticas de polietileno con la finalidad de favorecer la biodegradación de estos materiales.

Se han elaborado películas a base de almidón, sin embargo, utilizado de manera individual no posee propiedades mecánicas adecuadas, por lo que se usa con la adición de plastificantes o mezclados con otros biopolímeros.

El quitosan han sido reportados para la obtención de biopelículas, las cuáles presentan buenas propiedades como barrera a los gases.

Las propiedades catiónicas del quitosan le permiten ser mezclado con una gran variedad de materiales. (Hoagland *et al* 1994). Este polímero presenta propiedades antimicrobinas en empaques de alimento (Dawson *et al*, 1998). En 1997 Makino y Hirata reportaron la formación de películas laminadas a partir de quitosan, celulosa y policaprolactona para ser utilizada en atmósferas modificadas de productos frescos.

Se ha reportado la utilización de pectina con Polivinilalcohol (PVA) para la elaboración de películas flexibles, las cuales presentan propiedades fisicomécanicas mas fuertes que cuando los biopolímeros se encuentran de manera individual (Coffin David R, 2002).

ANTECEDENTES

PROBLEMÁTICA

En los últimos años, los problemas de contaminación han adquirido tal magnitud y diversidad que la sociedad ha ido tomando cada vez conciencia de los riesgos actuales y más aún de los potenciales. Actualmente se generan en el Distrito Federal cerca de 11 mil toneladas de residuos sólidos al día, los residuos domiciliarios representan la principal fuente de generación ya que contribuyen con 46% del volumen total, en tanto que los comercios, servicios especiales, y las áreas públicas participan con el 13% restante.

Se entiende por residuo sólido cualquier material desechado que pueda o no pueda tener utilidad alguna. En la ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA) , en el artículo 3º(Frac. XXXI) se define residuo de la siguiente manera:

“Cualquier material generado en los procesos de extracción, beneficio, transformación, producción, consumo, utilización, control o tratamiento cuya calidad no permita usarlo nuevamente en el proceso que lo genero” (Jiménez .C. B, 2000).

El caso de los plásticos es particular debido a que es un material que se ha tornado un problema por su difícil degradación y la acumulación en grandes cantidades, su ventaja de sustituir al vidrio, metal y al papel lo han diseminado en sitios muy remotos, y además, su bajo costo han motivado la generación de un volumen muy grande de desechos.

En las casas se genera 60% del total de los residuos de plástico (bolsas de basura, empaques, botellas, envases, etc), los comercios contribuyen con 10 %, la industria de alimentos, cosméticos y productos de limpieza con otro 10%, la industria transformadora colabora con 15% y el restante 5 % se genera cuando se extrae la materia prima (Leal et al,1996).

Definición de Plástico

Podemos definir a un plástico como aquel material que se fabrica a partir de un polímero (obtenido del petróleo), por lo general haciéndose fluir bajo presión . Los plásticos son típicamente ligeros y químicamente inertes y pueden ser fabricados para ser rígidos, flexible e impermeables. Como resultado de estas características, los plásticos han reemplazado al papel, vidrio y metal en muchas aplicaciones, además, estos tienen una larga vida y son resistentes a la degradación en ambientes naturales (Arévalo, 1996).

Existen más de 50 tipos diferentes de plásticos, que se dividen en 2 grandes grupos, los termoplásticos y los termofijos. Los termoplásticos son materiales que se funden y pueden moldearse muchas veces, generalmente se identifican por el número que aparece dentro del logotipo en el símbolo de reciclaje. Los plásticos termofijos son materiales que una vez moldeados difícilmente se pueden volver a utilizarse: los apagadores de luz, vajillas, pegamentos, colchones de hule espuma y rellenos de muebles son ejemplos de ellos.

Sin embargo algunas variantes son susceptibles de ser recicladas mediante procesos complejos.

Tabla 1.- Tipos de Termoplásticos.

TIPOS DE TERMOPLÁSTICOS	CLAVE	USO
Polietileno tertalato (PET o PETE)	1	Se utiliza para botellas de refresco carbonatado y para recipientes de comida.
Polietileno de alta densidad (HDPE ó PEAD)	2	Empleo en botellas de leche, botellas de detergentes, bolsas, etc.
Policloruro de vinilo (PVC)	3	Producción de recipientes domésticos de comida y tuberías.
Polietileno de baja densidad (LDPE ó PEBD)	4	Frecuente en los envases de películas fina y envoltura.
Polipropileno (PP)	5	Usado en cajas de botellas, maletas, tapas y etiquetas.
Poliestireno (PS)	6	Empleado en la producción de vasos y platos de unicel y artículos moldeados por inyección.
Otros	7	Todas las demás resinas y materiales multilaminados. Son utilizados en productos que no tienen grandes especificaciones, como es el caso de las defensas de autos, postes, vallas, recipientes para comida, etc.

Entre las soluciones propuestas para disminuir el uso de estos plásticos se encuentran el reciclado, el reuso (Álvarez Y,1999). Así como la recuperación de materiales con valor económico. El reciclado significa que los desechos y desperdicios que el hombre genera debido a su forma de vida, vuelvan a ser integrados a un ciclo, ya sea natural, industrial o comercial (Jiménez,2001). Por otro lado el reuso tiene como finalidad que el envase sea utilizado mas de una vez, siempre y cuando cumpla con los requerimientos del producto a envasar, en el caso de los alimentos y productos farmacéuticos eso no es posible.

Lo anterior es de vital importancia en la estrategia de control de la contaminación, en cuanto a los plásticos, muchos son fundidos y usados como mezclas para algún otro tipo de artículo reciclado.

Estas dos opciones no han tenido un gran auge ya que presentan muchas carencias en cuanto a los sistemas de clasificación, recolección y procesado. Además, gran parte del éxito de este tipo de campañas se basan en la cultura y educación ecológica de la población, lamentablemente en nuestro país no existe o tiene un incipiente inicio.

Existen otras propuestas, entre las que destacan el relleno, la incineración y la degradación ambiental. La principal desventaja del uso de rellenos sanitarios se debe a la utilización de extensas áreas de terreno, sin embargo para muchas ciudades, esto se convierte en un problema.

En 1994, en México existían en operación 14 rellenos sanitarios y pocos cumplían con los requerimientos técnicos necesarios.

En general, solamente siete de los 32 estados de México tienen instalaciones razonablemente adecuadas para eliminar los residuos sólidos municipales, estos son: Aguascalientes, Baja California, Baja California Sur, Hidalgo, Nuevo León, Quintana Roo y Zacatecas, así como el DF (Jiménez,2001).

La Semarnat (1997) a través de la Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas del Instituto Nacional de Ecología (INE), realizó un análisis de las condiciones geohidrológicas en sitios de disposición de 118 de las ciudades mas grandes de la república y con mayor actividad industrial. El análisis identificó 40 localidades que podrían tener problemas graves de afectación de los mantos acuíferos, por el tipo de subsuelo o la posible presencia de residuos industriales.

Se estima que la inversión total requerida en México para la próxima década es de 7 600 millones de dólares, de esa cantidad, 1500 millones de dólares aproximadamente, serían para el manejo adecuado de residuos industriales peligrosos y 2 600 mil millones de dólares para la eliminación de residuos industriales no peligrosos (Bustani, Adem. A. 1994).

La incineración se puede utilizar también para la recuperación de la energía, cuando se aplica para reducir volumen, y se tiene una eficiencia de entre 80 y 90% en la reducción del volumen. La operación se realiza entre 760 y 870 °C, temperatura a la cuál se destruyen la mayoría de los compuestos que generan mal olor, de esta forma los productos de incineración son gases y algunas emisiones tóxicas, en función de la calidad de los residuos y la eficiencia de operación. Este proceso utilizado para la recuperación de calor, es una práctica realizada con métodos rudimentarios y contaminantes de aire.

El calor contenido en los gases producidos durante la incineración puede ser recuperados para generar vapor, para que el proceso de incineración se lleve a cabo correctamente es necesario suministrar un exceso de aire para crear la turbulencia y favorecer su mezclado con los desechos sólidos, lo cuál implica un aumento en el costo del equipo, por lo que se convierte en un proceso caro, si se realiza en condiciones inadecuadas puede ocasionar graves problemas de contaminación de aire.

La degradación ambiental es otra de las alternativas de solución para el problema de desechos plásticos, refiriéndose a la fotodegradación o ataque por radiaciones ultravioleta y a la biodegradación o ataque por microorganismos (Arévalo, 1996). Esta última origina el estudio de la elaboración de plásticos con la capacidad de biodegradación mejor conocidos como plásticos biodegradables.

PLÁSTICOS BIODEGRADABLES

En el tratado Internacional de contaminación marina, se ha ratificado un grupo de restricciones sobre plásticos y desechos que son vertidos en el mar. El congreso de la Unión en Estados Unidos, presenta el acta de Control y Contaminación de plásticos en la marina con prohibiciones específicas acerca de los desechos plásticos en el mundo. Consecuentemente, el interés por el desarrollo de productos biodegradables que sustituyan a plásticos convencionales ha ido en aumento. (Gordon S. H, *et al* 2000). Este tipo de plásticos puede ser susceptible a varios tipos de degradación entre las que se encuentran:

- a) Degradación microbiana la cuál se presenta cuando la secreción de enzimas producidas por bacterias y hongos degradan el plástico bajo condiciones aerobias o anaerobias. El rango de degradación es sensible al crecimiento microbiano, mezcla, temperatura y oxígeno en el ambiente.
- b) Degradación por macroorganismos, algunos invertebrados e insectos como la babosa y el caracol consumen los plásticos como alimento. Esto ocurre de diversas formas, entre las que se encuentran la masticación, lo que origina un considerable deterioro de las estructuras físicas y químicas de los plásticos. La digestión de estas macromoléculas remueve componentes, tales como enzimas las que entran en contacto con las piezas de plástico ocasionándoles un daño menor.

- c) Fotodegradación, se produce cuando la radiación de luz ultravioleta generada por el sol al ser absorbida genera la descomposición de las moléculas plásticas. Estudios realizados en plásticos sintéticos como Polietileno (PE), Polipropileno y Poliestireno indican que este tipo de radiación puede ocasionar daños en las capas externas de los mismos. La fotodegradación ocasiona una disminución en el peso molecular e introduce grupos de oxígeno en la cadena polimérica, facilitando su degradación química.
- d) Degradación química, algunos aditivos químicos como antioxidantes y peróxidos promueven reacciones que ocasionan el deterioro de la estructura molecular del polímero.
- e) Otros factores como la acción mecánica, viento y la lluvia pueden deteriorar el polímero. Lo extenso de la degradación depende del medio ambiente alrededor del mismo y del tipo de polímero (R. P. Wod, *et al* 1997).

