



**Escuela Universitaria de  
Ingeniería  
Técnica Industrial**  
**Universidad Zaragoza**

---

**PROYECTO FINAL DE CARRERA**

Plásticos Biodegradables

**AUTOR**

Gabriel Oliva Civera

**DIRECTOR**

Lucía García Nieto

**ESPECIALIDAD**

Química

**CONVOCATORIA**

Febrero 2012



# Índice

|   |                                      |
|---|--------------------------------------|
| Índice .....  | 1                                    |
| Plásticos biodegradables .....  | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| 1. Introducción y objetivos. ....   | 4                                    |
| 2. Polímeros actuales. ....   | 5                                    |
| 2.1. <i>Orígenes del plástico.</i> .....                                  | 5                                    |
| 2.2. <i>Propiedades y características.</i> .....                          | 7                                    |
| 2.3. <i>Clasificación de los plásticos.</i> .....                         | 8                                    |
| 2.3.1. Según el origen del monómero base. ....                            | 8                                    |
| 2.3.2. Según el comportamiento frente al calor. ....                      | 9                                    |
| 2.3.2.1. Termoplásticos. ....   | 9                                    |
| 2.3.2.2. Termoestables. ....  | 9                                    |
| 2.3.2.3. Elastómeros. ....  | 10                                   |
| 2.3.3. Según la reacción de síntesis. ....                                | 11                                   |
| 2.3.3.1. Polímeros de adición. ....                                       | 11                                   |
| 2.3.3.2. Polímeros de condensación. ....                                  | 11                                   |
| 2.3.3.3. Polímeros formados por etapas. ....                              | 12                                   |
| 2.3.4. Según su estructura molecular. ....                                | 12                                   |
| 2.3.4.1. Amorfos. ....  | 13                                   |
| 2.3.4.2. Semicristalinos. ....  | 13                                   |
| 2.3.4.3. Cristalinos. ....  | 13                                   |
| 2.4. <i>Degradación y reciclaje del plástico.</i> .....                   | 14                                   |
| 2.4.1. Degradación. ....  | 14                                   |
| 2.4.1.1. Plásticos biodegradables. ....                                   | 15                                   |
| 2.4.1.2. Plásticos fotodegradables. ....                                  | 15                                   |
| 2.4.1.3. Plásticos oxodegradables. ....                                   | 16                                   |
| 2.4.1.4. Plásticos compostables. ....                                     | 16                                   |
| 2.4.1.5. Solubles en agua. ....   | 16                                   |
| 2.4.1.6. Bidesintegrables. ....   | 17                                   |
| 2.4.2. Reciclaje. ....  | 17                                   |
| 2.4.2.1. Contaminación por otros polímeros. ....                          | 20                                   |
| 2.4.2.2. Contaminación por contacto. ....                                 | 21                                   |
| 2.4.2.3. Contaminantes del ambiente. ....                                 | 23                                   |
| 2.4.2.4. Contaminación de aditivos y de sus productos de conversión. .... | 24                                   |
| 2.5. <i>Legislación.</i> .....  | 24                                   |
| 2.5.1. Legislación Española. ....   | 24                                   |
| 2.5.2. Legislación Europea. ....  | 26                                   |
| 2.5.2.1. Métodos para medir la biodegradación. ....                       | 26                                   |
| 3. Polímeros biodegradables. ....   | 29                                   |
| 3.1. <i>Polisacáridos.</i> .....  | 29                                   |
| 3.1.1. Almidón. ....  | 29                                   |
| 3.1.2. Celulosa. ....   | 31                                   |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 3.1.3. | Dextrano.....  | 32  |
| 3.1.4. | Pectina.....   | 33  |
| 3.1.5. | Quitita y quitosina.....   | 34  |
| 3.1.6. | Lignina.....   | 36  |
| 3.1.7. | Gelano.....  | 37  |
| 3.1.8. | Xantano o goma xantana.....  | 39  |
| 3.1.9. | Pululano.....  | 40  |
| 3.2.   | <b>PLA (polímeros de ácido poliláctico)</b> .....                        | 42  |
| 3.2.1. | Producción.....  | 42  |
| 3.2.2. | Mercado.....   | 44  |
| 3.3.   | <b>Polihidroxicanoatos (PHA)</b> .....                                   | 46  |
| 3.3.1. | Producción.....  | 47  |
| 3.3.2. | Mercado.....   | 51  |
| 3.3.3. | Desventajas.....   | 52  |
| 3.4.   | <b>Polimetacrilato biológico</b> .....                                   | 53  |
| 3.5.   | <b>PCL (Policaprolactona)</b> .....                                      | 56  |
| 3.5.1. | Síntesis y propiedades.....  | 57  |
| 3.5.2. | Aplicaciones.....  | 58  |
| 4.     | Configuración del mercado.....   | 62  |
| 4.1.   | <b>Oferta</b> .....  | 64  |
| 4.1.1. | Factores que afectan a la oferta.....                                    | 66  |
| 4.1.2. | Sectores de utilización de los bioplásticos:.....                        | 68  |
| 4.2.   | <b>Demanda</b> .....   | 71  |
| 4.2.1. | Demanda de los BPL en los principales sectores.....                      | 76  |
| 4.3.   | <b>Precio</b> .....  | 79  |
| 5.     | Beneficio ecológico.....   | 85  |
| 5.1.   | <b>Análisis del Ciclo de la Vida</b> .....                               | 85  |
| 5.1.1. | Definición de ACV.....   | 85  |
| 5.1.2. | Definición y Metodología del ACV.....                                    | 86  |
| 5.2.   | <b>Ciclo de vida de varios tipos de bolsas de comercio</b> .....         | 87  |
| 5.3.   | <b>Ciclo de vida de cuatro tipos distintos de envases de leche</b> ..... | 93  |
| 6.     | Resumen y conclusiones.....  | 96  |
| 7.     | Bibliografía.....  | 102 |

## **1. Introducción y objetivos.**

A principios de Mayo de 2010, el Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino (MARM), emitía un comunicado animando a las cadenas de supermercados a emprender iniciativas para reducir la utilización de bolsas de plástico de un solo uso. Poniendo como ejemplo la cadena de supermercados Carrefour que había introducido en sus establecimientos bolsas biodegradables fabricadas a partir de patata.

Prácticamente un año después veía la luz la nueva Ley de Residuos, aprobada el 14 de julio de 2011 por el Congreso, establece que a partir de 2018 dejarán de distribuirse bolsas de plástico de un solo uso, que serán sustituidas por biodegradables.

A lo largo de este proyecto se presenta en qué punto se encuentran actualmente los plásticos biodegradables, y se analiza si sustituir a los polímeros procedentes del petróleo que consume hoy en día la industria mundial.

En el primer capítulo “Polímeros actuales”, se muestra una retrospectiva del origen de los materiales poliméricos, así como su clasificación, el impacto que tienen dichos polímeros sobre el medio ambiente (degradación) y como se intenta minimizar ésta (reciclaje). También incluye cómo enfoca la legislación europea tanto como española, el problema de los residuos plásticos.

En el capítulo siguiente, “Polímeros biodegradables”, se presentan los distintos tipos de polímeros con los que podrían ser sustituidos los plásticos derivados del petróleo. De dónde proceden, cómo se producen, y en qué sectores y productos se pueden encontrar actualmente y su introducción en el mercado.

Después, en “Configuración del mercado” se estudiarán los aspectos económicos que implica la sustitución de los polímeros actuales por los biodegradables, demanda, pero sobre todo precio. Con el objetivo de responder a la pregunta de si dichos materiales pueden alcanzar un precio que les permita competir en el mercado actual.

Y finalmente, se intentará arrojar luz sobre la primera cuestión que surgió de manera personal a la hora de enfrentarme a este trabajo, ¿realmente hay un claro beneficio ecológico detrás de esta medida? Para lo cual, se estudiará una comparativa, del impacto ecológico de distintas soluciones para dos productos de uso cotidiano, las bolsas de supermercado, que dieron lugar a este trabajo, y los envases de leche.

## **2. Polímeros actuales.**

### **2.1. Orígenes del plástico.**

El primer plástico se origina como resultado de un concurso realizado en 1860, cuando el fabricante estadounidense de bolas de billar Phelan and Collander ofreció una recompensa de 10.000 dólares a quien consiguiera un sustituto aceptable del marfil natural, destinado a la fabricación de bolas de billar. Una de las personas que compitieron fue el inventor norteamericano Wesley Hyatt, quien desarrolló un método de procesamiento a presión de la piroxilina, un nitrato de celulosa de baja nitración tratado previamente con alcanfor y una cantidad mínima de disolvente de alcohol. Si bien Hyatt no ganó el premio, su producto, patentado con el nombre de celuloide, se utilizó para fabricar diferentes objetos. El celuloide tuvo un notable éxito comercial a pesar de ser inflamable y de su deterioro al exponerlo a la luz.

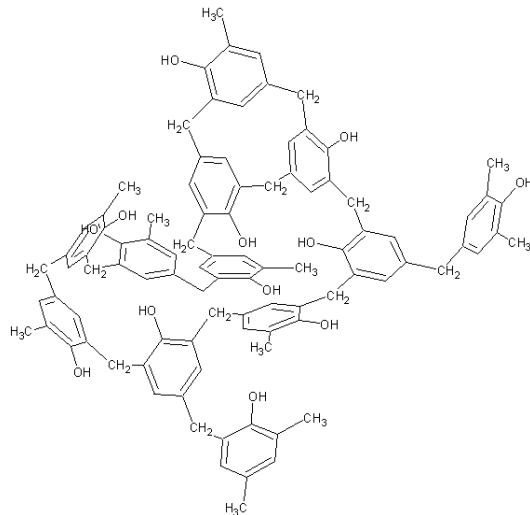
El celuloide se fabricaba disolviendo celulosa, un hidrato de carbono obtenido de las plantas, en una solución de alcanfor y etanol. Con él se empezaron a fabricar distintos objetos como mangos de cuchillo, monturas de gafas y película cinematográfica. Sin éste, no hubiera podido iniciarse la industria cinematográfica a fines del siglo XIX. Puede ser ablandado repetidamente y moldeado de nuevo mediante calor, por lo que recibe el calificativo de termoplástico.

En 1909 el químico norteamericano de origen belga Leo Hendrik Baekeland (1863-1944) sintetizó un polímero de interés comercial, a partir de moléculas de fenol y formaldehído. Intentando resolver un problema de síntesis química descubrió un plástico al que llamo baquelita (Figura 2.1), la primera de una serie de resinas sintéticas que revolucionaron la economía moderna y la vida tecnológica iniciando la “era del plástico”. Se trata de un fenoplástico que hoy en día aún tiene aplicaciones de interés. Este producto puede moldearse a medida que se forma y resulta duro al solidificar. No conduce la electricidad, es resistente al agua y los disolventes, pero fácilmente mecanizable.

Baekeland nunca supo que, en realidad, lo que había sintetizado era lo que hoy conocemos con el nombre de copolímero. A diferencia de los homopolímeros, que están formados por unidades monoméricas idénticas (por ejemplo, el polietileno), los copolímeros están constituidos, al menos, por dos monómeros diferentes.

Otra cosa que Baekeland desconocía es que el alto grado de entrecruzamiento de la estructura molecular de la baquelita le confiere la propiedad de ser un plástico termoestable, es decir que puede moldearse apenas concluida su preparación. En otras palabras, una vez que se enfría la baquelita no puede volver a ablandarse. Esto la diferencia de los polímeros termoplásticos, que pueden fundirse y moldearse varias veces, debido a que las cadenas pueden ser lineales o ramificadas pero no presentan entrecruzamiento.

Entre los productos desarrollados durante este periodo están los polímeros naturales alterados, como el rayón, fabricado a partir de productos de celulosa.



*Figura 2.1 Baquelita*

Entre los productos desarrollados durante este periodo están los polímeros naturales alterados, como el rayón, fabricado a partir de productos de celulosa.

Los resultados alcanzados por los primeros plásticos incentivaron a los químicos y a la industria a buscar otras moléculas sencillas que pudieran enlazarse para crear polímeros. En la década de 1930, químicos ingleses descubrieron que el gas etileno polimerizaba bajo la acción del calor y la presión, formando un termoplástico al que llamaron polietileno (PE). Hacia los años 50 aparece el polipropileno (PP).

