
RESPIROMETRÍA

La película 2 A₅ presenta una producción de 500 mg de CO₂ en un tiempo de 960 horas (40 días), seguida de las formulaciones 2A₈, 3A₁ con 400 y 350 mg de CO₂ respectivamente. La película utilizada como control positivo, presenta una producción de CO₂ de 200 mg a las 792 horas (33 días) (Fig. 39).

El CO₂ (mg) producido por la película de PEBD (control negativo), coincidió con la producción del medio de composta (Fig. 39). Esto demuestra que una insignificante mineralización de la película de control negativo. La completa mineralización de todas las películas se presentó en un tiempo aproximado de 1080 horas (45 días), con diferente producción de CO₂. Sin embargo, la velocidad de biodegradación fue mayor en la película MB-23 (Control positivo), la cuál presentó a las 168 horas (7 días) una biodegradación del 40%. Las películas 2A₈ y 3A₁ presentan una velocidad de biodegradación semejante, sin embargo, el 40% de biodegradación es alcanzado en un tiempo de 276 horas (11.5 días). Finalmente el comportamiento de la biodegradación de estas películas es el mismo (Fig. 40).

La biodegradación obtenida por otro tipo de materiales como son celulosa, Meter Bi, PCL, PHB/HV y PVA en un respirometro simulador de condiciones naturales, presenta para la celulosa una biodegradación de 50% a los 120 días, en ese mismo tiempo el resto de las películas presentaban una biodegradación de 35%,22%,20% y 15% respectivamente (Solano R,1998).

Las películas analizadas en este trabajo presentan tiempos menores de biodegradación, tanto en un ambiente natural como es el suelo y en la simulación en laboratorio.

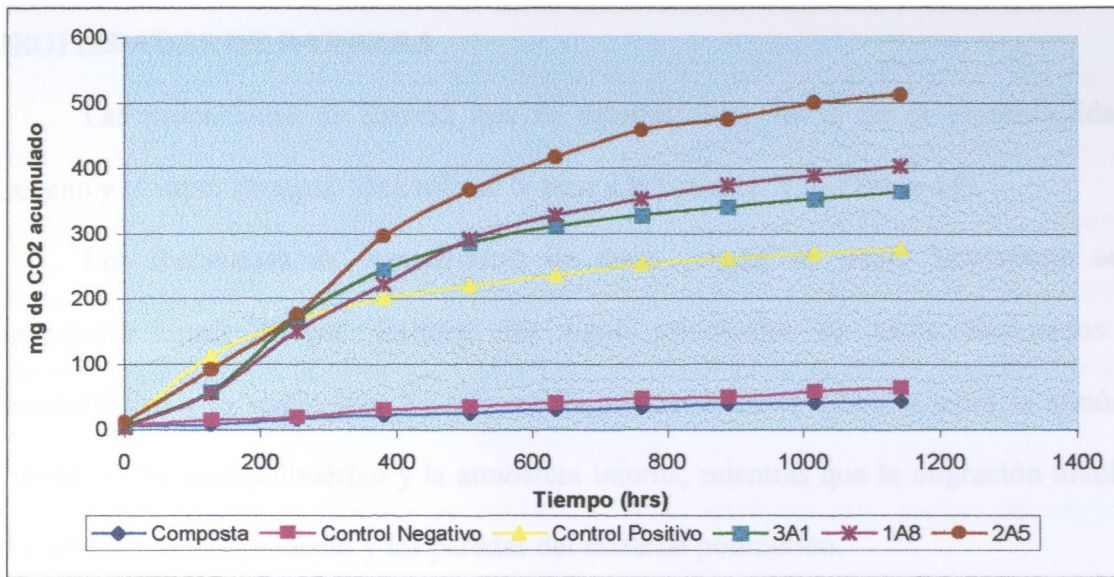


Fig. 42. Cinética de producción de CO₂ de las películas analizadas.