Algunas definiciones de biodegradación

La definición propuesta por el comité de la ASTM (American Society for Testing Materials) en la terminología de plásticos ha definido los siguientes términos .

Plástico degradable: Es un plástico que sufre cambios en la estructura química bajo condiciones ambientales específicas , resultando con pérdidas en sus propiedades, muchas de las cuales pueden ser determinadas por métodos ya establecidos. La utilización de estos plásticos esta restringida a un período de tiempo claramente determinado.

Plástico biodegradable: Es un plástico cuya degradación resulta de la acción natural de microorganismos como bacterias, hongos y algas.

Plásticos hidrolíticamente degradable: Es un plástico cuya degradación resulta de la hidrólisis de sus componentes.

Plásticos degradables por oxidación: Son plásticos cuya degradación ocurre por la oxidación de sus componentes.

Plásticos fotodegradables: Un plástico cuya degradación ocurre por la acción diaria de la luz solar (Ottendri, M.R. *et al*, 1992).

Otras propuestas de la Sociedad de Composta, definen el término biodegradable como un producto que puede sufrir una mineralización en sus elementos naturales como el agua y el dióxido de carbono, y el término Biodegradabilidad se define como el potencial que presenta de que los compuestos orgánicos que lo componen puedan ser convertidos en simples compuestos por procesos metabólicos simples (Raphael M, *et al* 1992)

Por otro lado, el Comité Europeo de Estandarización (CEN) ha preparado las definiciones específicas para materiales de empaque en relación con la biodegradación de los mismos. En la norma **EN13432** “Requerimientos de empaques y coberturas para pruebas de composteo y biodegradación criterios de prueba y evaluación final para su aceptación como empaque biodegradable”.

Este tipo de normas son importantes porque regulan aspectos en los que se encuentran involucradas tanto los productores como las autoridades publicas, los gerentes de plantas de composteo y el consumidor. De acuerdo a esta norma un material de empaque es compostable si los materiales que lo constituyen están formados a partir de materiales que pueden sufrir ese tipo de transformación.

Las normas creadas por el CEN han indicado tres tipos de pruebas que los materiales deben de verificar antes de liberar el uso de un material como empaque.

1. Biodegradabilidad, esta es cuando el material que conforma el empaque es convertido a bióxido de carbono.
2. Desintegración, esto es cuando el material es fragmentado y presenta cambios visibles en su composición final .
3. Ausencia de efectos negativos en el proceso de Composta por ejemplo, la reducción del valor agronómico y la presencia de efectos ecotóxicos en el crecimiento de las plantas.

Las pruebas de laboratorio específicas para la determinación de la biodegradación de un material plástico se resumen en el método identificado en el ISO 14855:1999 “Determinación de la Biodegradabilidad anaerobia y la desintegración de materiales plásticos bajo condiciones de Composta controlada”. Método de análisis de producción de bióxido de carbono. (Degli-Innocenti F, 2000)

Origen y descripción de los biopolímeros

En base a su origen y producción los biopolímeros pueden ser divididos en tres categorías principales (Fig. 1).

1. Polímeros obtenidos directamente a partir de la extracción o remoción de biomasa, ejemplo de estos son los polisacáridos almidón y la celulosa, así como algunas proteínas como la caseína y el gluten.
2. Polímeros producidos mediante la síntesis química, utilizada para remover los monómeros de la biomasa. Un ejemplo de estos es el ácido poliláctico, el cuál es producido vía fermentación.
3. Polímeros producidos a partir de microorganismos modificados genéticamente, principalmente polihidroxicanoatos (PHB, PHBV, etc) (Van Tuil R, *et al* 2000)

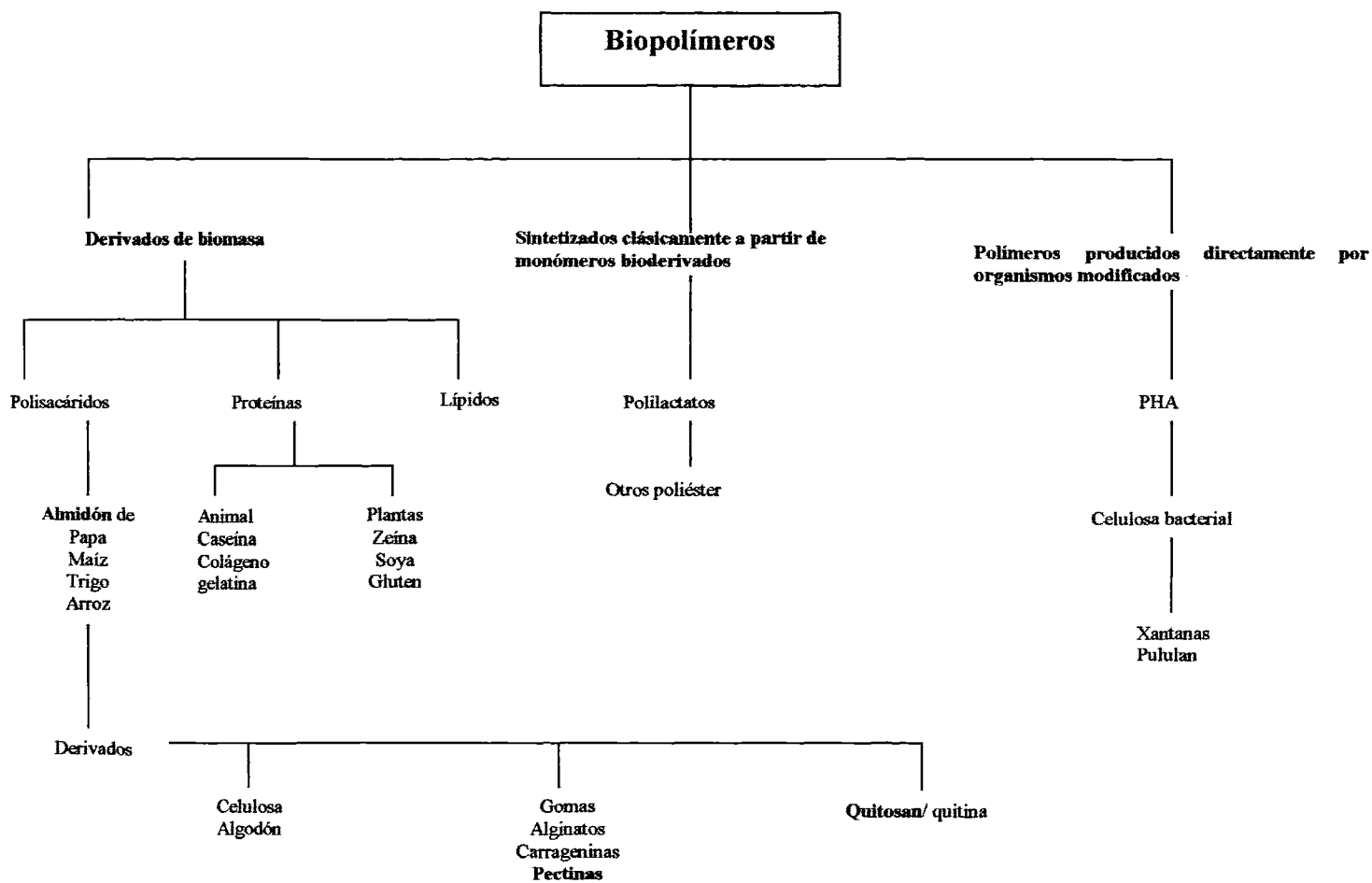


Fig. 1. Clasificación de los biopolímeros en base a su origen y modo de obtención

POLISACÁRIDOS

Los principales polisacáridos de interés son celulosa, almidón, gomas y quitosan. Así como los producidos de manera mas compleja por hongos y bacterias, como son las xantanas, pululan, ácido hialuronico.

Almidón

La producción de materiales de empaque a partir del almidón, cuando se utiliza de manera individual, le confiere propiedades mecánicas pobres, como es un bajo porcentaje de elongación y de fuerza de tensión, sin embargo, este polímero ha sido ampliamente utilizado mediante la adición de plastificantes, como el glicerol, polietilenglicol, poliéster y urea, los cuáles han mejorado estas propiedades.

Celulosa

Es el más abundante polímero en la naturaleza, es un polímero lineal de anhidro glucosa, es un material de bajo costo, sin embargo presenta dificultades en su uso debido a que es naturalmente hidrofobico, insoluble en agua y presenta una estructura cristalina. El principal producto comercial son las películas de celofán. La celulosa es soluble en una mezcla agresiva y tóxica de ácido sulfurico, hidróxido de sodio, conocido como "Xantaxion".

Un número importante de derivados de celulosa son producidos comercialmente como carboxi-metilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, y acetatos de celulosa. De estos derivados únicamente el acetato de celulosa es usado en el empaque de alimentos. La principal causa de su limitado uso se debe a la estructura química que presenta la celulosa y al agresivo tratamiento requerido para la producción de derivados de celulosa.

PROTEÍNAS

Pueden ser obtenidas a partir de plantas o animales, las proteínas son consideradas como copolímeros de grupos aminoácidos y de sitios con carga a lo largo de su compleja cadena.

Caseína

Es una proteína derivada de la leche, es de fácil proceso debido a su estructura coloidal. No se disuelve directamente en agua, pero 50% en peso puede ser soluble después de 24 horas de inmersión. Ha sido utilizada principalmente por presentar buenas propiedades de adhesión.

Gluten

Es una proteína obtenida a partir del trigo o el maíz, la cuál presenta la propiedad de ser viscoelástica, los plásticos obtenidos a partir del gluten presentan propiedades de alto brillo como el polietileno, presenta buena resistencia al agua bajo ciertas condiciones, aunque no es soluble en agua, puede absorber agua durante la inmersión.

Proteína de Soya

Es comparable con la harina de soya, concentrado de soya y aislado de soya, todas difieren en el contenido de proteína. Esta proteína esta constituida por 2 fracciones llamadas 7S (conglucina,35%) y 11S (glicinina,52%). Los mejores resultados son obtenidos del aislado de soya (aproximadamente 90% de proteína).

Keratina

Esta puede ser extraída de sistemas de agua del cabello, uñas. Presenta una estructura compleja con el alto contenido de grupos de cisteína. La keratina es de las proteínas con un proceso de purificación más difícil. Después de procesada es completamente biodegradable y se obtienen plásticos insolubles en agua.

Colágeno

Es una proteína animal, con una estructura fibrosa, forma parte de la piel, músculo y algunos tendones. Se encuentra formada a partir de glicina, prolina y hidroxiprolina. Es un polímero flexible, sin embargo, como es una fibra de estructura helicoidal es muy insoluble y dificulta el proceso de uso. El colágeno es un material básico para la producción de gelatina, por lo que es un aditivo común en la industria de alimentos, con un alto potencial para ser utilizado en la formación de películas.