Al reemplazar en el etileno un átomo de hidrógeno por uno de cloro se produjo el cloruro de polivinilo (PVC), un plástico duro y resistente al fuego, especialmente adecuado para cañerías de todo tipo. Al agregarles diversos aditivos se logra un material más blando, sustitutivo del caucho, comúnmente usado para ropa impermeable, manteles, cortinas y juguetes. Un plástico parecido al PVC es el politetrafluoretileno (PTFE), conocido popularmente como teflón y usado para rodillos y sartenes antiadherentes.

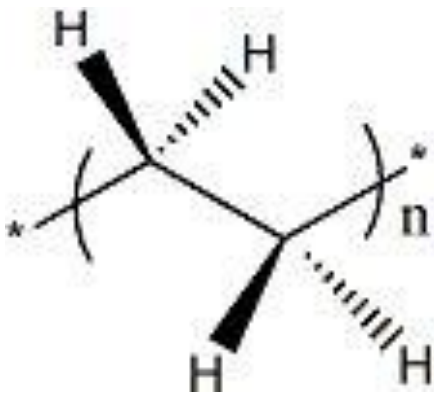
Otro de los plásticos desarrollados en los años 30, del pasado siglo, en Alemania fue el poliestireno (PS), un material muy transparente comúnmente utilizado para vasos, potes y hueveras. El poliestireno expandido (EPS), una espuma blanca y rígida, es usado básicamente para embalaje y aislante térmico.

También en los años 30 se crea la primera fibra artificial, el nylon. Su descubridor fue el químico Wallace Carothers, que trabajaba para la empresa Dupont. Descubrió que dos sustancias químicas como el hexametildiamina y ácido adípico, formaban polímeros que bombeados a través de agujeros y estirados formaban hilos que podían tejerse. Su primer uso fue la fabricación de paracaídas para las fuerzas armadas estadounidenses durante la Segunda Guerra Mundial, extendiéndose rápidamente a la industria textil en la fabricación de medias y otros tejidos combinados con algodón o lana. Al nylon le siguieron otras fibras sintéticas como por ejemplo el orlón y el acrilán.

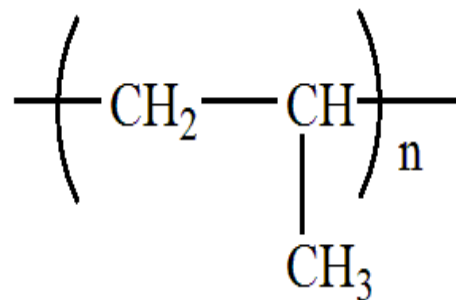
Durante la Segunda Guerra Mundial, tanto los aliados como las fuerzas del Eje sufrieron reducciones en sus suministros de materias primas. La industria de los

plásticos demostró ser una fuente inagotable de sustitutos aceptables. Alemania, por ejemplo, que perdió sus fuentes naturales de látex, inició un gran programa que llevó al desarrollo de un caucho sintético utilizable. La entrada de Japón en el conflicto mundial cortó los suministros de caucho natural, seda y muchos metales asiáticos a Estados Unidos. La respuesta estadounidense fue la intensificación del desarrollo y la producción de plásticos. El nylon se convirtió en una de las fuentes principales de fibras textiles, los poliésteres se utilizaron en la fabricación de blindajes y otros materiales bélicos, y se produjeron en grandes cantidades varios tipos de caucho sintético.

Durante los años de la posguerra se mantuvo el elevado ritmo de los descubrimientos y desarrollos de la industria de los plásticos. Tuvieron especial interés los avances en plásticos técnicos, como los policarbonatos, los acetatos y las poliamidas. Se utilizaron otros materiales sintéticos en lugar de los metales en componentes para maquinaria, cascos de seguridad, aparatos sometidos a altas temperaturas y muchos otros productos empleados en lugares con condiciones ambientales extremas. En 1953, el químico alemán Karl Ziegler desarrolló el polietileno (Figura 2.2), y en 1954 el italiano Giulio Natta desarrolló el polipropileno (Figura 2.3), que son los dos plásticos más utilizados en la actualidad. En 1963, estos dos científicos compartieron el Premio Nobel de Química por sus estudios acerca de los polímeros.



*Figura 2.2 Estructura molecular del polietileno*



*Figura 2.3 Estructura molecular del polipropileno*

Desde la última década del siglo XX, principalmente en lo que tiene que ver con el envasado en botellas y frascos, se ha desarrollado vertiginosamente el uso del tereftalato de polietileno (PET), material que viene desplazando al vidrio y al PVC en el mercado de envases.

## 2.2. Propiedades y características.

Los plásticos son sustancias formadas por macro moléculas orgánicas llamadas polímeros. Estos polímeros son grandes agrupaciones de monómeros unidos mediante un proceso químico llamado polimerización. Los plásticos proporcionan el balance necesario de propiedades que no pueden lograrse con otros materiales por ejemplo: color, poco peso, tacto agradable y resistencia a la degradación ambiental y biológica.

De hecho, plástico se refiere a un estado del material, pero no al material en sí: los polímeros sintéticos habitualmente llamados plásticos, son en realidad materiales sintéticos que pueden alcanzar el estado plástico, esto es cuando el material se encuentra viscoso o fluido, y no tiene propiedades de resistencia a esfuerzos mecánicos. Este estado se alcanza cuando el material en estado sólido se transforma en estado plástico generalmente por calentamiento, y es ideal para los diferentes procesos productivos ya que en este estado es cuando el material puede manipularse de las distintas formas que existen en la actualidad. Así que la palabra plástico es una forma de referirse a materiales sintéticos capaces de entrar en un estado plástico, pero plástico no es necesariamente el grupo de materiales a los que cotidianamente hace referencia esta palabra.

A continuación se presentan las propiedades características de la mayoría de los plásticos, aunque no siempre se cumplen en determinados plásticos especiales:

- Son baratos (tienen un bajo coste en el mercado).
- Tienen una baja densidad.
- Existen materiales plásticos permeables e impermeables, difusión en materiales termoplásticos.
- Son aislantes eléctricos.
- Son aislantes térmicos, aunque la mayoría no resisten temperaturas muy elevadas.
- Si se quema es muy contaminante.
- Son resistentes a la corrosión y a estar a la intemperie.
- Resisten muchos agentes químicos.
- Algunos se reciclan mejor que otros, que no son biodegradables ni fáciles de reciclar.
- Son fáciles de trabajar.

## **2.3. Clasificación de los plásticos.**

### ***2.3.1. Según el origen del monómero base.***

En esta clasificación se considera el origen del monómero del cual parte la producción del polímero.

- Naturales: Son los polímeros cuyos monómeros son derivados de productos de origen natural con ciertas características como, por ejemplo, la celulosa, la caseína y el caucho. Dentro de dos de estos ejemplos existen otros plásticos de los cuales provienen:
  - Los derivados de la celulosa son: el celuloide, el celofán y el cellón.
  - Los derivados del caucho son: la goma y la ebonita.



- Sintéticos: Son aquellos que tienen origen en productos elaborados por el hombre, principalmente derivados del petróleo.

### **2.3.2. Según el comportamiento frente al calor.**

#### **2.3.2.1. Termoplásticos.**

Un termoplástico es un plástico el cual, a temperatura ambiente es plástico o deformable, se derrite a un líquido cuando es calentado y se endurece en un estado vítreo cuando es suficientemente enfriado. La mayoría de los termoplásticos son polímeros de alto peso molecular, los que poseen cadenas asociadas por medio de débiles fuerzas Van der Waals (polietileno); fuertes interacciones dipolo-dipolo y enlace de hidrógeno; o incluso anillos aromáticos apilados (poliestireno). Los polímeros termoplásticos difieren de los polímeros termoestables en que después de calentarse y moldearse éstos pueden recalentarse y formar otros objetos, ya que en el caso de los termoestables o termoduros, su forma después de enfriarse no cambia y este prefiere incendiarse.

Sus propiedades físicas cambian gradualmente si se funden y se moldean varias veces.

Los principales son:

- Resinas celulósicas: obtenidas a partir de la celulosa, el material constituyente de la parte leñosa de las plantas. Pertenece a este grupo el rayón.
- Polietilenos y derivados: emplean como materia prima el etileno obtenido del craqueo del petróleo que, tratado posteriormente, permite obtener diferentes monómeros como acetato de vinilo, alcohol vinílico, cloruro de vinilo, etc. Pertenecen a este grupo el PVC, el poliestireno, el metacrilato, etc.
- Derivados de las proteínas: pertenecen a este grupo el nailon y el perlón, obtenidos a partir de las diamidas.
- Derivados del caucho: son ejemplo de este grupo los llamados comercialmente *pliofilmes*, clorhidratos de caucho obtenidos adicionando ácido clorhídrico a los polímeros de caucho.

#### **2.3.2.2. Termoestables.**

Los plásticos termofijos son materiales que una vez que han sufrido el proceso de calentamiento-fusión y formación-solidificación, se convierten en materiales rígidos que no vuelven a fundirse. Generalmente para su obtención se parte de un aldehído.

- Polímeros del fenol: Son plásticos duros, insolubles e infusibles, pero si durante su fabricación se emplea un exceso de fenol, se obtienen termoplásticos.
- Resinas epoxi: se endurece cuando se mezcla con un agente catalizador o "endurecedor". Las resinas epoxi más frecuentes son producto de una reacción entre epoclorohidrina y bisfenol-a.
- Resinas melamínicas: Tienen una importancia fundamental en la fabricación de laminados y también para vajillas, platos, partes de electrodomésticos, muebles, artículos decorativos y elementos de aislamiento.
- Baquelita.
- Aminoplásticos: Polímeros de urea y derivados. Pertenece a este grupo la melamina.
- Poliésteres: Resinas procedentes de la esterificación de polialcoholes, que suelen emplearse en barnices. Si el ácido no está en exceso, se obtienen termoplásticos.

### 2.3.2.3. Elastómeros.

Un material puede considerarse como elastómero cuando es capaz de deformarse de manera notable por efecto de esfuerzos de cierta consideración, recuperando, además su forma inicial tan pronto cesan de ejercerse dichos esfuerzos. Concretamente, en ensayos de tracción, la relación entre la longitud final de una probeta y la inicial puede llegar a valores del orden de 300-800%, sin que se produzca la rotura y sin que aparezcan deformaciones permanentes una vez terminado el ensayo.

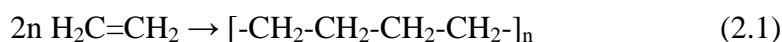
Cuando las reticulaciones del polímero son escasas y los segmentos moleculares entre ellas son suficientemente largos, quedando ovillados sobre sí mismos y entrelazados con otros segmentos, al aplicar un determinado estado de tensiones a una temperatura superior a la de transición vítrea podrán desovillarse y extenderse, dando lugar a grandes deformaciones, que quedan frenadas por las uniones covalentes existentes en las reticulaciones, sin que se produzca la fluencia viscosa. Al desaparecer el estado de tensiones, los segmentos moleculares recuperan su situación de equilibrio (mínimo nivel energético), reovillándose sobre sí mismos, con lo que la deformación también desaparecerá.

En resumen, los elastómeros deben ser polímeros amorfos, con temperatura de transición vítrea inferior a la de trabajo o ambiente y deben estar constituidos por macromoléculas ligeramente reticuladas (una reticulación cada 100 o 200 átomos de carbono), con segmentos moleculares largos y voluminosos.

### 2.3.3. Según la reacción de síntesis.



#### 2.3.3.1. Polímeros de adición.

Tiene lugar por la unión sucesiva de varias unidades de monómero y son el resultado de la reorganización de enlaces que se produce entre ellas. Es el caso del polietileno, formado por la unión de varias moléculas de eteno (etileno).



Implican siempre la ruptura o apertura de una unión del monómero para permitir la formación de una cadena. En la medida que las moléculas son más largas y pesadas, la cera parafínica se vuelve más dura y más tenaz.

*Tabla 2.1. Estructura de algunos polímeros de adición*

| Monómero              |  | Polímero                  |   |
|-----------------------|--|---------------------------|---|
| Tetrafluoroetileno    | $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$  | Poli tetrafluoroetileno   | $[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$   |
| Propileno             | $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$  | Polipropileno             | $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array} \right]_n$   |
| Estireno              | $\text{CH}_2 = \text{CH}$<br> | Poliestireno              | $\left[ -\text{CH}_2-\text{CH}- \right]_n$<br> |
| Cloruro de vinilo     | $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$  | Policloruro de vinilo     | $\left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array} \right]_n$   |
| Acilonitrilo          | $\text{CH}_2 = \text{CH} = \text{CN}$  | Poliacilonitrilo          | $\left[ \begin{array}{c} \text{CN} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array} \right]_n$   |
| Metacrilato de metilo | $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$                              | Polimetacrilato de metilo | $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$                   |

#### 2.3.3.2. Polímeros de condensación.

Tiene lugar mediante reacciones de condensación entre los monómeros. En una reacción de condensación dos moléculas se combinan con la formación y pérdida de otra molécula pequeña como agua, HCl, un alcohol, etc. Estas reacciones se llevan a

cabo a altas temperaturas, son más lentas que las de adición y producen polímeros con masas moleculares moderadamente altas.