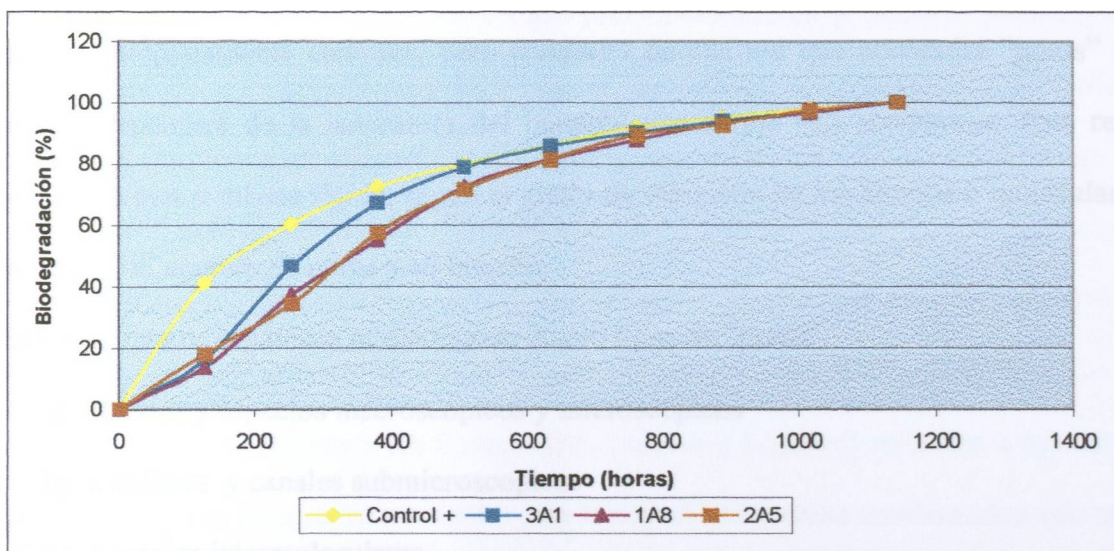


Fig.43. Porcentaje de biodegradación por Respirometria.

PROPIEDADES DE BARRERA

Las propiedades de barrera que se determinaron fue la de la permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua. Esta solo se le hizo a la película 3 A₁.(Tabla 14).

Los fenómenos de transferencia de masa juegan un papel importante en su desempeño como barrera. Existen dos tipos principales de estos fenómenos: La permeabilidad y la migración. La permeabilidad involucra la relación entre la atmósfera externa, el material polimérico y la atmósfera interna, mientras que la migración involucra el contacto entre el producto y las paredes del material polimérico.

La materia puede considerarse como un conjunto de partículas discretas empaquetadas juntas de varias forma. Si estas partículas se arreglan siguiendo un orden, el sólido resultante es de naturaleza cristalina, pero si las partículas se arreglan aleatoriamente, el sólido se considera amorfo, es obvio que ningún sólido puede formar un arreglo de materia completamente continuo, pero consistirá de una red que contendrá “poros” cuyo tamaño dependerá de la naturaleza del material que forma esta membrana. Esta red de poros será mas o menos rígida, según el grado de vibración de los átomos o moléculas que la formen, el número de poros y su tamaño.

En los polímeros orgánicos se distinguen cuatro tipos de “poros”.

- a) Rotulas y espacios macroscópicos y microscópicos
- b) Capilares y canales submicroscopicos
- c) Espacios intermoleculares
- d) Espacios intramoleculares

El primer tipo de poro conduce a todos los tipos de difusión, el flujo de Knudsen y el flujo de orificio, conocido colectivamente como flujo capilar. Los capilares y canales submicroscópicos se encuentran principalmente en materiales no homogéneos, como los plásticos pigmentados, gomas y pinturas. El tercer tipo y cuarto tipo de interespacios dependen solamente de la estructura molecular del material de la membrana, y permiten el paso de gas por medio del proceso de difusión activa.