Zeína

Es una proteína soluble en alcohol y comúnmente utilizada en la formulación de algunos alimentos y materiales farmacéuticos. Ha sido ampliamente estudiada, encontrando un alto potencial de uso en la elaboración de películas por casting o por técnicas de extrusión. Estas películas necesitan la adición de plastificantes los cuales mejoran las propiedades de brillo y flexibilidad.

POLILACTATOS

Ácido poliláctico

El ácido láctico es la unidad que forma el ácido poliláctico (PLA), producido generalmente por la fermentación de carbohidratos, obtenidos de desechos de maíz, trigo, etc. El PLA es un poliéster de alto potencial en la industria del empaçado. Las propiedades de este material están relacionadas con 2 mesoformas (L ó D) del ácido láctico. Usando un 100% de L-ácido láctico resulta un material con alta cristalinidad, en cambio, si se tiene una mezcla de estos monómeros, se obtiene un polímero amorfo con una Tg de 60°C, con buenas propiedades para uso en empaques.

DERIVADOS MICROBIANOS

Polihidroxialcanoatos (PHAs) Polihidroxialcanoato (PHA) y el Polihidroxibutirato (PHB)

Producidos en su mayoría por bacterias, ambos son biodegradables y biocompatibles, estos biopoliésteres son muy aplicados en la industria. Las propiedades de (PHAs) depende de la composición de estos monómeros , principalmente de la naturaleza de la fuente de carbono que utilice el microorganismo. El PHB es un termoplástico altamente cristalino, el PHA es un elastómero con un bajo grado de cristalinidad.

Son muy importantes las propiedades del PHAs con respecto a las aplicaciones en el empaque de alimentos, debido a la baja permeabilidad al vapor de agua, la cuál es comparada con los de PEBD.

Una de las principales aplicaciones de estos biopolímeros ha sido la utilización de los mismos la producción de películas plásticas usadas principalmente para el envasado o empacado de alimentos. Este se ha llevado a cabo de manera distinta a través de la historia. Las primeras prácticas comenzaron con el almacenamiento del agua y, paulatinamente se extendieron a otros alimentos. Posteriormente, la gente comenzó a utilizar sistemas mas avanzados como la conservación de los mismos a través mediante la apertización, en donde las latas de metal cerrados herméticamente eran sometidas a altas temperaturas para destruir toda bacteria dañina contenida en el alimento. Otros métodos de conservación desarrollados fueron la congelación, las aplicaciones de inhibidores de oxidación y el envasado aséptico, entre otros.

El desarrollo de materiales de envase mejorados junto con el de estas técnicas de conservación amplio la variedad de alimentos sanos y sabrosos, que además de ser conservados por períodos de tiempo más largo, no perdían sus propiedades (Jenkins y Harrington, 1991).

La aplicación de este tipo de técnicas no solo se da en la industria de los alimentos, sino que se ha extendido a otro tipo de productos que van desde cosméticos hasta materiales electrónicos, etc. En todos ellos el envase juega un papel de vital importancia en su vida útil y la garantía de calidad del producto.

La definición de envase según la NOM-EE-52-1979 es “Cualquier recipiente que sea adecuado para el contacto con el producto, con el propósito de protegerlo y conservarlo, que facilite su manejo, transporte, almacenamiento y distribución”.

Cuando un envase ha sido diseñado adecuadamente, evita toda alteración del producto desde su obtención o producción hasta su consumo”. (Álvarez,1999).

Las principales funciones que tiene el envase pueden ser estructurales y gráficas. Las estructurales tienen como objeto contener, proteger, conservar y cuantificar, las gráficas por el contrario tienen la función de informar, promover y proteger.

Existe una gran variedad de factores que pueden minar el estado ideal del producto, y que van desde daños mecánicos, alteraciones físicas (deshidratación), químicas (oxidaciones), microbianas (hongos, bacterias, etc) y fisiológicas (daños por frío), debidas a la atmósfera generada en el interior y exterior del envase, (permeabilidad a los gases y vapor de agua) (Fernández, 1998).

Los materiales más utilizados como envases son el vidrio, el metal, el papel y los plásticos, los cuáles tienen la ventaja de que debido a sus propiedades pueden encontrarse como materiales rígidos y películas flexibles. Cuando se habla de flexibles se hace referencia a materiales plásticos presentados en espesores que no excedan a 0.010" (0.254 mm), ya que los espesores mayores se les conoce como "hojas". (Álvarez Y, 1999).

La utilización de los biopolímeros para la producción de materiales de empaque, se ve condicionada a las modificaciones químicas que puedan sufrir para el mejoramiento de sus propiedades físicas. Sin embargo, la actual aplicación de estos biopolímeros busca no solo competir con las propiedades convencionales que presentan los plásticos sintéticos, sino aprovechar la inherente biodegradabilidad y otras propiedades únicas de estos biopolímeros.

Películas de barrera

Esta es una de las primeras aplicaciones en las que estos materiales han sido utilizados, principalmente los producidos a base de PLA, estas películas presentan excelente transparencia y propiedades mecánicas como el celofán, en el cuál la propiedad de ser sellado depende del grado de cristalinidad.

En muchos alimentos empacados, las propiedades de barrera al agua y a los gases son requeridas, sin embargo, no todos los biopolímeros pueden cumplir con estas demandas. En este caso, el uso de co-extrusión con materiales laminados puede cumplir con este objetivo.

Materiales con almidón termoplástico pueden formar películas en co-extrusión con PLA y PHB /V siendo esta utilizada para el empaqueo de quesos (Van Tuil R, *et al* 2000).

Los primeros plásticos biodegradables que se elaboraron fueron a partir de polímeros sintéticos mezclados con polímeros naturales como el almidón. Estas mezclas constituían un porcentaje de polímero sintético y una proporción de 10 a 40 % de polímero natural. Estos polímeros presentaron una falsa imagen de biodegradabilidad debido a que estaban constituidos principalmente por polímeros sintéticos, y con un bajo contenido de material biodegradable, lo cual hacía difícil una biodegradabilidad total, las principales propiedades que presentaban era sensibilidad a la humedad y baja resistencia al impacto (Huang, J. C *et al* 1990).

Posteriormente se produjeron plásticos a partir de harina de papa, trigo, arroz, el cual era más barato, pero con inferiores propiedades. Los polímeros producidos a partir de microorganismos como el PHB (Polihidroxibutirato), PHB-PHV (Polihidroxibutirato-polihidroxivalerato), presentaban una alta temperatura de transición vítrea (Tg.), por lo que pueden ser elaboradas mediante extrusión o inyección. La principal aplicación de estos biopolímeros es en el área médica.

Los polímeros producidos por fermentación de azúcares y reacción química posterior como el PLA (ácido poliláctico), presentaban propiedades adecuadas como ser resistentes a la humedad y a grasas en alimentos, así como ser una excelente barrera al aroma, además de ser transparentes (Clarínival A.M, 2000).

Posteriormente se obtuvieron los plásticos obtenidos de derivados polipeptidos como el ácido aspártico y lisina, y el gluten, siendo flexibles y transparentes, con un ligero color amarillo o café, barrera al O₂ y al CO₂, y sensibles a la Humedad (I. W Gerald, *et al* 1996).

Han tenido un gran auge los polímeros naturales como la celulosa, la quitina, el quitosán y la pectina en la elaboración de barreras comestibles, películas aplicadas principalmente al área de empaques o envase de alimentos (Rindlav Westing A *et al* 1996).

El desarrollo de investigaciones sobre plásticos biodegradables en el mundo se ha producido durante los últimos 30 años en diferentes partes del mundo, principalmente en países de primer mundo, como Estados Unidos, Alemania y Japón (Vince J.M, . 2000) Enfocadas al desarrollo de empaques para alimentos; estos pueden clasificarse en primarios, secundarios o terciarios, para una gran cantidad de alimentos, sin embargo, los empaques convencionales no le proveen de las óptimas condiciones para el almacenamiento del alimento (Petersen K, *et al*, 1999).

Como empaque primario se conoce aquel que está en contacto directo con el alimento, el empaque secundario es usado para la protección física del producto, generalmente bolsas o cajas.

Muchas veces, este empaque contiene información impresa sobre el producto. El empaque terciario, generalmente es utilizado para contener al segundo empaque.

Existen otros tipos de empaque denominados cubiertas comestibles y películas comestibles, estas presentan diferentes formas de elaboración y aplicación en el alimento. Las cubiertas comestibles son aplicadas directamente sobre el alimento, mediante el rociado y asperjado (Cuq *et al* 1995). Estas cubiertas forman parte integral del alimento y no le provee un impacto en sus características sensoriales (Guilbert *et al* 1997).

Las películas comestibles son producidas principalmente por casting o usando técnicas de plásticos convencionales como es la extrusión. Éstas presentan propiedades de barrera diferentes, como son: oxígeno (O₂), dióxido de carbono (CO₂) aromas, lípidos, etc. El transporte de ingredientes a los alimentos (antimicrobianos, antioxidantes y componentes de sabor). Utilizados generalmente para disminuir el uso de los empaques sintéticos primarios.

Los empaques activos son aquellos que juegan un papel importante como barrera inerte a las condiciones externas de los alimentos, puede proveer la inclusión de agentes antimicrobianos para aumentar la calidad del alimento(Stuchell Y, *et al* 1995).

El empaque en atmósferas modificadas, encierra a los productos alimenticios en una película con una alta barrera a los gases ambientales, modificando los rangos de respiración, reduciendo el crecimiento microbiano y aumentando la vida de anaquel del alimento (Wastedt, K. G. *et al*, 1981).

Se han elaborado cubiertas comestibles a partir de proteínas de trigo, caseína, lípidos, alginatos, carrageninas, realizando la aplicación directa sobre pescado y crustáceos congelados, donde la principal función de este empaque era proporcionar una barrera al oxígeno y a la humedad, evaluando distintos antioxidantes y agentes antimicrobianos (Torres *et al* 1985, Mu *et al* 1996).

El almidón, quitosán, zeína, han sido utilizadas para la formación de películas para la protección de barrera de vegetales cortados donde la evaluación de las propiedades de permeabilidad se realizaba por la respiración (empañado) de los vegetales (Hagenmaier and Baker, 1994))

El almidón es un material natural higroscópico, el cual ha sido utilizado como material de relleno absorbente para carnes. Los materiales biodegradables más utilizados son: almidón, PLA, PHB/V, celulosa, y acetato de celulosa, algunas proteínas como son gluten, zeína. etc.

Una de las principales razones por las que estos materiales no son utilizados a nivel industrial son los altos costos de producción a gran escala, la falta de reglamentación para exigir el uso de materiales biodegradables en alimentos.