La reacción tiene lugar entre grupos funcionales reactivos presentes en los monómeros. Debe tener, por lo menos, dos grupos reactivos por monómero para darle continuidad a la cadena. Un ejemplo es la reacción de un ácido dicarboxílico con un diol, para formar un poliéster (2.2).



### 2.3.3.3. Polímeros formados por etapas.

La cadena de polímero va creciendo gradualmente mientras haya monómeros disponibles, añadiendo un monómero cada vez. Esta categoría incluye todos los polímeros de condensación de Carothers y además algunos otros que no liberan moléculas pequeñas pero sí se forman gradualmente, como por ejemplo los poliuretanos.

Etapas de la formación de espumas de poliuretano:

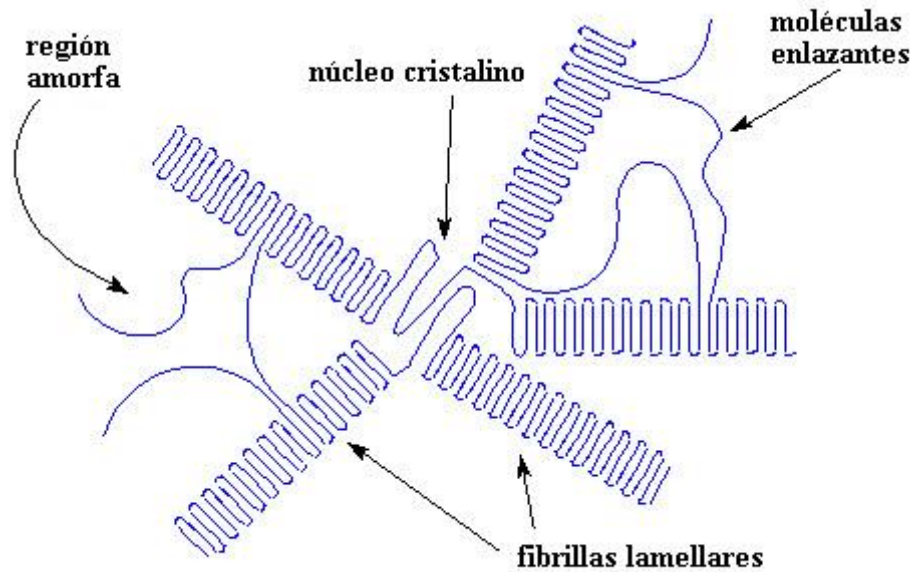
- Tiempo de crema: 5 - 15 s. Formación de monómeros y polímeros.
- Tiempo de hilo: 30 - 70 s. Estructuración, formación de redes cristalinas.
- Tiempo de subida: Finalización de la expansión.
- Tacto libre: 10 - 50 s. Formación de piel, finalización de la reacción. La superficie del material deja de ser adhesiva.

### 2.3.4. **Según su estructura molecular.**

Ningún polímero es completamente cristalino. La cristalinidad hace que los materiales sean resistentes, pero también quebradizos. Un polímero totalmente cristalino sería demasiado quebradizo como para ser empleado como plástico. Las regiones amorfas le confieren dureza a un polímero, es decir, la habilidad de poder plegarse sin romperse.

Pero para fabricar fibras, se desea que los polímeros sean lo más cristalinos posible. Esto es porque una fibra es en realidad un largo cristal.

Muchos polímeros presentan una mezcla de regiones amorfas y cristalinas (Figura 2.4), pero algunos son altamente cristalinos y otros son altamente amorfos.



*Figura 2.4. Estructura de un polímero con regiones amorfas y cristalinas.*

#### 2.3.4.1. Amorfos.

Son amorfos los plásticos en los que las moléculas no presentan ningún tipo de orden; están dispuestas aleatoriamente sin corresponder a ningún orden. Al no tener orden entre cadenas se crean unos huecos por los que pasa la luz, por esta razón los polímeros amorfos son transparentes.

#### 2.3.4.2. Semicristalinos.

Los polímeros semicristalinos tienen zonas con cierto tipo de orden junto con zonas amorfas. En este caso al tener un orden existen menos huecos entre cadenas por lo que no pasa la luz a no ser que posean un espesor pequeño.

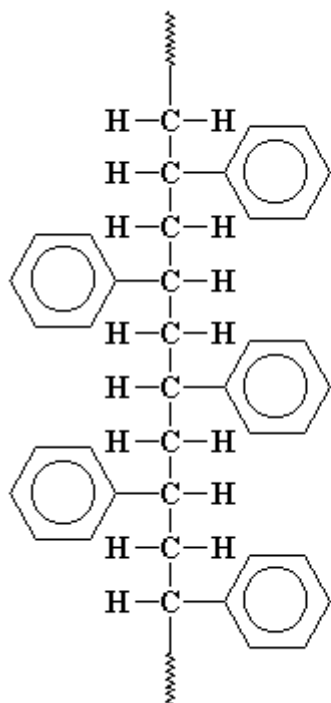
#### 2.3.4.3. Cristalinos.

Según la velocidad de enfriamiento, puede disminuirse (enfriamiento rápido) o incrementarse (enfriamiento lento) el porcentaje de cristalinidad de un polímero semicristalino, sin embargo, un polímero amorfo, no presentará cristalinidad aunque su velocidad de enfriamiento sea extremadamente lenta.

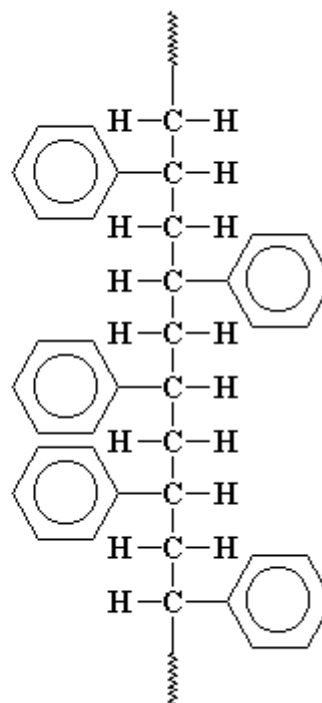
La estructura de un polímero afecta en gran medida a la cristalinidad. Si es regular y ordenada, el polímero se empaquetará fácilmente en forma de cristales. De lo contrario, no. Se presenta el poliestireno para comprenderlo mejor.

El poliestireno sindiotáctico (Figura 2.5) es muy ordenado, ya que los grupos fenilo se sitúan alternativamente a ambos lados de la cadena. Esto significa que puede empaquetarse fácilmente formando cristales.

Pero el poliestireno atáctico (Figura 2.6) no tiene ese orden. Los grupos fenilo están dispuestos al azar, ya sea hacia uno u otro lado de la cadena. Sin ordenamiento, las cadenas no pueden empaquetarse correctamente. Por lo tanto el poliestireno atáctico es altamente amorfo.



*Figura 2.5. Poliestireno sindiotáctico*



*Figura 2.6. Poliestireno atáctico*

## 2.4. Degradación y reciclaje del plástico.

### 2.4.1. Degradación.

Las resinas plásticas base están constituidas por moléculas de gran tamaño compuestas por gran número de átomos denominadas macromoléculas de alto peso molecular que se caracterizan por tener una gran inercia química, es decir no sufren procesos de oxidación por la humedad y oxígeno del medio ambiente y ataques de muchos productos químicos. A estas resinas base se le agregan cantidades mínimas de aditivos que permiten el normal procesamiento del material (estabilizantes, antioxidantes, lubricantes, etc). Estas mezclas de resinas y aditivos es lo que se conoce con el nombre de materiales plásticos que se formulan de acuerdo a la aplicación final del producto.

Debido a su carácter de inertes los materiales plásticos tampoco son atacados por los microorganismos presentes en el medio ambiente razón por la cual los plásticos de uso masivo derivados del gas ó petróleo no son biodegradables. No obstante existen plásticos biodegradables que son obtenidos de fuentes de materia prima renovables como el almidón del maíz, azúcares, aceites vegetales, etc que se denominan

biopolímeros que son verdaderamente biodegradables en condiciones controladas como por ejemplo en condiciones de compostaje. En este documento se va a describir los distintos tipos de materiales degradables incluyendo sus definiciones y normas internacionales que las regulan.

#### 2.4.1.1. Plásticos biodegradables.

Los materiales biodegradables desarrollan una descomposición aeróbica o anaeróbica por la acción de microorganismos (bacterias, hongos, algas). Son descompuestos por la acción enzimática de estos tipos de microorganismos bajo condiciones normales del medio ambiente.

Estos plásticos son obtenidos usualmente por vía fermentativa y se los denomina biopolímeros. El más conocido es el PLA (ácido poliláctico), y está basado en el almidón obtenido del maíz o el trigo. El almidón es transformado mediante fermentación en ácido láctico que es un monómero básico, que mediante un proceso químico se polimeriza transformándolo en ácido poliláctico.

Los biopolímeros se fabrican en pequeña escala y son bastante caros, no se usan masivamente y sus aplicaciones están limitadas a usos de muy alto valor como productos medicinales (suturas, material para taponajes quirúrgicos) y aplicaciones con un importante marketing ecológico.

#### 2.4.1.2. Plásticos fotodegradables.

Se trata de materiales que por la acción de los rayos ultravioleta pierden resistencia y se fragmentan en partículas muy pequeñas. Todos los plásticos de envasado comerciales son fotodegradables por la misma naturaleza del polímero.

El proceso de fotodegradación ocurre porque la energía de la luz ultravioleta procedente la radiación solar es mayor que la energía de unión de los enlaces moleculares C-C y C-H, y rompen estas cadenas moleculares reduciendo su peso molecular y propiedades mecánicas.

Como ejemplo práctico, una película de polietileno común con un espesor medio se degrada completamente (se desintegra) al estar sometida continuamente a la luz solar durante los meses de máxima radiación, primavera, verano y otoño.

Existen patentes de aditivos que agregados al polietileno aceleran la fotodegradación considerablemente, reduciendo el periodo de desintegración a solo semanas de exposición solar.

#### 2.4.1.3. Plásticos oxodegradables.

Los plásticos oxodegradables, también denominados oxobiodegradables, son materiales que desarrollan la descomposición vía un proceso de etapas múltiples usando aditivos químicos para iniciar la degradación. La primera etapa de degradación puede ser iniciada por la luz ultravioleta (UV) de la radiación solar, calor y/o tensión mecánica que inician el proceso de degradación por oxidación. De esta manera se reduce el peso molecular del polímero debido a la rotura de las cadenas moleculares quedando un remanente con suficientemente bajo peso molecular que sería susceptible de desarrollar un proceso de biodegradación con el tiempo.

Aunque esta tecnología y sus productos no son nuevos, desde su aparición en el mercado en los años 80 han surgido muchas dudas con respecto a si son verdaderamente biodegradables según las normas internacionales de biodegradación que se describen más adelante. Asimismo existen dudas de que los residuos que quedan después de la degradación tengan efectos tóxicos para el medio ambiente provocado por residuos metálicos con potencial toxico. Otra desventaja adicional de los polímeros oxo-biodegradable es que si se reciclan mezclados con polímeros comunes éstos se tornan degradables con lo que se impide su reciclado a usos de larga duración como tubos, cables y postes.

#### 2.4.1.4. Plásticos compostables.

Son materiales que desarrollan una descomposición biológica durante un proceso denominado compostaje para producir dióxido de carbono, agua, compuestos inorgánicos y biomasa a una velocidad comparable con otros materiales compostables en condiciones de compostaje industrial ó comercial y no dejan residuos tóxicos visibles ó distinguibles. El compostaje se realiza normalmente como un proceso de reciclado de la fracción orgánica (restos de comida ó alimentos) de los residuos sólidos domésticos. Más adelante se describe este proceso en detalle.