Las propiedades de barrera de los plásticos se explican por medio del siguiente mecanismo de difusión: las moléculas de un gas se difunden a través de una membrana polimérica sin defectos físicos (disolución-difusión) llamado difusión activa. Las moléculas de gas se disuelven en la superficie de la película de donde se difunden a través de ella por una serie de etapas de difusión activa y finalmente se evaporan del otro lado. La velocidad de difusión depende de la capacidad del gas para disolverse en el material plástico, de la estructura de la matriz polimérica y del grado de cristalinidad del polímero. En las películas delgadas, con poros e imperfecciones (fisuras), el mecanismo de difusión es diferente y es alterado por el llamado efecto poro (Jesé, 1994).

En la práctica, los dos mecanismos se aplican a la difusión de gases a través de películas de plástico, sobre todo a aquellas muy delgadas y susceptibles de maltratarse. Las leyes de difusión se aplican a los fluidos (gas, vapores y líquidos) así como a los sólidos. Las difusiones son forzosamente mucho más lentas en los medios condensados que en los gases, los coeficientes de difusión varían considerablemente con la naturaleza del sistema estudiado. Pudiéndose tratar de la difusión de un gas en un sólido o la difusión de un sólido en otro sólido. La difusión en los sólidos, generalmente obedece a la segunda ley de Fick.

El paso de un gas a través de una membrana obedece a 3 leyes:

1.- Ley de Henry: La cantidad de un gas disuelto en un polímero, es proporcional a la presión relativa ejercida por el gas.

$$C = S \cdot P \quad (1)$$

C= Concentración

S= Coeficiente de solubilidad

P= presión parcial

2.- 1ª Ley de Fick: La cantidad de gas permeante (Q) que atraviesa una superficie dada de la membrana, en unidad de tiempo, es proporcional al gradiente de concentración dc/dx a lo largo del espesor x.

$$Q = - D \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

3.- 2ª Ley de Fick: La cantidad de gas retenido por unidad de volumen en la membrana es función del aumento de concentración del gas con respecto al tiempo.

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{c}{dx} \quad (3)$$

La permeabilidad resulta de la difusión molecular, en donde se aplican los siguientes principios:

- No existe ninguna interacción entre el polímero y el difusante (permeante)

- Se aplican las leyes de Fick y de Henry

-

El equilibrio dinámico resultado del paso del permeante a través de la membrana, no es muy largo a establecerse. La película no presenta defectos, pero principalmente, no es poroso y el envase terminado esta herméticamente cerrado.

En esas condiciones, la permeabilidad $P_m = D \cdot S$ (4)

Donde

D = Coeficiente de difusión

S = Coeficiente de solubilidad

La cantidad de gas o vapor que atraviesa la membrana esta dada por la ecuación:

$$Q = P_m \cdot A \cdot t \cdot \Delta P / l \quad (5)$$

Donde

A = Superficie del material de envase

T = Tiempo de paso del permeante considerado

P = variación de presión (concentración ejerciéndose de una parte y de otra de la materia plástica.

l = espesor de la membrana

Mientras tenga lugar o exista una interacción entre el permeante y la película las leyes precedentes no se cumplen.

Algunas veces se utiliza la tasa de transporte $Q/A \cdot t$ en lugar de la permeabilidad P_m para expresar el transporte de materia, por lo que resulta que:

$$Q/A \cdot t = P_m \cdot \Delta P/l \quad (6)$$

Entonces la tasa de transporte es proporcional a la variación de presión e inversamente proporcional al espesor.

Existen algunos factores que tienen influencia sobre la permeabilidad de un envase plástico atravesado por un fluido, que generalmente es vapor o gas llamado permeante.

Los parámetros que favorecen la permeación son:

- La tasa de solubilidad del gas en la membrana (una matriz plástica que se infla mucho al contacto con un líquido es entonces más permeable- Ley de Henry)
- Temperatura
- Presión
- Naturaleza del gas
- Naturaleza del polímero

En nuestro caso, la permeabilidad al oxígeno únicamente se determinó en 2 películas de la misma formulación 3 A₁ la cual se encuentra entre los rangos de 4,800 – 8,200 cc /m²/24 h.