Esta producción deberá realizarse en función de las propiedades que presenta cada polímero y las condiciones requeridas por el alimento. En la Tabla 2 se muestran los costos de algunos plásticos que se encuentran en el mercado (BenBrahim A, 2000)

Tabla 2.- Precios del mercado para materiales biodegradables y no biodegradables.

Nombre	Descripción	Precio/κ kilogramo ⁻¹
NatureWorks (Cargill Dow)	Ácido poliláctico(PLA)	2,30-4,50 (κ38 hace cinco años)
Novon (Novon Internacional)	Almidón del 43%, polímero sintético del 50%, el 7% otros	2.40-2.60
Mater-BI (Novamont)	Mezclas de Almidón-PC /PVA	3.40-4.40
Biopol (Monsanto hasta 1999)	PHB/PHBV	6.00-9.60
Almidón alta amilosa	Producido vía la crianza selectiva	0.90-1.00
Acetato de la celulosa	Químicamente modificado	2.40-3.20
Polietileno de baja y alta densidad PEBD y PEAD	derivado de los productos petroquímicos	0.50-0.60
Poliestireno	derivado de los productos petroquímicos	0.60

ALMIDÓN

El almidón es un componente natural abundante en la naturaleza, forma parte de la estructura principal de algunas plantas, semillas, granos y frutas. Generalmente el almidón puede ser de maíz, papa, trigo, arroz y tapioca. La producción de estos se encuentra distribuida en todo el mundo, cultivándose la mitad de la producción mundial de maíz en Estados Unidos, seguido por China quien produce aproximadamente el 10%. Cerca del 70% de papa producida en el mundo es cultivada en climas fríos y húmedos siendo esta producida en Europa y Rusia. El trigo se produce en Rusia, Norteamérica y Europa. Aproximadamente el 90 % de la producción mundial de arroz es cultivada en el Sur y Sureste de Asia. La tapioca es cultivada en regiones cercanas al Ecuador. El proceso de obtención general del almidón es ilustrado en la Fig. 2. Éste consiste en una molienda en húmedo, utilizando técnicas de molido, tamizado y centrifugado para separar el almidón puro de la fibra, aceite y proteínas.

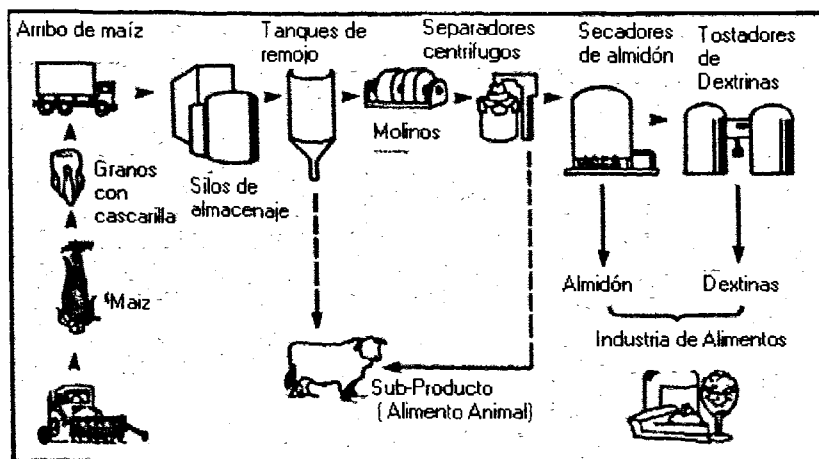


Fig. 2 Proceso de obtención del almidón

ESTRUCTURA DEL ALMIDÓN

Esta constituido de grandes bloques de carbohidratos los cuales son α -D o β -D glucosa. A través de la condensación enzimática pueden formarse enlaces, principalmente entre el carbono 1-4, pero también pueden ocurrir enlaces 1-6. (Fig.3). Cuando se forman únicamente enlaces α -1-4; el homopolímero resultante es lineal y es conocido como Amilosa (Fig. 4), generalmente esta formado entre 500 y 2000 unidades de glucosa. Es importante señalar la semejanza estructural que existe entre la Amilosa y la estructura de la Celulosa, donde la diferencia estriba únicamente en el tipo de enlace.

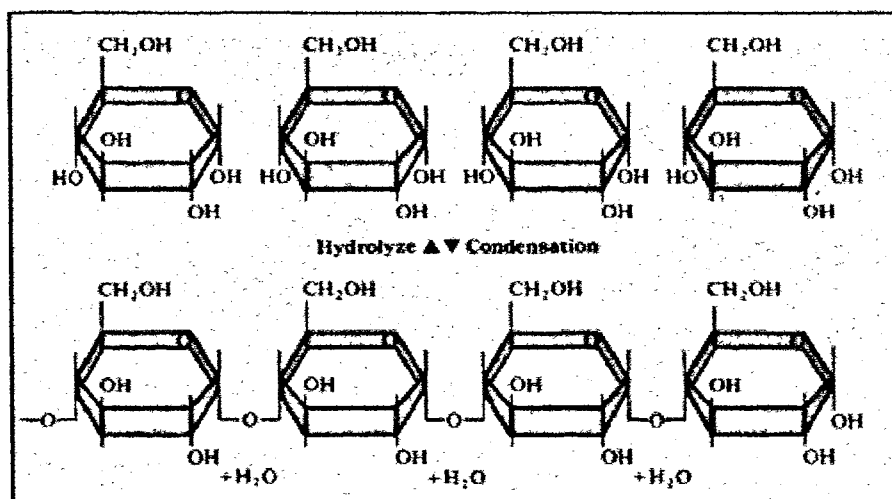


Fig. 3 Estructura química del Almidón, polímero de glucosa.

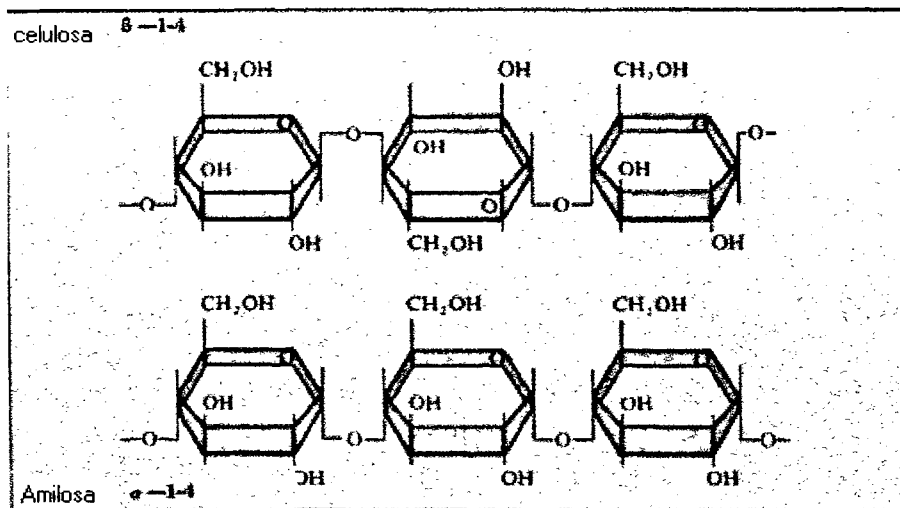


Fig. 4 Semejanza químicas entre la celulosa y la Amilosa.

La amilosa presenta un peso molecular entre $1.6 \times 10^5 - 2.6 \times 10^6$ daltons. El segundo tipo de polímero que compone el almidón es la amilopectina y este se forma cuando la condensación enzimática ocurre entre las unidades de glucosa en los carbonos 1-6. Esta ocasional unión a lo largo de una unión principal donde predominan los enlaces 1-4, resulta en una molécula de menor tamaño, alrededor de 25-30 unidades de glucosa, con un peso molecular de $5 \times 10^7 - 4 \times 10^8$ daltons.

La relación que existe entre este tipo de moléculas varía con el tipo de almidón del que se trate, el almidón de maíz presenta cerca del 25-28 % de amilosa con la existencia de remanentes de amilopectina.

El gránulo de almidón está formado por capas sucesivas alrededor de un núcleo central, formando un gránulo fuertemente compactado.

Algunas veces las moléculas adyacentes de amilosa y algunas ramificaciones exteriores de amilopectina se asocian a través de puentes de hidrógeno de forma paralela, dando origen a las micelas. Estas micelas mantienen unido al gránulo, permitiendo su hinchamiento en agua caliente y la solubilización de moléculas individuales de almidón. (Fig.5). Al hincharse los gránulos que contienen amilosa, tales como los de maíz, las moléculas de ésta son solubilizadas, reagrupándose y precipitando a mayores concentraciones, este fenómeno es conocido como retrogradación.

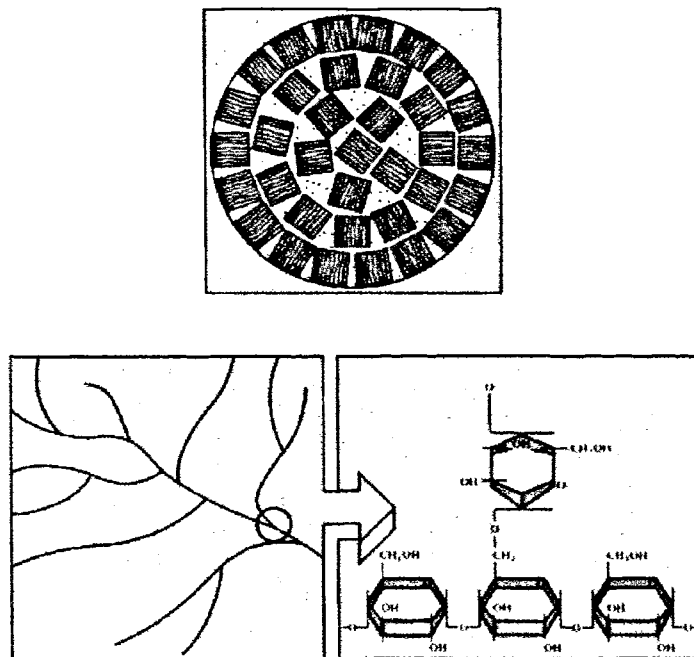


Fig. 5 Estructura física y química de la Amilopectina

El almidón sin sufrir ninguna modificación tiene un uso limitado, por lo que tienden a ser modificados para realzar o inhibir propiedades inherentes, las mas apropiadas para aplicaciones específicas; lograr mejor consistencia, mejorar el poder aglutinante, incrementar la estabilidad, mejorar la palatibilidad, gelificar, dispersar o enturbiar soluciones.

MODIFICACIONES DEL ALMIDÓN

Entrecruzamiento

Realizado para controlar la textura y obtener tolerancia al calor, ácidos y esfuerzos cortantes, como resultado de estas modificaciones se tiene un mejor control y mayor flexibilidad en cuanto a formulaciones, procesamiento y vida de anaquel. El entrecruzamiento en el almidón puede verse como “una soldadura de puntos” del gránulo, al azar, reforzando los puentes de hidrógeno e impidiendo la solubilización e hinchamiento del gránulo (Fig. 6).