#### 2.4.1.5. Solubles en agua.

Son materiales que se solubilizan en presencia de agua, usualmente dentro de un intervalo específico de temperatura y luego se biodegradan mediante la acción de los microorganismos. Pueden ser de origen natural como los polisacáridos, por ejemplo, el almidón y la celulosa ó de origen sintético ó petroquímico como el alcohol polivinílico ó copolímeros de acrilamida con derivados del ácido acrílico.

Los polímeros de origen sintético no se usan en la fabricación de envases porque no se pueden transformar por los métodos de extrusión, inyección, etc. Se utilizan como espesantes para alimentos, pinturas, tratamiento de agua, etc. Además pueden usarse como recubrimiento en la industria textil y del papel y como adhesivos.



#### 2.4.1.6. Biodesintegrables.

Son materiales compuestos que están constituidos por una mezcla de una parte orgánica biodegradable con poliolefinas por ejemplo mezclas de almidón con polietileno, polipropileno y sus copolímeros, etc. Los microorganismos metabolizan y biodegradan la fracción orgánica (almidón) mientras que la fracción polimérica queda sin atacar con lo cual la fracción de poliolefina no sufre cambios importantes. Estos materiales no son plásticos biodegradables propiamente dicho y a pesar que se conocen desde 1970 no son usados comercialmente. Se han producido bolsas de comercio con mezclas de polietileno con almidón que no han tenido éxito comercial debido a que el agregado del almidón reduce significativamente todas las propiedades físico-mecánicas con lo cual se debe aumentar mucho el espesor de la bolsa con el consecuente aumento del coste. Existen empresas que venden concentrado (Masterbatch) de polímero con almidón que se agregan durante la extrusión de la película ó inyección de artículos diversos para transformarlos en biodesintegrables. Una desventaja adicional de esta técnica es la gran sensibilidad del almidón a la humedad (higroscópico) lo que hace que deban tomarse precauciones especiales durante la transformación para evitar defectos provocados por la humedad del polímero.

#### **2.4.2. Reciclaje.**

Dentro de los cuatro niveles de reciclaje (Tabla 2.2), aquel que presenta mayor interés tanto desde el punto de vista de la cantidad a tratar como desde el punto de vista físico-químico es el reciclaje secundario, en el que los residuos plásticos procedentes de piezas ya utilizadas se separan, trituran, limpian y finalmente se convierten en una nueva materia prima. La heterogeneidad del residuo y la presencia de contaminantes, tanto aquellos componentes disueltos y/o dispersos en la matriz polimérica o formados por modificaciones de su estructura química, como las sustancias residuales que quedan sobre las superficies de las piezas después de su uso, son los factores que influyen más directamente en este tipo de reciclaje.

En el caso de los contaminantes, la problemática se agudiza por la utilización cada vez más frecuente de materiales multicomponente, en los que se encuentran, entre otros compuestos, pigmentos, cargas de relleno, pegamentos, laminados, barnices. A continuación se revisará de forma detallada algunos de estos factores, introduciendo una serie de problemáticas de interés tanto para la investigación aplicada como para la práctica industrial.

La calidad de los productos obtenidos por reciclaje depende en gran medida de la presencia de cuerpos extraños. Incluso en el caso de programas de recogida diferenciada, implantados mediante una educación y sensibilización específica del consumidor, no se pueden evitar los problemas relacionados con la separación de productos contaminantes depositados en los contenedores indebidamente, de los materiales multicomponentes o simplemente de los residuos de uso. En la Tabla 2.3 se proporciona una lista de aquellos que pueden ser considerados como los contaminantes más comunes en algunos de los polímeros más utilizados, esencialmente termoplásticos, clasificados según la topología de origen.

Tabla 2.2. Los cuatro niveles de reciclaje de los residuos plásticos.

|             |   |
|-------------|---|
| Primario    | Los residuos sobrantes procedentes del proceso de fabricación de un producto plástico se vuelven a utilizar (reciclaje mecánico), después de ser mezclados con plásticos vírgenes, dentro del mismo proceso productivo.   |
| Secundario  | Los residuos procedentes de piezas ya utilizadas se convierten en materia prima (reciclaje mecánico) para la producción de artículos con propiedades que son normalmente inferiores a las del polímero original.  |
| Terciario   | Es un reciclaje químico por el que mediante pirólisis, glicólisis, alcoholisis o hidrólisis se convierten los plásticos en los monómeros iniciales o en productos intermedios de bajo peso molecular para que vuelvan a ser utilizados para la polimerización o como materias primas por la industria petroquímica. |
| Cuaternario | Los residuos se emplean directamente como combustible (recuperación de energía).  |

Entre las metodologías económicamente interesantes y de amplia difusión para la separación de impurezas de plásticos homogéneos, se encuentran aquellas basadas en la densidad diferencial, usadas por ejemplo en el reciclaje de envases PET para separar el papel o el plástico de las etiquetas y el polímero de las tapas, que también pueden ser de aluminio. Se puede obtener un mayor grado de separación y purificación en el caso de que se trate de materiales plásticos solubles, habiéndose propuesto la disolución selectiva de productos plásticos multicomponente mediante la utilización de mezclas de disolventes, aunque este método presenta dificultades en su aplicación en el ámbito industrial. Obviamente, existe también la alternativa de la utilización directa de los residuos plásticos heterogéneos sin la realización de separaciones previas, obteniéndose así un material termoplástico convertible en manufacturas mediante equipos de transformación convencionales.

*Tabla 2.3. Contaminantes más comunes en los polímeros de mayor difusión.*

| <b>Polímero</b>                                   | <b>Origen</b>                  | <b>Contaminante</b>   |
|---|--------------------------------|---|
| Polietileno terftalato (PET)                      | Envases                        | PVC, PET coloreado, agua, pegamento, oligómeros             |
| Polietileno de alta densidad (PEAD)               | Envases para leche y alimentos | Polipropileno (PP), residuos lácteos, colorantes, pegamento |
| PEAD  | Otros envases para líquidos    | Papel, pegamento, detergentes, lejía, gasolina              |
| Polietileno de baja densidad (PEBD)               | Plásticos agrícolas            | Tierra, insecticidas, Ni, productos de oxidación            |
| PEBD  | Bolsas                         | Papel, tinta, residuos alimentarios                         |
| PEBD  | Películas multicapa            | Etilen-Vinil-Alcohol (EVOH), poliamidas                     |
| Policloruro de vinilo (PVC)                       | Envases                        | PET, PEAD, papel, PP  |
| Copolimero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) | Objetos de uso domestico       | Retardantes de llama  |
| Caucho de estireno-butadieno (SBR)                | Neumáticos                     | Fibras, aceites extensores                                  |

Antes de pasar a revisar las diferentes categorías de contaminantes y su efecto sobre el reciclaje secundario, es necesario destacar que los materiales poliméricos que sufren en la actualidad el proceso de recuperación, pueden haber sido producidos incluso hace más de veinte años, complicando la cuestión del tipo de aditivos que pueden estar presentes y de sus productos de conversión después del reciclaje. Más específicamente, los retardantes de llama son una clase de aditivos utilizados en concentraciones relativamente altas (10-15%) en aplicaciones que van desde productos para la

construcción hasta componentes de automóviles, muebles, etc. Algunos retardantes de llama halogenados han sido prohibidos desde hace algunos años debido a su toxicidad, pero se encuentran todavía en muchos de los polímeros de uso cotidiano, y pueden por lo tanto reentrar en el flujo del reciclaje.

#### 2.4.2.1. Contaminación por otros polímeros.

- PVC en PET

A pesar de que en Europa el PVC ha sido sustituido casi completamente por el PET, sobre todo en envases para líquidos alimentarios, el PVC sigue siendo utilizado cada vez con más frecuencia en otros sectores. En el reciclaje de estos polímeros, los mismos PET y PVC constituyen, de forma recíproca, el principal contaminante debido a sus pesos específicos muy similares, lo que hace que no puedan ser separados mediante los procesos físicos comunes, como la flotación, exigiendo medios más sofisticados.

El PVC no es estable a la temperatura de procesamiento del PET (aproximadamente 280 °C), dando lugar a la problemática emisión de ácido clorhídrico (dehidrocloruración). Debido a esta razón, muchos compradores de PET reciclado exigen la total ausencia de PVC, ya que la presencia de cantidades mínimas, del orden de 100 ppm, pueden provocar serios problemas de coloración del PET durante la fase de secado y produce la formación de manchas negras durante la extrusión.

Existen, sin embargo, aplicaciones en las que resulta tolerable la presencia de diversos centenares de ppm de PVC.

- PEAD en PET

Otro polímero utilizado en mucha menor medida, para la producción de envases para líquidos alimentarios, especialmente para la leche, es el PEAD, pudiéndose encontrar por lo tanto con cierta frecuencia envases de PET y PEAD mezclados en los contenedores de recogida. Estos dos polímeros son incompatibles en el proceso de fusión y después de la solidificación permanecen como fases separadas, dando lugar a un material con zonas mecánicamente débiles.

- PP en PEAD

El PP se utiliza a menudo para la fabricación de tapas para envases de PEAD (especialmente para envases de champú, detergentes y lejías). Debido a que el PEAD y el PP presentan pesos específicos muy similares, son virtualmente inseparables mediante las técnicas físicas más comunes, exigiendo métodos de separación más sofisticados, como aquellos basados en técnicas espectroscópicas, con mediciones en línea especialmente en el intervalo del infrarrojo cercano. Debido a la incompatibilidad entre estos dos polímeros, la presencia de pequeñas cantidades de contaminación por PP puede ocasionar problemas durante la extrusión, debido a la formación de bloques de PP no fundidos. Además, la adición de pequeños porcentajes de PP en el PEAD resulta en una disminución de la resistencia a impactos de este último a bajas temperaturas.

- PET en PEAD

Debido a que el PET permanece sólido a las temperaturas normales de procesamiento del PEAD, el PET no fundido puede causar problemas durante la elaboración, causando la obturación de los canales de transporte de la masa fundida o de los inyectores.

- Celulosa en PEAD

Muchos envases de PEAD y PET presentan todavía etiquetas de papel que son eliminadas durante la fase de lavado del proceso de reciclaje. En cualquier caso, pueden ocasionar graves problemas (formación de cavidades y defectos superficiales) en la fase posterior de soplado de la masa fundida.

- Materiales poliméricos de multicapas

La aparición de películas multicapa para mejorar las propiedades de barrera específicas (impermeabilidad a gas y vapores) ha complicado notablemente las fases de reciclaje, debido a la presencia de poliamidas y EVOH (copolimero de etileno-vinil alcohol), incompatibles con las fases de reciclaje de PE y PP.

#### 2.4.2.2. Contaminación por contacto.

El caso típico de contaminación a través de la superficie lo constituye el empleo de materiales plásticos en el envasado, lo que constituye a grosso modo un tercio del uso total de materiales poliméricos. Los envases de plástico se contaminan a menudo de su contenido, que puede ser absorbido directamente por el material o simplemente puede constituir un residuo de difícil eliminación mediante los métodos estándar de lavado. A menudo se encuentran también contaminaciones derivadas del uso secundario de los contenedores de plástico, como por ejemplo en el almacenamiento de aceites usados.

En la Tabla 2.4, se resumen los efectos de los contaminantes no poliméricos más comunes sobre el reciclaje de los polímeros.

Una investigación sobre el efecto de los contaminantes sobre envases de PEAD usados para detergentes, lejías, lubricantes y gasolinas ha revelado que los contaminantes son generalmente absorbidos por las paredes del envase y no son totalmente eliminados mediante el lavado. Los principales contaminantes encontrados en el granulado de reciclaje son hidrocarburos (1-2%), aceites (0,7%) y cloro proveniente de la lejía (100-500 ppm). Otro tipo de contaminación proveniente de la utilización post-consumo de los contenedores de PEAD la constituyen los residuos de aceites lubricantes para motores, que confieren al producto reciclado un olor desagradable. Esta contaminación constituye un problema incluso a niveles inferiores a aquellos del límite de detección de instrumentos analíticos como la cromatografía de gases/espectrometría de masas.