Tabla 20. Pruebas de barrera

Película	Permeabilidad Al O ₂ ^a cc /m ² /24 h.	WVTR (X ± DS) ^A g/ h m ²²	WVPC Permeabilidad al vapor de agua g/h m mmHg	Espesor Mils / μm ^b
3 A ₁	4800-8,200	75.72±13.5	5.92 X10 ⁻³	1.0872±0.0788

^aMil Milésimas de pulgada μm; micra o micrómetro

^A Promedio y desviación estándar de cinco réplicas.

^b Promedio y desviación estándar de 20 réplicas.

La transferencia de masa juega un papel importante en el desempeño de las películas como una barrera al medio. La prueba de permeabilidad al vapor de agua determina la cantidad de agua que para a través de una unidad de área , paralelamente a la superficie de la película, por unidad de tiempo, también denominada tasa de permeabilidad.

La permeabilidad al vapor de agua resultado de la difusión molecular de las moléculas de agua a través de la película que esta funcionando como barrera, pero no debió existir ninguna interacción entre el polímero y el permeante, lo cual muy probablemente no se este cumpliendo debido a que los materiales de los cuales esta constituida la película fueron altamente afines a la molécula de agua, tendiendo a formar puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo del polímero, por lo tanto, la película esta reteniendo el agua y saturando la matriz.

CONCLUSIONES

- La caracterización química de los polímeros naturales mediante la determinación del contenido de grupos ionizables así como el pH óptimo y pK, fueron esenciales para lograr la formación de las películas plásticas, y establecer las condiciones de uso específica para cada polímero.
- Mediante la Espectroscopia de Infrarrojo se obtuvieron los espectros característicos de cada polímero.
- El comportamiento reológico de los polímeros individuales, así como de las formulaciones nos indico un comportamiento de fluidez tipo viscosidad estructural ó plasticidad.
- Fue posible la obtención de las películas plásticas mediante el método de “casting”
- Las propiedades Físico-mecánicas que presentaron fueron distintas para cada grupo.
- En el grupo 1, no hubo una difencia significativa entre los tipos de plastificante, pero si en la concentración de los biopolímeros, seleccionando 2 formulaciones para pruebas posteriores, estas películas presentaban mayor porcentaje de elongación.
- En el grupo 2, si hubo diferencia significativa entre los plastificantes, siendo mejor el Polietilenglicol, estas películas presentaron las más bajas propiedades Físico-mecánicas, seleccionando únicamente 1 formulación.
- En el grupo 3, se presentaron las mejores propiedades de resistencia a la tensión, no había diferencia significativa entre los plastificantes, se seleccionaron 3 formulaciones.

- La evaluación de la biodegradación en un ambiente natural (Suelo) se determinó en Verano e Invierno del 2001, encontrando que las condiciones ambientales prevalecientes en el Verano (T°, HR.) no permitieron la recuperación de las películas.
- En Invierno las películas fueron recuperadas (18 días) y evaluado lo extenso de la biodegradación.
- Por medio de IRTF, se evaluó la disminución de los picos característicos para cada formulación encontrando que en 192 horas presentaban en promedio una disminución de 50 % en la Absorbancia
- El control negativo (PEBD) no presentaba ningún cambio en el espectro de IRTF.
- El control positivo (MB.23), presentaba una disminución mayor de un 80 % en la Absorbancia.
- Por medio de Microscopia Electrónica de Barrido se pudieron observar los daños físicos en las películas analizadas, así como crecimiento microbiano.
- El control no presentaba ningún daño aparente, únicamente la adhesión de partículas sólidas.
- La mineralización total de las películas plásticas determinadas por el método de Respirimetría se logró en un tiempo de 1080 horas, con diferente producción de CO₂.
- La biodegradación de estas películas en un ambiente natural (suelo) fue de aproximadamente 18 días, encontrando un efecto entre las condiciones ambientales presentes durante el análisis.