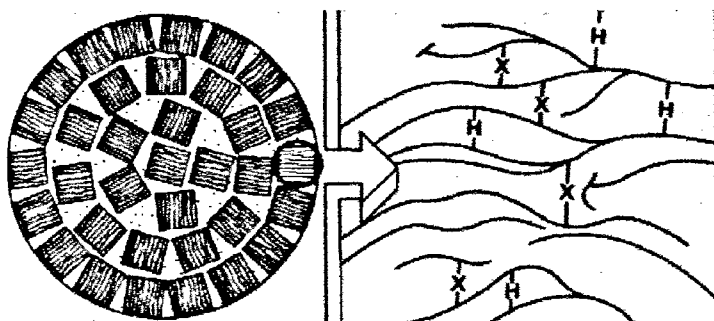


Fig.6 Entrecruzamiento para reforzar gránulos de almidón

Estabilización

Esta modificación previene la gelificación, la sinéresis y mantiene la apariencia en la textura. Los grupos aniónicos se reacomodan a través de todo el gránulo para bloquear la asociación molecular por medio de la repulsión iónica, así como por impedimento estérico (Fig.7) (National Starch and Chemical Company,2000).

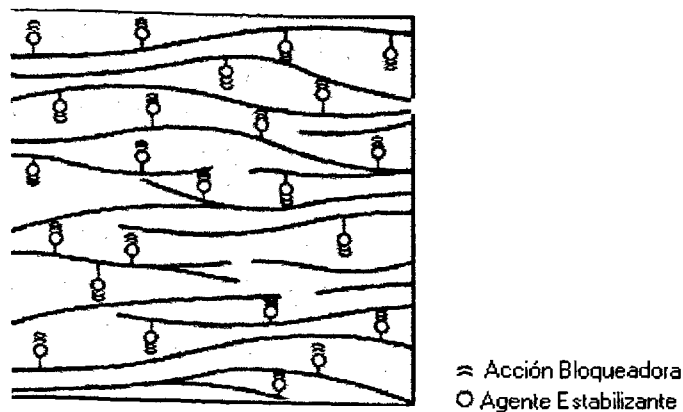


Fig. 7. Estabilización del almidón

Éteres

Se han obtenido almidones modificados con éteres y son los hidroxiéter, el hidroxipropiléter, y los éter catiónicos.

Almidón hidroxiéter. Este tipo de almidón se obtiene cuando se hace reaccionar el almidón con oxido de etileno y son utilizados principalmente en manufactura de papel.

Los almidones de maíz y papa son los más utilizados en estas aplicaciones. La sustitución molar (MS) de los derivados comerciales es generalmente cerca del rango 0.05 -0.1.

Almidón hidroxipropiléter. Esta modificación se obtiene cuando reacciona el almidón con oxido de propileno y son usados principalmente como almidones para alimentos.

Estos pueden ser en forma granular o en los productos gelatinizados, preparándose a partir de almidón de maíz, papa y tapioca. Obteniendo almidones que son resistentes a altas temperaturas, valores bajos de pH, y otras condiciones específicas usadas en el procesamiento de alimentos. Han sido utilizados principalmente como estabilizantes de viscosidad y dispersantes.

Almidón catiónico.- Los almidones catiónicos son almidones éteres donde han sido substituidos por grupos, que contengan amino terciarios o amino cuaternarios. Los almidones más utilizados son los de maíz y papa. El principal uso ha sido como aditivo en las manufactura de papel. La afinidad del almidón catiónico por las cargas negativas de las fibras de celulosa y pigmentos, resulta muy propicio para su uso. También han sido utilizados como suspensión floculante de partículas orgánicas o inorgánicas con cargas negativas (A. M Ingrid *et al* 1997).

PECTINA

La pectina es un heteropolímero lineal cuyo componente principal de su estructura es el ácido D-galacturónico, este ácido se encuentra unido por enlaces $\alpha(1-4)$ glucosídico con algunos grupos carboxilo modificados con metanol (cerca del 75 %) presenta cantidades variables de L-ramnosa, D-galactosa, L-arabinosa, y ocasionalmente trazas de otras unidades de azúcar (Thakur *et al*, 1997). El peso molecular de pectina comercial se encuentra en el orden de 100,000 daltons.

La pectina es un polisacárido que se encuentra presente en la pared celular de los tejidos de las plantas. Comercialmente la pectina es obtenida partir de la cáscara de los cítricos, preferentemente la del limón, aunque la cáscara de la toronja, lima y naranja también son utilizadas. La cuál proviene de la industria juguera. La cáscara contiene del 2-4% de pectina y en forma seca del 20-40%. Por otro lado de la pectina proveniente de los residuos obtenidos del proceso de extracción de jugo de la manzana, al igual que la cáscara de cítricos puede ser usada de forma fresca o seca. El contenido de pectina en los residuos de manzana seca es del 10-20%. El proceso de obtención de la pectina se detalla en la figura 9 (Rollin C, 1997).

Existen diferentes clasificaciones relacionadas con los tipos de pectina que existen, las más utilizadas son las otorgadas por el comité para la revisión de nomenclatura de sustancias de pectina en 1944, terminología que a la fecha se utiliza de la siguiente manera:

CLASIFICACIÓN DE LAS PECTINAS

Ácidos Pectínicos

Formados a partir de unidades de ácido poligalacturónico eterificado con metanol.

La sal es llamada Pectinato (Fig. 8).

Ácido de Pectina

Formado de unidades de ácido poligalacturónico que puede o no puede tener esteres de metilo. Las sales son llamadas Pectatos.

Pectinas

Sustancia que forma parte original de las plantas, contiene ácidos pectínicos, es el mejor componente, es soluble en agua y puede formar geles bajo condiciones especiales.

La pectina es subdividida de acuerdo al grado de esterificación, (DE) que es el porcentaje de grupos carboxilos que han sido eterificados con metanol (Chatjigakis, A.K *et al.* 1998).

El mecanismo de gelificación de las pectinas está regido principalmente por su grado de esterificación.

Las pectinas con un grado de esterificación o metilación mayor de 500 son llamadas pectinas altamente esterificadas o pectinas AM. Cuando el grado de esterificación es menor de 50, son llamadas pectinas bajas en esterificación o Pectinas BM (Fig. 9).

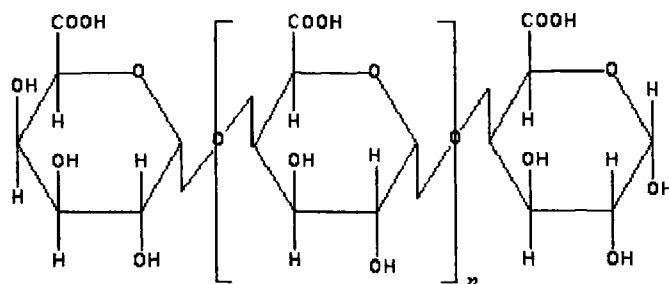


Fig. 8 Estructura química del ácido Pectínico

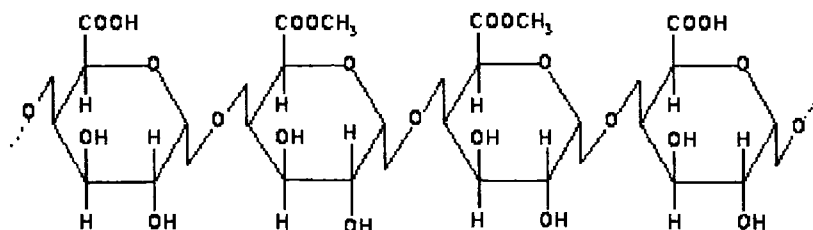


Fig. 9 Estructura química de la Pectina

La condición para la extracción depende del material a partir del cuál esta va a ser realizada, la temperatura se encuentra entre 50 y 90°C, el pH en valores de 1 a 3, con una duración de 30 minutos a 24 hrs. La acidificación puede realizarse con ácido sulfúrico, sulfuroso, hidrocloreídrico, o ácido nítrico. El alto tiempo de reacción, bajo pH y alta temperatura conducen a una alta calidad del producto. Datos cuantitativos concernientes a la extracción a partir de cítricos a pH 1.6 con una combinación de varias temperaturas y diferentes tiempos han sido publicados (Rollin C,1990).

Es importante señalar que la formación de gel a partir de pectina puede llevarse a cabo mediante 2 diferentes mecanismos.

Uno de ellos es característico de la alta metilación de las pectinas, donde se requiere de mayor concentración de sólidos solubles y un pH bajo. En las pectinas de AM los enlaces no covalentes (puentes de hidrógeno e interacciones hidrofílicas) son los responsables de la formación de los mismos.

El otro es característico de las pectinas de baja metilación(BM), donde se requiere la presencia de cationes divalentes, principalmente de Ca^{2+} , que actúan como puente entre los pares de grupos carboxilo de moléculas cercanas de pectina (Rinaudo, 1996).

Los geles de baja metilación no requieren de concentraciones elevadas de sólidos o pH bajo, pero si es necesaria la presencia de Ca^{2+} .

El Ca^{2+} enlazado a la pectina de baja metilación involucra quelación intermolecular, la pectina atrapa y enlaza el primer catión que encuentra para iniciar la formación del agregado molecular en forma cooperativa (Díaz Rojas E. I, 2000). El enlace entre regiones de ácido poli-D-galacturónico y Ca^{2+} para formar zonas ordenadas localmente también ha sido descrito como un ensamblador tipo “caja de huevos” (Díaz Rojas E.I, 2000).