*Tabla 2.4. Efectos principales de algunos contaminantes no poliméricos sobre el reciclaje.*

| <b>Contaminante</b>    | <b>Efecto sobre el reciclaje</b>  |
|------------------------|---|
| Metales                | Obstrucción de los inyectores; catálisis de la oxidación del polímero                                       |
| Papel, fibra           | Formación de cavidades y defectos superficiales   |
| Tierra                 | Baja calidad estética del producto  |
| Pigmentos y colorantes | Variaciones indeseables en el color; catálisis de la oxidación del polímero                                 |
| Agua                   | Degradación hidrolítica del PET; defectos superficiales (polietileno)                                       |
| Aceites lubricantes    | Olores indeseados   |
| Leche                  | Plastificación y reducción de las propiedades de resistencia a los impactos; olor rancio del ácido butírico |
| Herbicidas             | Gases tóxicos y peligrosos para los operarios   |
| Retardantes de llama   | Posible formación de productos de elevada toxicidad   |

En lo que se refiere al reciclaje de PEAD usado para los envases de leche, se ha demostrado la difusión del ácido butírico, uno de los principales componentes de la leche rancia, en las paredes de la botella.

Algunos compuestos clorados, especialmente los clorofenoles, presentan la capacidad de contaminar el PEAD a concentraciones del orden de partes por billón (ppb). De hecho es bien conocido en la industria láctea que la presencia de cantidades de alrededor de 5 ppb en la leche pueda ser detectada por la presencia de un sabor desagradable. Estos compuestos pueden entrar en el proceso de reciclaje a través de la utilización post-consumo de los envases para almacenar herbicidas, siendo suficiente la presencia de un solo envase contaminado para contaminar miles de envases limpios.

Recientemente se ha presentado también especial atención al reciclaje de plásticos agrícolas de PEBD contaminados con residuos de pesticidas, que presentan problemas de difícil solución, ya que incluso la incineración podría ocasionar la formación de especies de elevada toxicidad.

La contaminación del PET por sustancias extrañas es mucho menos crítica que en el caso del PEAD, habiéndose comprobado que los procesos normales de limpieza y lavado asociados a la reelaboración convencional son suficientes para eliminar los riesgos provenientes de la presencia de contaminantes. La mayor facilidad de contaminación del PEAD se debe en parte a su estructura olefínica, mientras que el PET, cuando presenta orientación biaxial, como en el caso de las botellas preparadas mediante extrusión con soplado, es altamente cristalino y generalmente impermeable a cualquier tipo de compuesto de migración. Por otro lado, la temperatura relativamente alta utilizada para la elaboración del PET lleva consigo la destrucción de los contaminantes absorbidos. Por el contrario, el reprocesado del PEAD se realiza a una temperatura considerablemente más baja y probablemente muchos compuestos tóxicos no sufren una degradación térmica completa.

#### 2.4.2.3. Contaminantes del ambiente.

- **Tierra en plásticos agrícolas**

Debido a la prohibición por ley de eliminar los plásticos agrícolas mediante la combustión directa en el campo, se ha creado la necesidad de una recogida y transporte para su eliminación o regeneración en el caso de que el producto no esté excesivamente degradado. Entre los contaminantes de los plásticos agrícolas, la tierra es el que se encuentra presente en mayor cantidad (hasta el 30-40%), pero son los residuos vegetales, que no se pueden eliminar fácilmente mediante lavados simples, los que constituyen el principal problema. Otros contaminantes son los pesticidas y las mismas fracciones fotooxidadas del PEBD del plástico agrícola.

- **Humedad en el PET**

La humedad puede inducir la hidrólisis del PET durante el reprocesado, con una rápida disminución del peso molecular y por lo tanto de la viscosidad, lo que imposibilitaría la obtención de botellas de calidad aceptable. El secado necesario de los gránulos de PET se efectúa a 160-180 °C, hasta obtener un material con un contenido de humedad inferior a 50 ppm.

#### 2.4.2.4. Contaminación de aditivos y de sus productos de conversión.

Los bifeniléteres policromados son excelentes retardantes de llama que pueden dar lugar, por descomposición a altas temperaturas, a la formación de compuestos de elevada toxicidad, como dibenzofuranos policromados (PBDF) y dibenzodioxinas policromadas (PBDD). A pesar de que su uso ha sido prohibido, en la actualidad se encuentran materiales poliméricos fabricados hace incluso 10 ó 20 años que todavía los incluyen, entrando en el proceso de reciclaje una vez finalizado su ciclo de vida útil. Los retardantes de llama pueden incluso modificar el tipo de productos que se forman durante la incineración de los polímeros, interfiriendo por lo tanto en el reciclaje cuaternario (Tabla 2.2). Como ejemplo se puede citar el caso de los poliuretanos: en presencia de retardantes de llama fosfónicos la combustión conlleva la formación de anilina, un compuesto parcialmente tóxico.

Otro ejemplo de formación de productos de conversión de los aditivos que puede influir negativamente en el reciclaje es el de los fotoestabilizantes basados en complejos metálicos. Los plásticos de uso agrícola de PEBD contienen a menudo complejos de níquel, estables a la temperatura normal de procesado de las poliolefinas (200-250 °C), pero que se descomponen rápidamente a temperaturas más elevadas, como aquellas aplicadas a la elaboración del PET (>280 °C). Por lo tanto, en el reciclaje de plásticos mixtos se pueden generar iones níquel que al funcionar como catalizadores de la oxidación del polímero, conllevan a manufacturas relativamente poco estables.

Merecen una mención especial el caso de algunos de los pigmentos utilizados en las manufacturas de PE. Se trata de diversos pigmentos basados en óxidos e hidróxidos de hierro, que a las temperaturas de reprocesado funcionan como pro-oxidantes, o de pigmentos verdes constituidos de óxido de cromo, que pueden catalizar la termo-oxidación del PEAD. En general, el PE virgen está adecuadamente estabilizado contra estos efectos catalíticos, pero durante el reprocesado, los antioxidantes son consumidos o destruidos, permitiendo la libre acción catalítica de los pigmentos.

## **2.5. Legislación.**

### **2.5.1. Legislación española.**

Dentro del Plan Nacional de Residuos Urbanos (BOE del 2 de febrero de 2000), el punto 6.1 dedicado a los objetivos referentes a los residuos sólidos urbanos, donde se engloba gran parte de los desechos plásticos que son los que interesan en este trabajo, sobre todo los puntos dedicados a las bolsas de plástico.

Dentro de los objetivos de prevención, se pueden citar:

- *Estabilización del ratio de generación de RU per cápita, a partir del año 2008; disminución de ese ratio en un 10%, a partir del año 2010 y de un 20% a partir del año 2015.*



- *Disminución en un 10%, en peso, de la generación de residuos de envases comerciales e industriales a partir del año 2010.*
- *Disminución en un 5%, en peso, de la generación de residuos de envases domésticos a partir del año 2010.*
- *Generalización de la obligación de elaborar planes empresariales de prevención a todas las empresas envasadoras.*
- *Reducción de un 50%, en peso, del consumo de bolsas comerciales de distribución, de un solo uso, a partir del año 2010.*
- *Reducción del uso de bolsas comerciales de distribución fabricadas con materiales no biodegradables. Como objetivo último se establece la sustitución de al menos un 70% de bolsas no biodegradables por biodegradables dentro del plazo de ejecución de este Plan, mediante instrumentos de carácter económico, técnico y medidas de concienciación ciudadana.*
- *Disminución en un 60%, en peso, de vertido de materia orgánica biodegradable a partir del año 2009, y de un 70%, en peso a partir del año 2015. Implantación de la recogida selectiva de la fracción orgánica de los RU en las poblaciones de más de 100.000 habitantes a partir del año 2009. Recogida selectiva y compostaje de los residuos verdes, tanto los de origen público como privado, a partir del año 2009.*
- *Reducción en un 50% de los residuos de papel/cartón originados en la propaganda comercial no solicitada, distribuida mediante buzoneo, a partir del año 2012.*

El Gobierno quiere que las bolsas de plástico de un solo uso desaparezcan en 2018. Para ello, el Ministerio de Medio Ambiente ha elaborado un duro calendario de eliminación que incluye la prohibición de distribuir estas bolsas en 2018, con la excepción de las que se usan para guardar pescado o carne.

Además, el Ministerio recurrirá a medidas insólitas para concienciar a los ciudadanos de los daños producidos al entorno por las bolsas de un solo uso, cuya fabricación depende del petróleo. A partir del 1 de enero de 2015, los supermercados y el resto de superficies que distribuyan estas bolsas tendrán que incluir en ellas "un mensaje alusivo a los efectos que provocan en el medio ambiente". El Ministerio fijará el contenido de estos mensajes. Como en las cajetillas de tabaco, las fotografías de pulmones cancerosos podrán ser sustituidas por islas de bolsas de plástico en el mar o lemas contundentes como "las bolsas matan mamíferos marinos".

El calendario de eliminación de las bolsas de plástico no biodegradables figura en el borrador del anteproyecto de ley de residuos y suelos contaminados, que transpone una directiva europea y en la actualidad se encuentra en trámite de información pública. El Ministerio se ha encontrado con "una fuerte oposición" de los fabricantes de plástico, pero está empeñado en sacarlo adelante. Su plan es sustituir el 60% de las bolsas en 2013 y el 80% en 2016.

Según sus cifras, en España se producen cada año unos 13.500 millones de bolsas de plástico, por lo que cada ciudadano consume una media de 300 anualmente. Este despilfarro implica la generación de casi 100.000 toneladas de residuos al año. La patronal de fabricantes de plástico, ANAIP, insiste en que las bolsas de polietileno son 100% reciclables y propone nuevas versiones de estas bolsas, reutilizables.

## **2.5.2. Legislación europea.**

### **2.5.2.1. Métodos para medir la biodegradación.**

Existen normas internacionales que regulan y miden la velocidad de los procesos de degradación y de biodegradación tanto en Estados Unidos como en Europa. Las más conocidas son:

- Estados Unidos:

ASTM D6400-99 “Especificación Standard para los plásticos compostables” que es una norma que establece los requisitos y la norma ASTM D5338-98 “Método de ensayo standard para la determinación de la degradación aeróbica de los materiales plásticos en condiciones controladas de compostaje” que es una norma de procedimiento para medir la degradación aeróbica.

- Europa:

EN 13432 “Requisitos de los envases y embalajes valorizables mediante compostaje y biodegradación” y la norma EN 14855 “Determinación de la biodegradabilidad aeróbica final y desintegración de materiales plásticos en condiciones de compostaje controladas” que es la norma que describe el procedimiento del análisis.

El objetivo de estas normas es especificar los plásticos y los productos fabricados con plásticos que son designados como compostables en instalaciones municipales ó industriales de compostaje aeróbico; así como los requerimientos para que productos para envasado puedan llevar la inscripción ó etiqueta “Compostable en instalaciones industriales ó municipales”. Además las propiedades de estas especificaciones son las requeridas para determinar si los productos fabricados con los plásticos se compostan adecuadamente incluyendo la biodegradación a una velocidad compatible con materiales que normalmente se someten al proceso de compostaje (por ejemplo restos de comestibles). Así mismo las propiedades requeridas en las normas son las necesarias para determinar que el proceso de degradación de estos materiales no disminuya la calidad y el valor del compost resultante.

A continuación se hace un resumen del método para medir la biodegradabilidad de los materiales plásticos que está basada en una síntesis de las normas internacionales Europea y de USA (EN 13432 y ASTM D6400 y D 5338-98).

Los métodos de ensayo determinan la biodegradabilidad total, el grado de desintegración y la eventual ecotoxicidad del material degradado. Se realiza bajo condiciones de simulación de un proceso de compostaje aeróbico intensivo. El inóculo utilizado consiste en un derivado maduro de compost estabilizado de ser posible derivado del compostaje de la fracción orgánica de la basura sólida municipal. El material de ensayo se mezcla con el inóculo en una proporción entre 5 – 10 % y se introduce en un recipiente estático donde se composta intensivamente bajo condiciones de oxígeno, temperatura y humedad óptimas durante un período de ensayo de no más de 6 meses. Este método está diseñado para simular las condiciones de compostaje aeróbico para abono de la fracción orgánica de las basuras sólidas mixtas municipales.

Durante la biodegradación aeróbica del material de ensayo, el dióxido de carbono, el agua, las sales minerales, y los nuevos constituyentes celulares microbianos (biomasa) son los productos finales de la biodegradación. El dióxido de carbono generado y el oxígeno consumido se miden continuamente a intervalos regulares en recipientes de ensayo y de blanco para determinar la producción acumulada de dióxido de carbono. El porcentaje de biodegradación se mide mediante la relación entre el dióxido de carbono generado a partir del material de ensayo y la cantidad teórica máxima de dióxido de carbono que puede producirse a partir del material de ensayo. Así por ejemplo un 75% de biodegradación significa que un 75% de los átomos de carbono (C) presentes en el envase se convirtieron a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). El método también determina la velocidad del proceso de conversión, es decir, en cuánto tiempo se logra el porcentaje especificado de biodegradación. La incubación debe realizarse a una temperatura constante de aproximadamente 58 °C.