- El mejor método para la evaluación de la biodegradación fue el de la Respirometría.
- Las propiedades de barrera que presenta la película seleccionada, es comparada con la obtenida en películas de PEBD, sin embargo, la permeabilidad al vapor de agua es muy alta.
- Debido a la naturaleza de los polímeros, los cuales presentan una gran afinidad por el agua, esta propiedad tiene que ser mejorada para su aplicación como empaques.

RECOMENDACIONES

La elaboración de películas a partir de estos polímeros es una realidad, para mejorar las propiedades obtenidas en este trabajo se sugieren las siguientes propuestas.

- Evaluar las propiedades térmicas de las películas por DSC.
- Mejorar las propiedades de barrera mediante la adición de nuevos polímeros.
- Elaborar las películas por el método de extrusión.
- Evaluar la miscibilidad de las formulaciones (DSC).
- Elaborar empaques activos a partir de la mejor formulación.
- Determinar las propiedades de barrera del resto de las formulaciones.
- Evaluar los cambios de las propiedades físico-mecánicas y de barrera a través del tiempo de almacenamiento.
- Montar técnicas de Permeabilidad y Respirimetría en nuestro Laboratorio.
- Realizar pruebas de empaque en alimentos.
- Probar la capacidad que tienen de formar cubiertas en otros materiales.

Apéndice 1

Cálculos de la permeabilidad al vapor de agua (ASTM E 96-80)

Composición de la película: 3 A₁.Almidón Aniónico D-Quitosan (1:1) con polietilenglicol como plastificante.

Transmisión al vapor de Agua (WVTR)

$$WVTR = (G/t)/A$$

Donde

$$WVTR = \text{Trasmisión al vapor de agua (g/ h m}^2) \quad 75.72 \text{ g/ h m}^2$$

$$G = \text{Cambio de peso (g)} \quad 0.2355 \text{ g}$$

$$T = \text{Tiempo (h)} \quad 240 \text{ h}$$

$$A = \text{Área de prueba (m}^2) \quad 0.0311 \text{ m}^2$$

Permeación

$$(WVPC) = WVTR / S (R1-R2)$$

Donde

$$WVPC = \text{Permeación} \quad WVPC = 2.145 \text{ g/ h m}^2$$

mmHg

$$S = \text{Presión de vapor a la temperatura de la prueba (mmHg)} \quad S = 47.05887 \text{ mmHg}$$

$$R1 = \text{Humedad relativa de la prueba (\%)} \quad R1=0.75$$

$$R2 = \text{Humedad relativa del vapor sumergido (\%)} \quad R2= 0$$

Permeabilidad

$$\text{Permeabilidad} = \text{Permeación} * \text{espesor}$$

$$\text{Espesor} = 0.00027 \text{ m}$$

$$\text{Permeabilidad} = 5.92 \times 10^{-3} \text{ g/h m mmHg}$$

BIBLIOGRAFÍA

Álvarez, L. Y. (1999) Películas flexibles a base de sorgo (*sorghum bicolor moench*) como alternativa de envases plásticos y evaluación de sus propiedades barrera y mecánicas *Tesis de Maestría*. Instituto Tecnológico de Estudios Superiores Monterrey.

American Society for Testing Materials (1984) ASTM E96-80. Standar test methods for water vapor transmission of materials. Filadelfia. E.U.A.

Appelquist I. A.M. (1997) Starch biopolymers interaction. *A Review Food*. Vol. 13 .No.2 pp. 163-224.

Arévalo N. K (1996) Elaboración de plásticos biodegradables a partir de polisacáridos y su estudio de biodegradación a nivel Laboratorio y campo. *Tesis Doctoral* Universidad Autónoma de Nuevo León.

Arévalo N. K. *et al* (1996) Starch-based extruded plastics films and evaluation of their biodegradable properties. *Biodegradation*. Vol.7 pp.231-237.

Bustani, A. A.(1994) Situación de los residuos sólidos en México. *Revista Calidad Ambiental*. Abril pp.13-36.