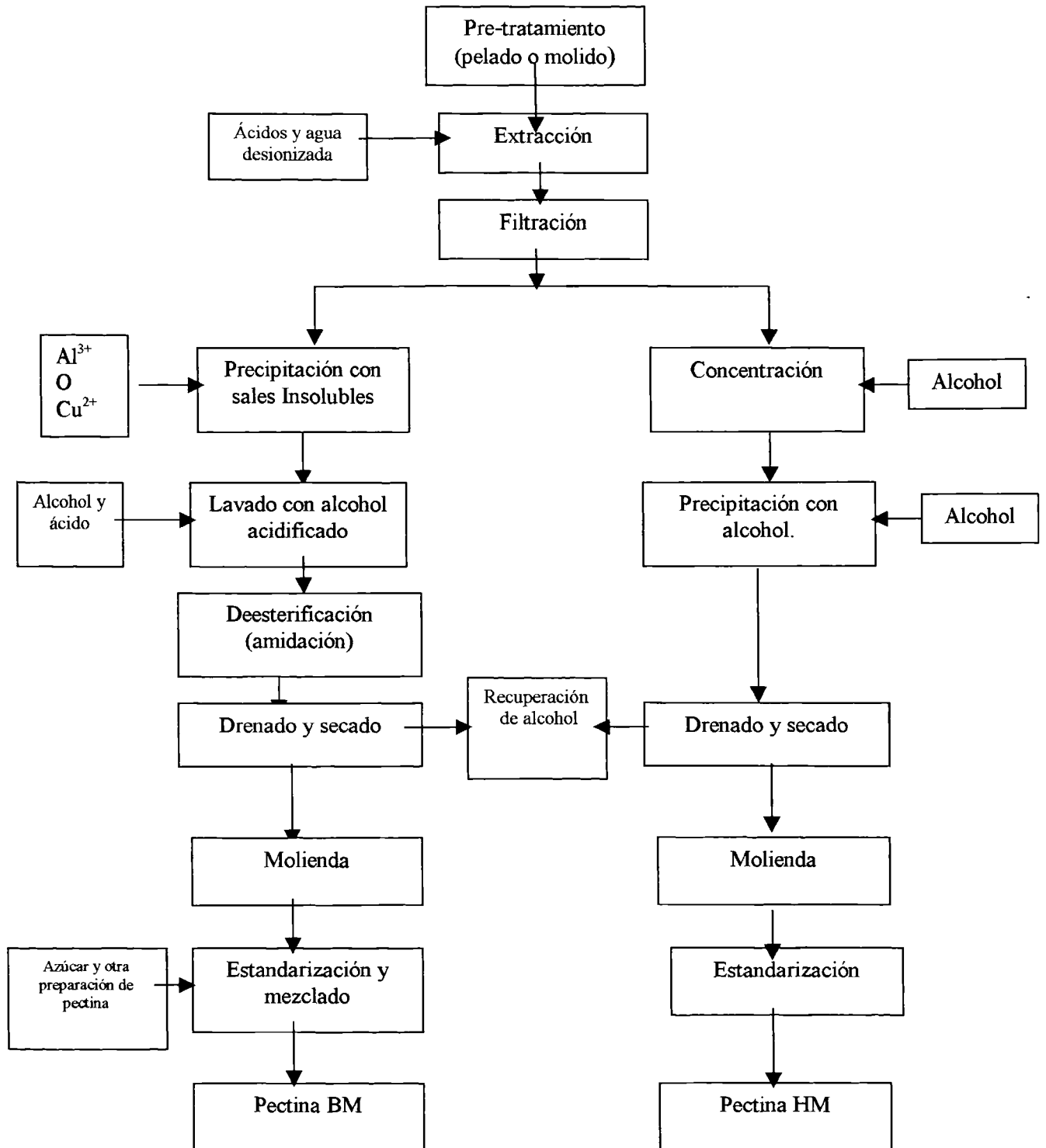


Fig. 10 **Proceso de Obtención de la Pectina.**

PRODUCCIÓN DE LA PECTINA

Este polímero puede ser obtenido a partir de desechos de materiales cítricos, como limón, toronja, lima, aunque también se ha extraído con éxito de la cáscara de manzana, obtenida del proceso de extracción de jugos, de manera que la pectina se convierte en un desecho de esta industria.

México es considerado como uno de los principales productores de cítricos a nivel mundial, En 2000 la producción nacional reportada fue de 43,000 toneladas, mientras que de manzana fue de 440,000 toneladas, de las cuales el 25-30% es designado a la producción de concentrados, jugos y sidra. Los desechos de estas industrias son considerados como una fuente de contaminación del entorno ecológico, es por esto, que la utilización de estos desechos para la producción de nuevos productos se convierte en una fuente potencial de aprovechamiento.

APLICACIONES

Las pectinas se utilizan principalmente como agentes de gelificación, pero pueden también actuar como espesantes y estabilizadores. Las pectinas de baja metilación ($\leq 50\%$) forman geles termo reversibles en la presencia de iones calcio y en pH bajo (3-4.5) mientras que las pectinas de alta metilación forman rápidamente geles termo irreversibles en la presencia de azúcares tales como sucrosa y en pH bajo. ($\leq 3,5$)

El principal uso dado a la pectina es en la industria de los alimentos, para la elaboración de jaleas, mermeladas, jaleas instantáneas para pastelería, bebidas, cerezas artificiales, estabilizador de algunos productos lácteos y postres congelados. Las aplicaciones más recientes son en la industria farmacéutica donde la pectina a jugado un papel muy importante, utilizándose esta como un coagulante, ya que acorta el tiempo de coagulación de la sangre y es utilizada en casos de hemorragias.

QUITOSAN

El quitosán es un polisacárido de alto valor agregado que se obtiene a partir de desechos de la industria pesquera, es un derivado de la quitina que es el segundo polímero más abundante en la naturaleza. Es un polvo cristalino o amorfo insoluble en agua, solventes orgánicos, ácidos diluidos o álcalis, se disuelve en ácidos minerales concentrados con la simultánea degradación del polímero (Mathur, N.K. y Narang, C.K. 1990). Presenta una composición aproximadamente del 70-90% de unidades de D-glucosamina y 10-30 % unidades de N-acetil-D-glucosamina, unidos a través de enlaces glucosídicos $\beta(1-4)$ (Fig.11). Comercialmente se obtiene mediante el proceso termoalcalino de hidrólisis de la quitina con NaOH, posteriormente se enjuaga, se ajusta el pH, se decanta y finalmente este polímero es sometido a un tratamiento de secado en el cual se obtiene en forma de hojuelas y posteriormente el quitosán en polvo.

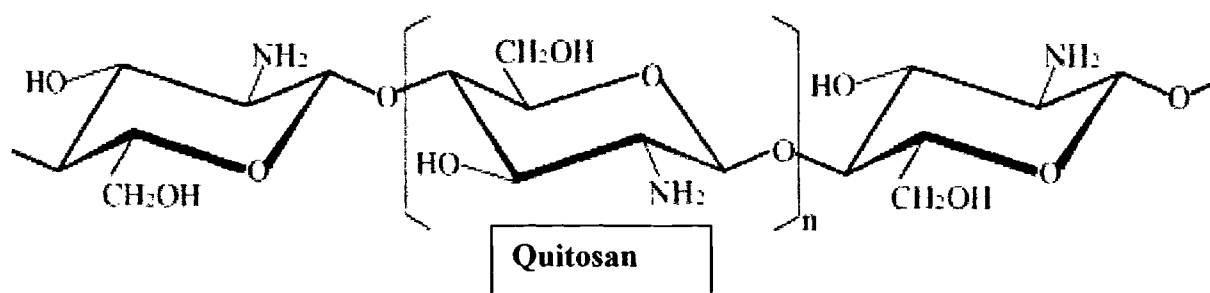


Fig. 11 Estructura química del quitosán.

Las principales características del quitosan como el grado de desacetilación, el peso molecular, están asociadas a propiedades como la capacidad de retención de agua, hinchamiento y comportamiento en solución. (Aiba, 1991, Li *et al*, 1996).

PROPIEDADES

El quitosan es un polisacárido básico, en condiciones de pH neutro o base ($pK=6.5$), contiene grupos aminos libres y es insoluble en agua, sin embargo a pH ácido, es soluble en agua debido a la protonación de sus grupos aminos ($-NH_3$) (Sanford, 1989, Nicol, 1991). La solubilidad depende de la distribución de los grupos amino y N-acetil, por lo que el quitosan es un polímero catiónico lineal a pH ácido y con una alta densidad de cargas, una carga por unidad de glucosamina. Algunos materiales con cargas negativas (proteínas, polisacáridos aniónicos, ácidos nucleicos, etc) los cuales interactúan con el quitosan en solución acuosas ácidas y reaccionan actuando como un polielectrolito débil, una poliamina, que tiene la capacidad de actuar como un donador y aceptor de protones, lo que le permite interactuar con una gran cantidad de moléculas. El enlace glucosídico $\beta(1-4)$ le confiere una configuración relativamente rígida al quitosan, permitiéndole formar películas, membranas, geles y fibras con muy buenas características mecánicas.

Dentro de las propiedades catiónicas del quitosan se encuentra su excelente capacidad como floculante debido al gran número de grupos $-NH_3$ que pueden interactuar con coloides de carga negativa.

El quitosan forma soluciones muy viscosas en ácido acético y ácido fórmico por lo que pueden ser utilizadas para elaboración de membranas (Sanford, 1989).

PRODUCCIÓN

El quitosan al ser derivado de la quitina, la cual forma parte del caparazón de crustáceos en un 20-30 %, puede ser obtenido a partir de desechos de las industrias procesadoras de alimentos del mar. Se han reportado que la producción de estos desechos a nivel mundial es de aproximadamente 1.45×10^5 toneladas. En México, en 1999 se produjeron 95,611 toneladas de camarón de los cuáles el 85% son desechos y son considerados como contaminantes (INEGI 2000).

APLICACIONES

El quitosan es un biopolímero con una gran cantidad de aplicaciones, utilizándose en la industria de alimentos, cosméticos, agricultura, biotecnología, médica y farmacéutica, en el tratamiento de aguas y en la captación de metales. En la industria de alimentos es utilizado como un agente de precipitación de material proteico, en la industria de los jugos como agente clarificante de los mismos, como cubierta protectora de frutas, en la recuperación de microalgas y purificación de agua potable, etc. El uso de este biopolímero en agua potable se encuentra reglamentado por la U.S. Environmental Protection Agency (Sanford, 1989 y Knorr, 1991).

Se ha demostrado que el quitosan es capaz de facilitar la cicatrización de heridas, por lo que ha sido utilizado en el área médica como ayudante en el tratamiento de quemaduras en la piel; así mismo tiene la capacidad de reducir los niveles de colesterol en la sangre y de peso por su capacidad de atrapar grasas y estimular el sistema inmune (Sanford,1989).

Las películas comestibles elaboradas por polisacáridos, proteínas y otros componentes lipídicos han sido consideradas para la protección de varios productos alimenticios mediante el control de la transferencia a los gases y por la protección adicional que presenta a la cubierta de algunos frutos y vegetales (Gilbert 1986, Gontard and Gilbert 1994). El quitosan retarda el envejecimiento de tomates y aumenta su vida de anaquel cuando es aplicado en solución sobre las frutas (Gontard, N. 1996).

Las propiedades mecánicas, la permeabilidad a los gases y al vapor de agua, el punto de descomposición térmica, la estabilidad en diversos solventes etc, son algunos parámetros considerados para la utilización de las películas. (Rong H Chen ,1996).