La segunda etapa del método, que es muy importante, es la medición de la desintegración es decir la descomposición física del material plástico en muchos fragmentos pequeños. Esto es fundamental para que el envase pueda ser recuperado orgánicamente, que se desintegre en el procedimiento biológico sin que se observen efectos negativos en el proceso.

Por último, se deben determinar los efectos ecotóxicos que eventualmente pudiera tener el plástico biodegradable en el desarrollo de las especies vegetales. O sea los materiales biodegradables no deben afectar negativamente la capacidad del compost de germinación y crecimiento de las plantas cuando se comparan con compost de control ó municipales. Además los materiales poliméricos no deben introducir niveles inaceptables de metales pesados y/o potencialmente tóxicos para el medio ambiente. Este ensayo se lleva a cabo con dos especies de plantas superiores que se cultivan en un compost de referencia y se comparan con las cultivadas en el compost obtenido de la biodegradación del material plástico. Se compara el número de plantas que crecen ó sea el número de germinaciones así como la velocidad de germinación y la biomasa producida en ambos sustratos. No existen efectos negativos cuando ambos ensayos dan resultados similares.

Estas condiciones descritas son importantes cuando se trata de residuos plásticos biodegradables que son manejados por el sistema de gestión municipal ya que si estas condiciones no se cumplen de forma simultánea no se produce el proceso de biodegradación ni el de desintegración del envase. Es decir que si no hay un sistema de compostaje municipal para el tratamiento de la basura orgánica (restos de alimentos) no

tiene sentido usar bolsas biodegradables ya que éstas no se van a degradar en tiempo y forma adecuada.

Existen otros métodos para medir la degradación de los materiales plásticos en forma abiótica, es decir, sin la intervención de microorganismos que se basan en la propiedad de los plásticos de degradarse por acción de la radiación ultravioleta y del calor. Una síntesis de las normas es la siguiente:

- Oxidación térmica:

Las normas ASTM D4102 y D4871 evalúan la degradación térmica. Básicamente se coloca el material plástico en una estufa a temperatura constante, entre 60 y 100 °C dependiendo del tipo de polímero, con circulación de aire y se evalúa a intervalos constantes sus propiedades mecánicas (elongación, tensión de rotura, etc.), peso molecular, tiempo de fragilización y visualmente. A este ensayo también se denomina “envejecimiento térmico”. El material plástico sufre un proceso de degradación con pérdida de las propiedades y desintegración en un período variable de semanas a meses.

- Fotodegradación:

Se lleva a cabo mediante las normas ASTM D5208, D53 y D3826. Una de las más usadas es la primera D 5208-01 denominada “Practica Estándar para la Exposición a la Luz Fluorescente Ultravioleta de Plásticos Fotodegradables”. Se trata de ensayos acelerados de degradación por rayos ultravioletas mediante lámparas especiales que emiten radiación ultravioleta reduciendo mucho el tiempo respecto a la exposición a la radiación natural del sol. Básicamente los métodos consisten en exponer los envases plásticos a la radiación de las lámparas en algunos casos combinando con la acción de lluvia con intervalos determinados. La degradación de los materiales plásticos bajo estas condiciones se produce en períodos desde los 15 a 60 días, o más, algunos ensayos se demoran hasta 6 meses. El proceso de degradación se monitoriza mediante la medida a intervalos constantes de las propiedades mecánicas, medición del índice de carbonilo e inspección visual, entre otros.

### 3. Polímeros biodegradables.

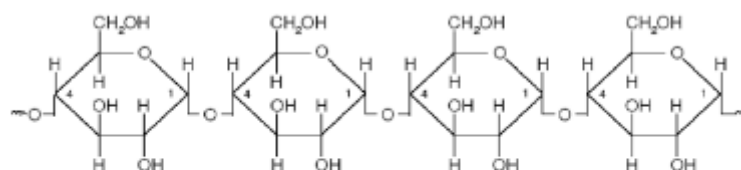
Actualmente, existen diversas formas de obtener biopolímeros entre las que se incluyen: la extracción de polímeros de biomasa, su síntesis a partir de la fermentación bacteriana de azúcares y la modificación metabólica de plantas, mediante expresión en ellas de genes bacterianos. Los polímeros biodegradables se pueden clasificar en: polímeros extraídos directamente de la biomasa, polisacáridos como almidón y celulosa; polímeros producidos por síntesis química y polímeros producidos por microorganismos: bacterias productoras naturalmente o modificadas genéticamente. Esta última clase de polímeros, debido a su origen de fuentes renovables y al ser biodegradables, se denominan “polímeros doblemente verdes”.

#### 3.1. Polisacáridos.

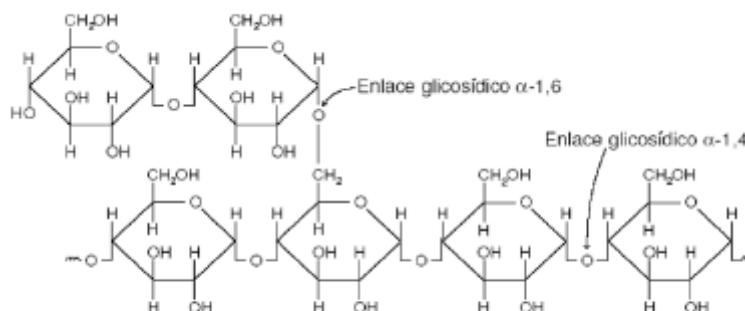
##### 3.1.1. Almidón.

El almidón es un polímero natural cuyos gránulos consisten en estructuras macromoleculares ordenadas en capas y cuyas características en cuanto a composición, cantidad y forma varían de acuerdo con el tipo de fuente de la que provenga.

Los gránulos de almidón están compuestos por capas internas de amilosa (Figura 3.1) y capas externas de amilopectina (Figura 3.2), cuya proporción es variable dependiendo de la fuente del almidón. Su composición química es la de un polisacárido formado únicamente por unidades glucosídicas, es decir, es una macromolécula formada por gran cantidad de moléculas de glucosa que se repiten.



*Figura 3.1. Estructura de la molécula de amilosa.*



*Figura 3.2. Estructura de la molécula de amilopectina.*

Una de las principales propiedades del almidón nativo es su semicristalinidad, donde la amilopectina es el componente dominante de la cristalinidad en la mayoría de los almidones. La porción cristalina está compuesta por estructuras de doble hélice formadas por puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo en las cadenas lineales de la molécula de amilopectina y por cadenas externas de amilopectina unidas con porciones de amilosa.

Para hacer posible la fabricación de un polímero a partir de almidón, es necesario aportar diferentes reactivos a la mezcla y garantizar ciertas condiciones que permitan su obtención. Los polímeros biodegradables requieren componentes que aporten características de humectación, plasticidad, lubricación, extensión y resistencia, entre otros.

En general, el agua se recomienda como el mejor plastificante, aunque no debe encontrarse en proporciones muy altas con relación al almidón, debido a que para extraerla de la mezcla, una vez ésta se encuentre lista, es necesario elevar la temperatura a la de ebullición del agua, lo que puede degradar la estructura del almidón. Al igual que el agua, la glicerina es un plastificante y además brinda humectación al polímero. El alcohol polivinílico (PVA) es recomendado también como plastificante.

En cuanto a los lubricantes, se recomiendan los aceites naturales como el de linaza o el de soja, los cuales otorgan manejabilidad a la mezcla y evitan que se adhiera a los moldes de los equipos donde se trabaje. Desmoldantes como el estearato de magnesio se recomiendan a la hora de procesar el material en los equipos para que no se adhiera a las paredes.

Ciertas sales inorgánicas como el cloruro de sodio (NaCl) mejoran propiedades al polímero como la transparencia, el módulo de Young y la resistencia al esfuerzo cortante. Ácidos inorgánicos como el bórico o el metabórico otorgan también estas propiedades descritas.

El proceso de tratamiento, así como los porcentajes de los compuestos anteriormente nombrados varían dependiendo del origen del almidón: patata, el maíz, el trigo, la mandioca, el arroz y la judía. Teniéndose que desarrollar casi un tratamiento exclusivo para cada uno de ellos.

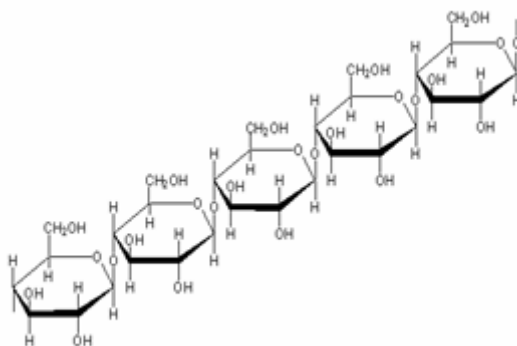
#### Aplicaciones:

- Catering
- Embalaje alimentarios
- Juguetes
- Accesorios veterinarios
- Cápsulas farmacéuticas
- Filmes para estufas
- Artículos funerarios

### 3.1.2. Celulosa.

La celulosa o "fibra" es el elemento constitutivo de la madera. Desde el punto de vista químico, la celulosa es un polímero natural formado por unidades de glucosa. Es un polisacárido estructural derivado de la  $\beta$ -glucosa de fórmula  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Las fibras se encuentran en la madera unidas entre sí por un compuesto químico complejo llamado "lignina" que le da la rigidez.

La Figura 3.3, representa esquemáticamente la estructura de la celulosa que se forma a través de la unión de monómeros de  $\beta$ -glucosa a través de enlaces  $\beta$ -1,4-glicosídicos. En términos generales, la celulosa es insoluble y altamente cristalina caracterizada por regiones cristalinas en gran parte de su estructura, entrecortadas por zonas amorfas.



*Figura 3.3. Estructura química de la celulosa.*

Reacciones químicas como la eterificación y esterificación conducen a la liberación de los grupos hidroxilo para mejorar su comportamiento termoplástico.

Industrialmente, la celulosa se extrae de la madera de árboles como el pino, el eucalipto, el abeto o de plantas herbáceas con gran cantidad de celulosa en el tallo, como la caña de azúcar, diversas gramíneas y juncos. El algodón puro está formado por un 99,8% de celulosa. Otras fibras textiles, como el yute, el cáñamo y el lino también poseen gran proporción de ese polisacárido. En el mercado mundial se distinguen básicamente dos tipos de celulosa según la materia prima que le dio origen: la celulosa de fibra larga y la celulosa de fibra corta, según provengan de maderas de coníferas o de latifoliadas, respectivamente. Esta característica torna, por ejemplo, el papel resultante más absorbente o más resistente, respectivamente.

El proceso más extendido para la obtención de celulosa es el método Kraft. En este proceso, se separan las fibras de la lignina que las une a través de un ataque químico de la madera, previamente convertida en astillas. El proceso kraft permite obtener una pulpa de altas características de resistencia, ya que la separación de las fibras se produce sin mayor daño de ellas. Por otra parte, mediante procesos auxiliares y complementarios se pueden recuperar los productos químicos que intervienen en la producción de la pulpa y volver a usarse en un ciclo siguiente. Cabe destacar, que las plantas productoras de celulosa constituyen un elemento esencial para el desarrollo del sector forestal,

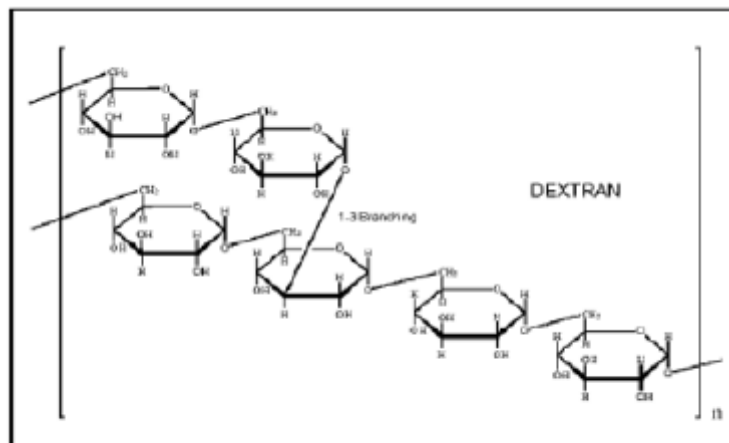
porque están concebidas para procesar residuos industriales, tales como las astillas provenientes de aserraderos y trozos de árboles que no tienen una aplicación industrial alternativa.