Butler, B. L *et al* (1996) Mechanical and barrier propieties of edible chitosan films and effected by composition and storage. *Journal of Food Science*. Vol. 61, No.5 pp.953-956.

Caner .C. Vergano, P.J. and Wiles J.L (1998) Chitosan films mechanical and permeation propieties as affected by acid, plastizer and storange. *Journal of Food Science*. Vol. 63 No 6, pp. 1049-1053.

-
- Chstjingakis *et al* (1998) FT-IR Spectroscopic determination of the degree of cell wall pectins from stored peaches and correlation to textural changes. *Carbohydrate Polymers* No. 37 pp.395-408.
- Clavinnial A.M. (1999) Classification and comparison of Thermal and Mechanical properties of commercialised biodegradable polymers. *Metther selection way for Industrial Applications*.
- Cuq, B, Gordand N, and Guilbert ,S.(1995) *Edible films and coating as active layers*. Active Food Packaging. McGraw-Hill Book Co, New York.
- Dalev, P.G. et al (2000) Biodegradation of chimically modified gelatin dilms in soil. *Journal of Applied Polymers Science*. Vol. 78. pp 1341-1347.
- Damsay G.J.M. et al (1985) Evaluation of infrarred spectroscopic techniques for analysing chitosan. *Macromoléculas* Vol.186.pp.1671-1677.
- Degli-Innocenti F (2000) *Enviromental impact of biobased materials: Biodegradability and Compostability*. Biobased Packaging Material for de Food Industry, Weber J.C. Ed. European Concerted Action.
- Díaz R. E.I. (2000) Encapsulado de aceite de hígado de tiburón con una matriz de Pectina-Alginato-Quitosano. *Tesis de Maestría*. Centro de Investigación y Desarrollo, A.C.
- Gantard N, Thibault R, Cuq B and Gilbert,S (1996) Influence of relative humidity and films composition on oxigen and carbon dioxide permeabilities of edible films. *Journal Agricultural and Food Chemistry*. Vol 44. pp. 1064-1069.

-
- Gongard N, Guilbert S (1994) *Bio-packaging, technology and propieties of edible and/or biodegradable material of agricultural origen*. In Food and Preservarion, Mathlouthi, M. Ed. Blackie Academic and Professional. Glasgow.
- Gordon S.H. Imam.S.H. Sharren R.L. Govind N.S. Greene R.V (2000) A semiempirical model for predicting biodegradation profiles of individual polymers in starch-poly (β -hidroxibutyrate-co- β -hidroxivalerate) bioplastic. *Journal of Polymers Science*. Vol. 76, pp 1767-1776.
- Guilbert S (1986) *Technology and application of edible protective films*, Food Packaging and Preservation, Mathlouthi, M. Ed, Elsevier Aplied Science Publishers, New York.
- Guilbert, S. Cuq B, and Gontard N (1997) Recent innovarions in edible and/ biodegradable packaging material. *Food Additives and Contaminants*. Vol. 14. pp.741-751.
- Hagenmaier. R.D. and Baker, R.A. (1994) Reduction in gas exchange of citrus fruti by wax coating. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Vol.42. pp.283-287.
- Hoagard V. K. and Parris N (1996) Chitosan pectin laminated films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol.44. pp.1915-1919.
- Huang et al (1995) Polymer waste management biodegradation, incineration and recycling. *Journal Macromoleculs*. Vol.32. pp.593-597.
- Huang J.C, Shetty A.S. and Song W.M. (1990). Biodegradable Plastics: A review. *Advances in polymers Technology*, Vol. 10 No.1 pp. 23-30.