Las películas elaboradas a partir de almidón no tienen propiedades aceptables para ser aplicadas en la industria del empaque de alimentos, sin embargo, se ha encontrado aplicaciones apropiadas para este polímero al ser mezclado con diferentes polímeros como son algunos polisacáridos, proteínas o almidones modificados (Arvanitoyannis I, *et al*, 1998).

Se ha reportado la utilización de pectina con Polivinilalcohol (PVA) para la elaboración de películas flexibles, las cuales presentan propiedades fisicomecánicas más fuertes que cuando los biopolímeros se encuentran de manera individual (Coffin R,D, 2002).

En 1997 Makino y Hirata reportaron la formación de películas laminadas a partir de quitosan, celulosa y policaprolactona para ser utilizada en atmósferas modificadas de productos frescos.

IMPORTANCIA

El desarrollo de plásticos biodegradables a partir de polímeros naturales abundantes en la naturaleza representa un reto debido al impacto ecológico que tendría la sustitución de plásticos derivados de petróleo por los obtenidos de estos materiales, los cuales son considerados como desechos.

La principal ventaja que estos materiales presentan es la biodegradabilidad de sus componentes, lo cual, disminuye la acumulación de desechos en los basureros. Así como la explotación del potencial de materias primas de origen natural como la pectina, el quitosan y el almidón para la elaboración de plásticos biodegradables. La pectina, es obtenida a partir de subproductos de la industrialización de la manzana y la naranja, su principal aplicación en México es en la industria de los alimentos. Por otro lado, el quitosan es obtenido a partir de desechos de camarón y langosta, las empresas empacadoras de estos dos productos desechan toneladas de caparazón como producto no útil ó contaminante, ignorando que en este desecho se encuentra una fuente rica en quitina, y del cual puede ser obtenido el quitosan; en nuestro país hoy en día no se encuentra ninguna industria que le esté otorgando algún uso a estos desechos debido a que no se les ha planteado alguna aplicación para la rentabilidad de la obtención de la quitina y el quitosan. La importancia de nuestro trabajo radica en la utilización de productos naturales existentes en nuestro país y no explotados en su totalidad para la elaboración de películas plásticas las cuales puedan ser utilizadas como empaque y sean susceptibles de biodegradación, para así disminuir la acumulación de desechos plásticos y la contaminación ambiental.

HIPÓTESIS

- 1.-“Es posible la elaboración de películas plásticas a partir de polímeros naturales almidón catiónico-pectina, almidón aniónico-quitosan por el método de casting”
- 2.-“Las películas flexibles elaboradas a partir de polímeros naturales presenten buenas propiedades de empaque”

OBJETIVO GENERAL

Elaboración de películas plásticas flexibles a partir de polímeros naturales como una alternativa de empaque la evaluación de sus propiedades de barrera, fisicomécanicas y de biodegradación.

OBJETIVOS PARTICULARES

- 1.-Caracterización química y molecular de los polímeros
- 2.- Elaboración de las películas plásticas flexibles por el método de casting
- 3.-Evaluación de las propiedades físico-mecánicas de las películas obtenidas
- 4.- Evaluación de la biodegradación en un ambiente Natural (suelo) y Laboratorio
- 5.- Evaluación de las propiedades de barrera

MATERIAL Y MÉTODOS

CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS

Para la caracterización de los polímeros y la obtención de los plásticos se utilizaron los siguientes componentes:

- Almidón catiónico A (Cato-2A®, Aranal Comercial, S.A. de C.V)
- Almidón catiónico B (Cato-132® Aranal Comercial, S.A. de C.V)
- Almidón Aniónico D (Amilofilm 480®, Aranal Comercial, S.A. de C.V)
- Polímero aniónico pectina E (cáscara de cítricos, alto grado de esterificación)
- Polímero aniónico quitosan F TM266 90.3 % desacetilación (Caparacho de camarón)(Primex)
- Agua desionizada (CTR)
- Ácido acético glacial 99 % pureza (Sigma Chemical Co)
- Ácido clorhídrico 37.3 % pureza (Productos químicos Monterrey, S.A.)
- Cloruro de sodio (hojuelas 98% pureza (Productos Químicos Monterrey, S. A)
- Polietilenglicol 200 (Spectrum Chemical MFg. Corp)
- Glicerol (Fluka 86-88%)

La caracterización química de los cinco biopolímeros se llevo a cabo mediante el análisis de: humedad, pH. Mediante titulación Potenciométrica se determinó contenido de grupos ionizables, determinación del pH óptimo y su valor de pk.

La caracterización molecular se realizó por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (IRTF), la determinación de las propiedades reológicas de los polímeros individuales y de las formulaciones en un Reómetro .

Contenido de Humedad

El contenido de humedad de los polisacáridos (Almidón Catiónico A, Almidón Catiónico B, Almidón Aniónico D, Polímero catiónico quitosan F, Polímero Aniónico pectina E) se determinó pesando en una balanza analítica (Mettler Toledo Modelo AB2049) 1 g de cada uno de los polisacáridos en un vidrio de reloj a peso constante, las muestras se introdujeron en una estufa (Marsa Modelo HDP-334), a una temperatura de 70°C por 24 hrs. Transcurrido ese tiempo se depositaron en un desecador durante 30 minutos hasta alcanzar la temperatura ambiente, posteriormente se peso el vidrio de reloj con la muestra desecada.

Estas determinaciones se llevaron a cabo por triplicado.

$$\text{Porcentaje de Humedad (\%)} = \frac{(P_1 - P_2)}{M} * 100$$

M

P₁ = Peso de la muestra húmeda (g)

P₂ = Peso de la muestra desecada (g)

M = Peso de la muestra (g)

Determinación de pH

Se pesó en una balanza analítica 1 g de muestra, se adicionó a 100 ml de agua destilada (pH 7), la muestra se agitó con una barra magnética en una placa de agitación (Nuova Stir plate Thermoline) hasta homogenizar, posteriormente se determinó el pH en un potenciómetro (Beckman ϕ 30 pH Meter) , realizándose por triplicado para cada uno de los polímeros.

Determinación de grupos ionizables

Las condiciones para la determinación de los grupos ionizables se muestra en la tabla 4. Una vez solubilizado, la cantidad de grupos ionizables se determinó titulando cada una de las soluciones divididas en 3 muestras de 60 ml cada una y con NaOH 0.1 M o con HCl 0.1 M, según sea el caso. Los cambios de pH se evaluaron por Potenciometría. El volumen de agente titulante utilizado fue medido y en base a su molaridad se determinaron los grupos ionizables de cada polímero.

Determinación del pK de los polímeros

El valor del pH en el punto medio de la valoración es numéricamente igual al valor de pka del ácido valorado. En el punto medio se hallan presentes concentraciones equimolares de la especie dadora de protones (HA) y de la aceptora de protones(A⁻).

El pK de un ácido puede calcularse, a partir del pH en cualquier punto de la curva de valoración del ácido, siempre que se conozcan las concentraciones de las especies dadoras yceptoras de protones en dicho punto. El valor de pK es el punto medio de la titulación y se encuentra presente el 50 % de grupos ionizables.

Determinación de pH óptimo de los polímeros

El pH óptimo es el pH en el cuál se encuentran la mayor cantidad de grupos ionizables para cada polímero y ese valor estará dado por el punto máximo de la titulación, que es aquel donde el agente titulado presenta un cambio brusco de pH por el exceso de agente titulante.

Viscosidad

La determinación de la viscosidad, así como del comportamiento reológico de los polímeros fue realizado en un Reómetro (Haake Modelo RS1) y analizado mediante el programa TermoHaake RheoWin Pro 2.84.

Caracterización molecular por transformadas de Fourier (IRTF)

En un matraz de 250 ml con 60 ml de agua desionizada (pH 7), se solubilizó de acuerdo a las condiciones antes mencionadas cada uno de los polímeros, 20 ml de estas soluciones fueron vertidas en cajas Petri desechables, se dejaron secar durante 24 horas a temperatura ambiente. Recuperadas las películas se obtuvo su espectro de Infrarrojo por Transformadas de Fourier característico, en un Espectrofotómetro de Infrarrojo (Nicolet Modelo Impact 410).

Grado de sustitución (DS) y Contenido de N₂

La determinación del grado de sustitución de los polímeros se evaluó únicamente para los almidones catiónicos (A y B), mediante el método de Kjeldahl.

El grado de sustitución se obtuvo mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de Sustitución (DS)} = \frac{162 \times W}{100 \times M - (W \times 151)}$$

W = % de Nitrógeno en base seca

162 = Peso molecular del anillo anhidroglucoso

M = 14 = Peso Molecular del Nitrógeno

151 = Peso Molecular del grupo sustitución catiónico (CAT 188)

Tabla 3. Condiciones de solubilidad de los polímeros

Polímero	T ° C	ml de ácido o base	Agitación
Almidón catiónico A	75	1 ml de CH ₃ OOH concentrado	Constante
Almidón catiónico B	85	1 ml de CH ₃ OOH concentrado	Constante
Almidón aniónico D	80	1 ml de NaOH 1M	Constante
Polímero aniónico Pectina E	T.A	♣	Constante
Polímero catiónico Quitosan F	T.A	1 ml de CH ₃ OOH concentrado*	Constante

T.A. Temperatura Ambiente ♣ Sin adición de ácido o base*

Tabla 4. Condiciones para la determinación del contenido de grupos ionizables

Polímero	Concentración (g)	ml de agua desionizada pH 7	T de solubilización °C	Agente titulante
Almidón catiónico A	1	180	75	HCl 0.1 M
Almidón catiónico B	1	180	85	HCl 0.1 M
Almidón aniónico D	1	180	80	NaOH 0.1M
Pectina E	1	180	T.A	NaOH 0.1M
Quitosan F	1	180	T.A	NaOH 0.1 M

T.A. Temperatura Ambiente T = Temperatura

ESTABLECIMIENTO Y EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES FAVORABLES A LA FORMACIÓN DE LAS PELICULAS.

Elaboración de las películas plásticas

De acuerdo a los resultados obtenidos en la caracterización química de los polímeros, se establecieron las condiciones óptimas para la formación de las películas en base al pH óptimo y condiciones de solubilidad de cada uno de los polímeros.(Tabla 3).

Se clasificaron en 3 grupos principales:

Grupo 1 .- Polímero Catiónico A –Polímero Aniónico E

Grupo 2.- Polímero Catiónico B –Polímero Aniónico E

Grupo 3.- Polímero Aniónico D-Polímero Catiónico F

Para la recuperación de las películas fue necesaria la adición de plastificantes. Se probaron 2 de ellos: polietilenglicol y glicerol para cada uno de los grupos. Se ensayaron 3 concentraciones de los polímeros, en proporciones 1:1, 1:0.75 y 1:0.50 con 3 concentraciones de plastificante, dando como resultado 9 formulaciones (Tabla 5).

Tabla 5. Composición química de las películas.