Aplicaciones:

- Membranas para ósmosis
- Textiles
- Aplicaciones hortícolas
- Filmes de celofán
- Vasos
- Embalaje
- Productos de higiene (cepillos de dientes, escobillas para baño)
- Productos de limpieza
- Sistemas de filtraje
- Preparación de alimentos
- Alimentación animal
- Revestimientos de madera

### 3.1.3. Dextrano.

El dextrano es un polisacárido de alto peso molecular, compuesto de unidades de D-glucosa unidas mediante enlaces glucosídicos  $\alpha$ -(1-6) (Figura 3.4); son estructuralmente diversos y se caracterizan de acuerdo con el porcentaje, naturaleza y distribución de sus enlaces. El dextrano se produce generalmente en cultivos de bacterias lácticas como *Streptococcus*, *Acetobacter* o *Leuconostoc*, en medios que contienen sacarosa; las células en crecimiento secretan una enzima inducible llamada dextranasa que convierte el exceso de sacarosa hidrolizándola en dextrano y liberando fructosa al medio. Fue aislado por primera vez en 1906 por Scheiber, y su principal aplicación radicó en el área farmacéutica como expansor del volumen del plasma sanguíneo y promotor del flujo de sangre. El dextrano puede ser hidrolizado a azúcares simples como glucosa e isomaltosa por enzimas dextranasas producidas por microorganismos del género *Penicillium* y *Verticillium*.



*Figura 3.4. Estructura química de la molécula de dextrano.*



Durante la generación de dextrano se obtiene a su vez fructosa; ésta representa una fuente de energía aprovechable. Como edulcorante la fructosa es un monosacárido de fácil absorción y rápida asimilación que proporciona una dosis balanceada de calorías en bebidas y alimentos. En la industria de la confitería posee propiedades humectantes y anticristalizantes, manteniendo la humedad y retardando el resecamiento del producto final. La fructosa también tiene un gran potencial como material intermedio en la manufactura de 5-hidroximetil furfural (HMF) por inducción ácida; el HMF se ha usado en la producción de resinas fenólicas especiales y de una serie de polímeros furánicos.

La síntesis de dextrano se realiza por fermentación bacteriana o enzimática. El microorganismo empleado es *Leuconostoc mesenteroides* de las cepas NRRL B-512F, 512 y B1299; sólo con la cepa B-512F se produce dextrano a escala industrial, a partir de sacarosa comercial. El sustrato más comúnmente empleado es la sacarosa en concentraciones aproximadas de 5%; y en fermentación enzimática puede ser hasta más o menos 20% y se obtiene una concentración de dextrano de 20 g/L.

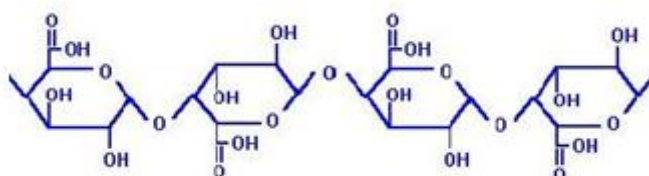
Los dextranos son neutros, solubles en agua, fácilmente filtrables, biocompatibles y biodegradables.

Aplicaciones:

- Aplicaciones biomédicas (agentes de contraste para imagiología médica, síntesis de hidrogeles)
- Industria farmacéutica (en colirios, anticoagulantes, complejos con hierro)
- Industria fotográfica (emulsiones de plata)
- Uso veterinario
- Industrias alimentarias

### 3.1.4. Pectina.

La pectina es un polisacárido ramificado (Figura 3.5) constituido principalmente por polímeros de ácido galacturónico, ramnosa, arabinosa y galactosa. La cadena principal forma enlaces (1-4). Los enlaces de diferentes compuestos a la cadena principal son responsables del comportamiento gelificante de la pectina. Su nombre deriva del griego pectos, que significa compacto, espeso o coagulado.



*Figura 3.5. Estructura química de una molécula de pectina*

Constituyente de la pared celular de las plantas, es una sustancia muy absorbente, parecida al carbón activo y se encuentra especialmente en frutas ácidas. Es usada desde hace mucho tiempo para la gelificación de los dulces de fruta. Comercialmente existen

dos tipos de pectinas: las altamente metiladas (HMP), que poseen un grado de esterificación superior al 50% y las poco metiladas (LMP) que presentan un grado de esterificación inferior al 50%.

La producción de pectinas se asienta esencialmente en las siguientes etapas: obtención de cáscaras de cítricos, residuos de manzana o remolacha (materias primas); extracción (hidrólisis de la protopectina por cocido en medio ácido); purificación (prensado, filtración sobre presión y concentración); coagulación (precipitación en alcohol y purificación del coágulo por lavados sucesivos). Al final de estas etapas se obtienen las pectinas que posteriormente son secadas y molidas constituyendo así el producto acabado.

Aplicaciones:

- Industria alimentaria (agente espesante, gelificante y emulsionante)
- Industria farmacéutica (suplementos nutricionales)
- Uso veterinario (suspensiones para tratamiento de las diarreas bacterianas en animales)
- Cosméticos
- Adhesivos

### **3.1.5. Quitina y quitosina.**

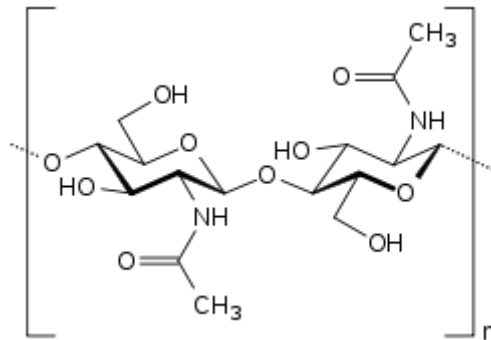
La quitina es uno de los componentes principales de las paredes celulares de los hongos, del resistente exoesqueleto de los artrópodos (arácnidos, crustáceos, insectos) y algunos otros animales (quetas de anélidos, perisarco de cnidarios). La primera persona que consiguió describir correctamente su estructura química fue Albert Hofmann.

La quitina es un polisacárido compuesto de unidades de N-acetilglucosamina (exactamente, N-acetil-D-glucos-2-amina) (Figura 3.6). Éstas están unidas entre sí con enlaces  $\beta$ -1,4, de la misma forma que las unidades de glucosa componen la celulosa. Así, puede pensarse en la quitina como en celulosa con el grupo hidroxilo de cada monómero reemplazado por un grupo de acetilamina. Esto permite un incremento de los enlaces de hidrógeno con los polímeros adyacentes, dándole al material una mayor resistencia.

Es el segundo polímero natural más abundante después de la celulosa. Es usada como agente floculante para tratamiento de agua, como agente para curar heridas, como espesante y estabilizador en alimentos y medicamentos, como resina intercambiadora de iones. Es altamente insoluble en agua y en disolventes orgánicos debido a los enlaces de hidrógeno que presenta la molécula. La quitina se vuelve soluble en ácidos inorgánicos diluidos cuando pierde el acetilo del grupo acetilamino, convirtiéndose en quitosina.

La quitina se sintetiza en el organismo a partir de glucosa con la ayuda de algunas enzimas entre ellas la quitina sintetasa. La hidrólisis enzimática de la quitina a acetilglucosamina se realiza por un sistema consistente de dos hidrolasas: quitinasa y

quitobiasa. Las quitinasas son enzimas ampliamente distribuidas y son sintetizadas por bacterias, hongos y glándulas digestivas de los animales cuya dieta incluye quitina.



*Figura 3.6. Quitobiasa: Monómero de la quitina*

La  $\alpha$ -quitina se obtiene comercialmente del exoesqueleto de cangrejos y camarones. El exoesqueleto tiene como componentes principales quitina, carbonato de calcio y proteínas. También contiene pigmentos y grasa en pequeñas cantidades. La quitina es muy estable a los ácidos y álcalis y no es soluble en disolventes ordinarios. Por lo tanto, se puede aislar como un producto que permanece después de la descomposición con ácido y álcali de las otras sustancias presentes en el exoesqueleto. El exoesqueleto primero se limpia y trata con ácido para eliminar el carbonato de calcio. Para la desmineralización generalmente se utiliza HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH o HCOOH, pero el HCl es el preferido y se usa en concentraciones entre 0.3 y 2 M durante 1-48 h a temperaturas que varían de 0 a 100 °C. El HCl durante el proceso también disminuye el peso molecular de la quitina. El exoesqueleto descalcificado se corta en pequeños pedazos o se pulveriza y se desproteíniza con tratamientos alcalinos. La solución alcalina penetra en los intersticios de la matriz del caparazón para romper el enlace entre las proteínas y la quitina. Típicamente se trata con soluciones acuosas de NaOH 1-2 M durante 1-72 h a temperaturas que varían de 65 a 100 °C. La quitina se obtiene como un polvo blanquecino. El tratamiento alcalino, además, produce desacetilación en la molécula de quitina. También se pueden utilizar métodos complementarios al tratamiento ácido-base. Por ejemplo, la degradación enzimática de las proteínas con proteasas en condiciones suaves. Sin embargo, después del tratamiento permanece proteína residual entre 1 y 7% y el tiempo de reacción es más largo comparado con el método químico.

Aplicaciones:

#### *Agricultura*

- Revestimiento de semillas
- Revestimientos protectores de frutos y vegetales
- Liberación controlada de productos en el suelo (fertilizantes, nutrientes)
- Purificación de agua

### *Alimentación*

- Estabilizantes alimentarios
- Aditivos para alimentación animal
- Aditivos anti colesterol
- Conservantes

### *Cosmética*

- Tratamiento del acné
- Reducción de la electricidad estática del cabello
- Tratamiento anti caspa

### *Salud*

- Regeneración de heridas
- Suturas quirúrgicas
- Oftalmología (lentillas de contacto)
- Ortopedia
- Productos farmacéuticos
- Regeneración de la estructura ósea

#### **3.1.6. Lignina.**

La lignina es un grupo de compuestos químicos usados en las paredes celulares de las plantas para crear madera. La lignina está formada por la extracción irreversible del agua de los azúcares, creando compuestos aromáticos. Los polímeros de lignina son estructuras transconectadas con un peso molecular de 10.000 uma.

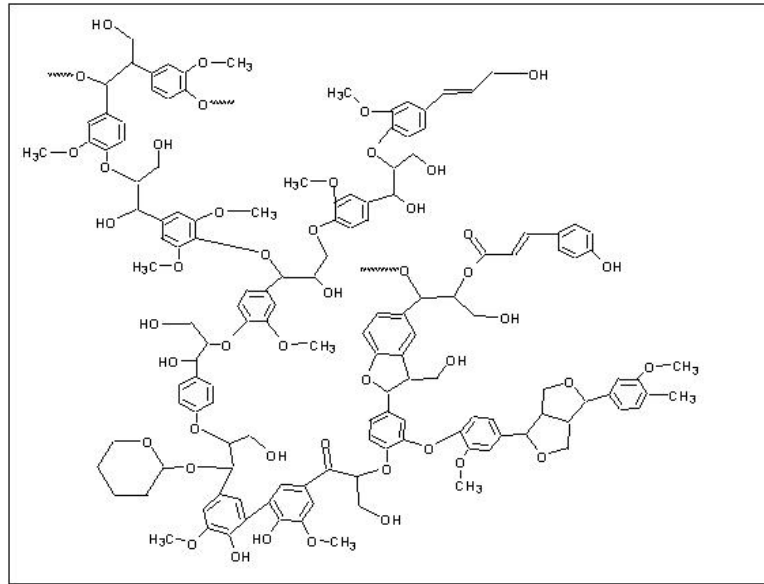
Se caracteriza por ser un complejo aromático (no carbohidratos) del que existen muchos polímeros estructurales (ligninas). Resulta conveniente utilizar el término lignina en un sentido colectivo para señalar la fracción lignina de la fibra. Después de los polisacáridos, la lignina es el polímero orgánico más abundante en el mundo vegetal. Es importante destacar que es la única fibra no polisacárido que se conoce.

La molécula de lignina es una molécula, con un elevado peso molecular, que resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico). El acoplamiento aleatorizado de estos radicales da origen a una estructura tridimensional, polímero amorfo, característico de la lignina.