-
- INEGI (2002). Desechos Sólidos Municipales [Internet]. <
<http://www.inegi.gob.mx/dsus/on/estadisticas/ambientales>. Disposición de residuos sólidos
municipales. Html
- Jiménez, C. B. (2001) *Residuos sólidos*, La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnologías Apropriada. Limusa Ed. México.
- Mathias L.J. Natural Polymers. [Internet]. <http://www.psrc.usm.edu/spanich/natupoly.htm>.
>[Accesado 19 Febrery ,2002).
- Mathur, N.K. Narang, I.K (1990) Chitin and chitosan versatile polysaccharides from marine animals. *Journal of Chimical Education*. Vol.64. No.11.pp.938-942.
- Mu, D, M. Huang,Y.W and Gates,K.W (1996)Use of edible films and fhosfate to improve the quality of frozen breaded shrimp. *Food Science and Technology Abstracts*. Vol. 28 pp.11A2.
- Nicol S. (1991) Life after death for empty shells. *New Scientist*. 9 Febreary pp.96-98.
- No. H. K. Lee S. and Meyer S. P (2000) Correlation between physicochemical characteristic and binding capacitation of Chitosan products. *Journal of Food Science*. Vol. 65. No.7. pp.1134-1137.
- Ottendri M.R Richmond, A.C. Scott G. A.(1992) *Consensus on definition and nomenclature*, Biodegradable polymers and plastics. Vert M.J. Feinjen, Albertsson. G, Scott G, and E. Chiellini Ed. Redwood press Ltd, Melksham Wiltshire.
- Petersen,K, et al (1999) Potencial of biobased materials for the food packaging. Trends in *Food Science & Technology*. Vol. 10 No.2.pp.52-68.

-
- Rinaudo, M (1996) *Physicochemical properties of pectin in solution and gel states*, Pectins and Pectinases, Visser, J. Y, Votagen A.G. Ed. Eksevier Science, B.V.
- Rindlav Westing A, Stading M, Hermansson, A.M and Gatenholm P (1998) Structure, mechanical and barrier properties of Amylose and Amilopectin films. *Carbohydrate Polymers* Vol.36 pp.217-224.
- Rodriguez R, Huei C, Horng D.H (1996) Effect of molecular weight of chitosan with the grade of deacetylation on the thermal, mechanical and permeability properties of the prepared membrane. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 29. pp. 353-358.
- Rolin C (1990). *Pectin* Industrial Gums Polissacharides and their derivatives. Wistler R.I. and Bermiller, N.J Ed. Third Edition. London
- Shukla, P.T. (1992). Trends in Zein research and utilization. *Cereal Food World*. Vol. 37 pp. 225.
- Soto Valdez H, Mendoza Wilson Ana Maria, Higuera Ciapara Inocencio, Nieblas Nieblas José Manuel.(1998). Técnicas de Investigación Envases de Alimentos. Manual de Prácticas Programa de Posgrado en Ciencias.
- Stuchell Y. Mand Krochta J.M. (1995) Edible coating on frozen king salmon: Effect of whey protein isolate and acetylated monoglycerides on moisture loss and lipid oxidation. *Journal of Food Science*. Vol. 60 No.1. pp. 28-31.
- Thakur B.R. Singh R.K. and Handa A.K. (1997) Chemistry and uses of pectin-a review. *Food Science and Nutrition*. Vol. 37.pp 47-73.

Torres, J.A., Motoki, M and Kerel, M (1985) Microbial stabilization in intermediate-moisture food surfaces II. Control of surface preservative concentration. *Journal of Food Processing and Preservation*. Vol. 9 pp.75-92.

Vantuil R, Fowler P, Lawther M, Claus J. (2000) *Properties of biobased packaging materials*. Biobased Packaging Material for the Food Industry, Weber J.C. Ed. European Concerted Action.

Vince J.J. Marron, C.B, Saari L, Degli-Innocenti F (2000) *The market of biobased packaging*. Biobased Packaging Material for the Food Industry, Weber J.C. Ed. European Concerted Action.

Wastedt K.G, Seideman S.C. Donnelly, L.S. and Quenzer N.M. (1981). Sensory attributes of precooked, calcium alginate coated pork patties. *Journal of Food Protection*. Vol.44. pp. 732-735.