FORMULACIÓN	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Proporción	1:1			1:0.75			1:0.50		
Polímero Aniónico	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Polímero catiónico	4.0	4.0	4.0	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0
Plastificante (ml)	1.0	2.0	3.0	1.0	2.0	3.0	1.0	2.0	3.0

Esta composición química se realiza en los 3 grupos y para cada tipo de plastificante

Las películas fueron elaboradas por el método de casting o vaciado en placa (Fig.14) Este consistió en que cada una de las soluciones poliméricas previamente solubles y con las condiciones de pH establecido para cada formulación, eran mezcladas con agitación constante por 30 min, adicionándoles la concentración de el plastificante adecuado (Fig. 12). Posteriormente se vertieron en placas de acrílico de 20 x 20 cm, con una cuchilla de acero inoxidable (Fig.13). Las películas se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 h (Fig. 15). Las películas fueron recuperadas desprendiéndolas cuidadosamente de la placa de acrílico y se almacenaron a temperatura ambiente, hasta su análisis posterior (Fig.17).



Fig.12. Materia prima para la elaboración de las películas



Fig. 13. Cuchilla y placa de acrílico



Fig.14 . Vaciado en placa

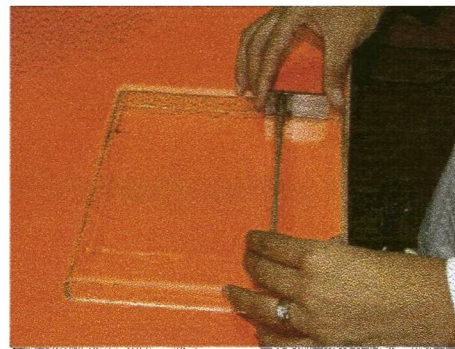


Fig. 16. Recuperación de las películas

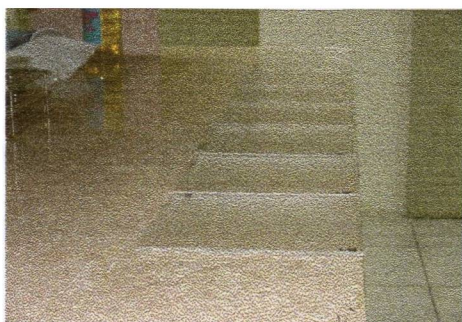


Fig. 15. Secado de las películas a condiciones ambientales

EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS

Las pruebas físico-mecánicas de las películas se realizaron en colaboración con la empresa PLEMSA, S.A. de C.V. Las pruebas aplicadas fueron porcentaje de elongación y resistencia a la tensión según las Norma ASTM D882, en un Electronic Tensile Tester Model QC II-XS. Se utilizó una mordaza de 20 mm de longitud, una distancia entre las mordazas de 50 mm y una velocidad de 50mm/min, en unas celda de 50. La determinación de espesor se realizó en un medidor de carátulas o indicador de espesor (Federal), a temperatura de 23°C y 35% de humedad relativa.

La resistencia a la tensión es reportada en MPa (MegaPascales) y el porcentaje de elongación se obtiene de la siguiente manera.

$$\% \text{ de elongación} = \frac{\text{dato registrado por el equipo}}{\text{distancia de la mordaza}} \times 100$$

Los datos obtenidos fueron sometidos a un análisis de varianza (ANOVA) y prueba de Tukey para comparación de medias con una $P \leq 0.05$.

Se seleccionaron 6 formulaciones, las cuales se elaboraron para realizar las pruebas de Biodegradación en suelo y laboratorio mediante respirometría y pruebas de barrera.

PRUEBAS DE BIODEGRADACIÓN EN SUELO

Lugar de prueba

Estas pruebas se realizaron en el área de jardín ubicada en la Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, N.L. Este lugar se eligió debido a la cercanía con el laboratorio y el control sobre el acceso al público, llevándose a cabo en Verano e Invierno 2001.

Preparación de las muestras

Se cortaron 3 tiras de 10 cm * 2 cm de cada muestra plástica, se tomó el peso inicial de estas y se enumeraron. Se utilizó como control negativo (PEBD comercial, polietileno de baja densidad) y como control positivo (MB-23 cáscara de naranja, pectina y polivinilalcohol) Se formaron grupos de tres repeticiones de cada película y se colocaron en pozos en el suelo a una profundidad de 30 cm. Las muestras se recuperaron a los 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15 días de exposición. Al mismo tiempo, se tomaron muestras de suelo para determinar la humedad del mismo en cada fecha de colecta, así como para llevar a cabo la caracterización fisicoquímica.

Pérdida en peso

Las tiras recuperadas se limpiaron cuidadosamente con la ayuda de un pincel para quitar el exceso de suelo, a las muestras que así lo permitieron, se les determinó el peso.

pH del suelo

Se pesó 10 g de suelo y se adicionaron 25 ml de agua destilada (pH 7.0) se mezcló hasta homogenizar la muestra y se dejó reposar 30 min. Posteriormente se determinó el pH.

Humedad del suelo

Se pesaron 10 g de suelo y este se colocó en una estufa (Marsa Modelo HDP-334), por 24 h a 100 °C.

Crecimiento microbiano

Se midió por medio de cuenta viable en placa al inicio del experimento y en cada fecha de colecta. Se prepararon diluciones decimales de la muestra de cultivo y se sembraron en placas Petri con Agar Nutritivo para cada formulado.

EVALUACIÓN DE BIODEGRADACIÓN

Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier

Este análisis se realizó en la Universidad Autónoma de Saltillo en la Facultad de Ciencias Químicas, en un Espectrofotómetro (PerkinElmer Modelo GX) con un ATR de punta de diamante. La degradación presentada por las películas, se evaluó midiendo la disminución en la absorbancia de los picos característicos, obteniendo un espectro característico de la película a las cero horas y a las 192 horas de exposición en el ambiente de prueba.

Análisis de Microscópica Electrónica de Barrido

Se realizó en la Facultad de Mecánica y Eléctrica de la UANL, en el Departamento de Materiales.

Se utilizaron bases cilíndricas de aluminio, con un cubreobjetos cortado a la medida y en su superficie. Las muestras cubrieron con oro en un recubridor iónico de capa fina. La observación se realizó en un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-35C).

PRUEBAS DE BIODEGRADACIÓN EN LABORATORIO

RESPIROMETRÍA

las pruebas de respirometría se realizó en la unidad de biopolímeros del Centro Nacional para la Utilización de la Investigación en Agricultura, ARS /USDA/NCAUR, (Peoria, Illinois, EUA). En un respirometro de circuito cerrado (Micro-Oxymax V6.05), diseñado para detectar niveles de consumo de oxígeno y producción de CO₂ extremadamente bajos.

Los tratamientos de Respirometría incluyen las películas 2A₅, 1A₈ Y 3A₁, MB-23 (control positivo), PHBD (control negativo), así como un medio de “composta”, utilizado como un control del método. En un frasco de vidrio de 250 ml. se colocaron 0.5 g de cada muestra y 25g de “composta” por frasco, El análisis se realizó cada 6 horas, durante 1200 horas a 25 °C.

PRUEBAS DE BARRERA

Estas pruebas se llevaron a cabo en el Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, A. C (Hermosillo Son), donde se determinó tanto la permeabilidad a los gases como al vapor de agua de las películas seleccionadas.

Determinación de la permeabilidad al Oxígeno de películas plásticas

Se realizó en un medidor de permeabilidad al oxígeno (OX-TRAN 100 A). bajo la norma ASTM D3985-95 utilizando la resistencia 53 OHM, donde $1\text{mv} = 10\text{cc}/\text{m}^2\text{día}$ (Fig. 17). El equipo dispone de dos células de medida de 50 cm^2 , al inicio del ensayo se purgan ambos lados de la muestra con un gas inerte (nitrón: 98 % de nitrógeno y 2 % de hidrógeno) que previamente ha atravesado una zona con un catalizador de 3-5 g de platino en alúmina al 5 %, Así el oxígeno residual que pueda contener dicho gas portador reacciona con el hidrógeno para dar vapor de agua. Una vez conseguida una situación cero, el oxígeno puro (99%) se hace pasar por la parte exterior de la cámara de medida y las moléculas de oxígeno se difunden a través del material a la cámara interior de la célula. Este oxígeno es entonces arrastrado por el gas portador y llevado al sensor, donde es producida una corriente eléctrica proporcional a la cantidad de oxígeno que le llega. El registrador controla el incremento en la corriente de flujo a través de una resistencia de carga que es directamente proporcional a la velocidad de transmisión del oxígeno (Soto H, 1998, Galotto, M.J. Guarda, A. 2000).

Permeabilidad al vapor de agua de películas plásticas

La velocidad de transmisión del vapor de agua de un material, es la masa de vapor de agua transmitida de una cara de una película a la otra, bajo condiciones predeterminadas. El método de las cápsulas (Fig. 18), determina la velocidad de transmisión de vapor de agua basándose en el aumento de peso de un material giroscópico colocado en el interior de una cápsula (Fig. 19). Este sistema se somete a condiciones de temperatura de 25°C y 55% de Humedad Relativa, quedando el interior de la cápsula aislado del medio ambiente por la película cuya permeabilidad se desea conocer (Fig. 20). El paso de vapor de agua a través de la película produce un aumento de peso el cuál es expresado como gramos de agua por metro cuadrado por unidad de tiempo ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$) Este análisis se llevo a cabo mediante el método ASTM E 96-80. (Soto H, 1998).

Uno de los parámetros importantes para el desempeño de las propiedades de barrera de las películas es el espesor, ya que tiene una influencia directa en el desempeño de las mismas. Para la determinación del espesor se utilizó un micrómetro (Mitutoyo). La medición del espesor se realizó en 20 puntos de la superficie total de la película, presentándose el espesor promedio y la desviación estándar del mismo.



Fig. 17. Medidor de permeabilidad al Oxígeno OX-TRAN 100A



Fig. 18 . Cápsulas para determinación de WVTR



Fig.19. Preparación de la muestra para la prueba de WVTR

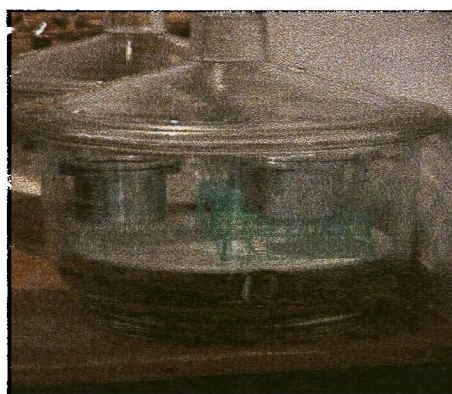


Fig.20. Cámara de humedad controlada para la determinación de la permeabilidad al vapor de agua WVTR