La lignina es el polímero natural más complejo en relación a su estructura y heterogenicidad. Por esta razón no es posible describir una estructura definida de la lignina; sin embargo, se han propuesto numerosos modelos que representan una “aproximación” de dicha estructura (ver Figura 3.7).

Sólo existen dos tipos de lignina comercialmente disponibles: las ligninas sulfonadas y las ligninas kraft. La capacidad de elaboración de productos de lignina en el mundo oriental es aproximadamente de 1,4 millones toneladas/año. Sólo una compañía produce

ligninas kraft; las restantes producen ligninas sulfonadas. Los productos de lignina han empezado a tener una importancia creciente en distintas aplicaciones industriales.



*Figura 3.7. Estructura general de la lignina.*

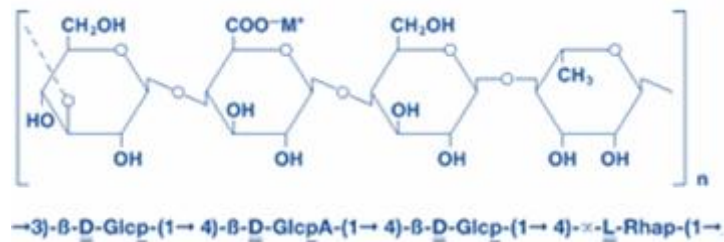
La lignina se obtiene de la madera, la cual representa entre un 16% hasta un 33% del peso según el tipo de madera. La lignina es un complejo polímero aromático asociado a los polisacáridos de la pared celular vegetal, su estructura estereo irregular amorfa hacen de ella una molécula muy particular y difícil de degradar.

Aplicaciones:

- Componentes electrónicos
- Accesorios de jardín
- Carcasas de televisores
- Mobiliario
- Accesorios domésticos
- Paneles de instrumentos, techos de coches y bancos de autobuses

### **3.1.7. Gelano.**

El gelano es un exopolisacárido (EPS) complejo cuya estructura molecular está basada en unidades repetidas de  $\beta$ -1,3-D-glucosa,  $\beta$ -1,4-D-ácido glucurónico e  $\alpha$ -1,4-L-raminosa (en una razón de 2:1:1) y dos grupos acetil, acetato y glicerato ligados al residuo de glucosa adyacente al ácido glucurónico (Figura 3.8). Este polisacárido es sintetizado por la bacteria *Sphingomonas paucimobilis* (antes denominada por *Pseudomonas elodea*), gram-negativa, aerobia y de pigmentación amarilla, siendo la producción de gelano directamente proporcional al crecimiento presentado por este microorganismo.

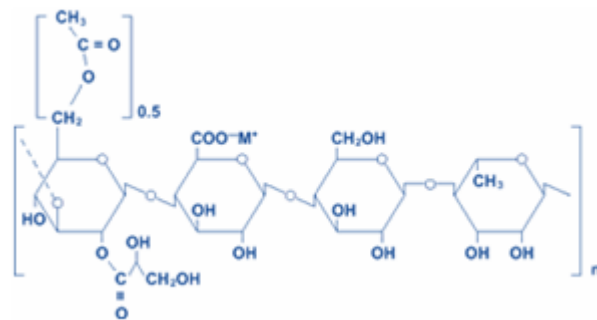


*Figura 3.8. Forma estructural nativa de la molécula de gelano.*

El gelano se comercializa de dos formas: la forma nativa y la forma desacetilada, donde los grupos acetil son completamente eliminados. La presencia del grupo acetil tiene una gran influencia en las características del gel: en cuanto a la forma nativa origina geles suaves, elásticos e sin brillo, la forma desacetilada genera geles firmes, duros, no elásticos y con alto brillo. La utilización conjunta de las dos formas de gelano, nativa y desacetilada, variando las proporciones, posibilita una larga variedad de texturas.

Sus propiedades más conocidas son la acción espesante, estabilizante, emulsionante y gelificante, excelente maleabilidad y estabilidad, procesamiento flexible y tolerante, posibilidad de largas partes de textura y alta eficiencia.

El método de extracción es un adición de un surfactante (iónico o no) sin agitación en la solución con la consecuente separación de las fases, recuperándose el polisacárido prácticamente puro en el sobrenadante. Otra forma de precipitar el polímero disuelto en la solución es el empleo de disolventes no acuosos como el metanol, dioxano o tetrahidrofurano. La etapa posterior a la separación del producto es el secado, que tiene una duración de una hora, a 55°C.



*Figura 3.9. Molécula de gelano después de la desacetilación.*

#### Aplicaciones:

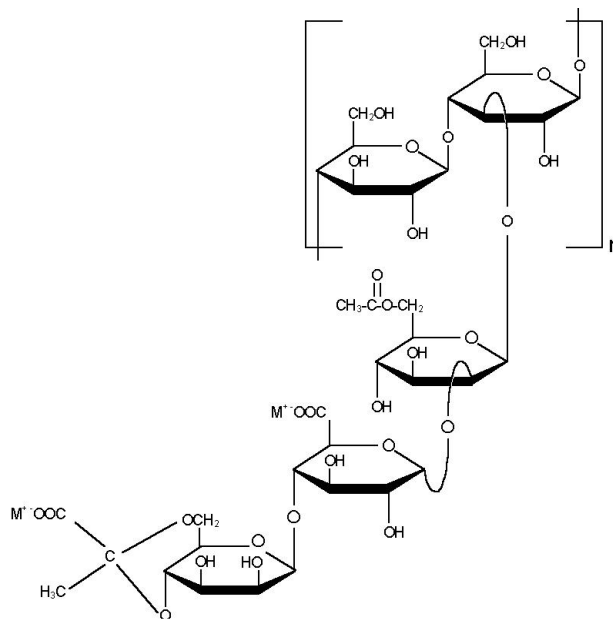
- Industria alimentaria (retención de humedad y estabilidad al calor de gelificados; capacidad de dilatación en alimentos congelados; estabilidad y resistencia en jaleas, gelatinas, dulces de frutas, yogures y zumos de fruta).

- Aplicaciones potenciales de esos geles en la higiene personal y en la industria farmacéutica.
- Aplicaciones biomédicas.

### 3.1.8. Xantano o goma xantana.

El xantano ( $C_{35}H_{49}O_{29}$ ) es un exopolisacárido obtenido naturalmente por la fermentación de la bacteria *Xanthomonas campestris*, y recibió la autorización para uso alimentario por el “Food and Drug Administration” – FDA en 1969. El xantano fue descubierto a finales de los años cincuenta por científicos americanos siendo el primer biopolímero producido industrialmente. Debido a sus propiedades reológicas es utilizado mayoritariamente como agente de control en sistemas acuosos y estabilizador para emulsiones y suspensiones.

El xantano es un heptasacárido de elevado peso molecular (2 a  $12 \times 10^6$  Da), constituido por residuos de glucosa ( $\beta$ -1,3), manosa ( $\beta$ -1,4) y ácido glucurónico ( $\beta$ -1,2) en relación de 2:2:1 y proporciones variables de residuos acetyl y piruvato (Figura 3.10). La composición del xantano varía de acuerdo a la estirpe de *X. campestris*, al medio de cultivo así como con el biorreactor utilizado para el procesamiento.



*Figura 3.10. Estructura del xantano.*

El xantano es soluble en agua, produce altas viscosidades a bajas concentraciones y presenta excelente estabilidad al calor y variaciones de valor de pH. La viscosidad permanece inalterada variando la temperatura de 0 a 100 °C y en valores de pH entre 1 a 13.

El proceso típico de producción de xantano es discontinuo. Comienza con la conservación y el cultivo de la cepa de *X. campestris*. La cepa seleccionada se conserva a largo plazo con métodos como liofilización y congelación a fin de mantener sus

propiedades. Del cultivo conservado se toma una pequeña cantidad y se hace crecer en medios sólidos o líquidos. Se cultiva en placas de petri, erlenmeyers y fermentadores pequeños hasta obtener el inóculo. El inóculo ingresa al biorreactor junto al medio de producción previamente esterilizado.

El medio de producción contiene como fuente de carbono sacarosa, glucosa o jarabe de maíz en concentraciones de 20-40 g/l. También contiene fuentes complejas o inorgánicas de nitrógeno y otros nutrientes en menor cantidad.

La fermentación se lleva a cabo en condiciones aerobias, controlándose la temperatura, pH, oxígeno disuelto, formación de espuma y agitación. Al final de la fermentación se separan las células por centrifugación o filtración. El xantano formado se separa típicamente por precipitación con agentes como isopropanol, etanol o acetona, agregado de sales y ajuste de pH. De acuerdo a regulaciones de la FDA, para usos alimenticios se debe utilizar isopropanol. El agente precipitante se recupera por destilación. El producto precipitado se lava, se seca, muele y envasa. A veces se somete a tratamientos enzimáticos intermedios para modificar sus propiedades.

Aplicaciones:

- Industria alimentaria (agente suspensivo, espesante, emulsionante y estabilizante)
- Industria petrolífera (recuperación secundaria y terciaria del petróleo)
- Industria farmacéutica (aditivo)
- Industria cosmética
- Agricultura (mejorar la capacidad de fluidez en las formulaciones de fungicidas, herbicidas e insecticidas)
- Materiales de construcción, cerámicas y tintas

### **3.1.9. Pululano.**

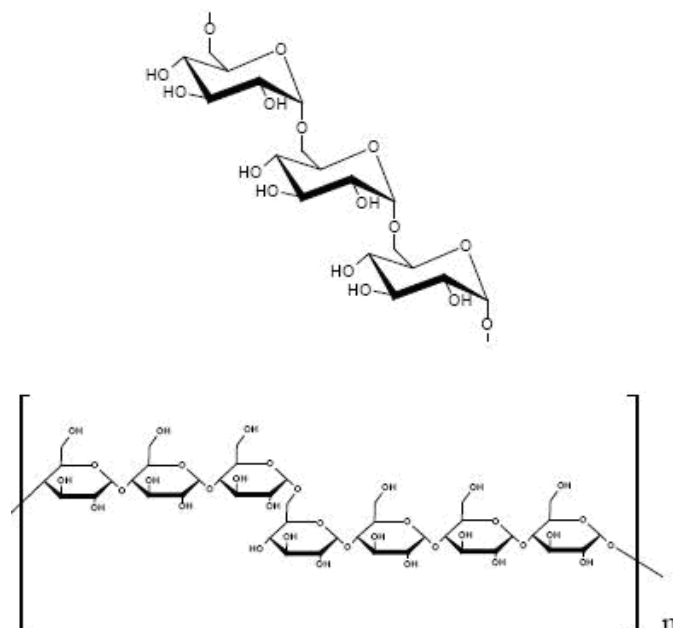
El pululano es un exopolisacárido excretado por diversos hongos presentes en la naturaleza, no tóxicos y no patogénicos, particularmente por el hongo *Aureobasidium pullulan*. Es un  $\alpha$ -D-glucano constituido por unidades repetidas de maltotriosas a través de enlaces  $\alpha$ -1,6- glicosídicos formando una estructura de tipo escalón (Figura 3.11).

El pululano no posee olor, ni sabor y no es tóxico. Su peso molecular varía entre 0.8 a  $2 \times 10^6$  Da dependiendo de las condiciones de cultivo. Es soluble en agua y generalmente insoluble en disolventes. Su solubilidad y propiedades térmicas pueden ser modificadas químicamente, originando disoluciones acuosas estables, viscosas y sin formación de geles.

El pululano de grado alimenticio tiene la designación de PF-20 y el de grado médico PI-20. El film de pululano es térmicamente estable, anti-estático y elástico. Tiene propiedades adhesivas y en condiciones de humedad y calor es directamente



compresible. Comprimido y moldeado, sin la ayuda de plastificantes, origina films biodegradables no contaminantes, comestibles e impermeables al paso de oxígeno.



*Figura 3.11. Fórmula estructural del pululano.*

En el proceso de producción del pululano, la especificación del medio para el crecimiento de los microorganismos va a depender del peso molecular requerido.

El pululano se produce en biorreactores a partir del cultivo del hongo *A. pullans* en condiciones mesofílicas (30 °C) con agitación y aireación y adición de hidrolizado de almidón (sirope de dextrosa 40-50% o 10-15%) como fuente de carbono durante aproximadamente 100 horas. El medio además incluye peptona, fosfato y sales en cantidades basales. El pH inicial es de 6,5 y disminuye para 3,5 después de 24 horas de proceso. Al final de la reacción, el cultivo está sujeto a sucesivas filtraciones. El filtrado se enfría y pasa por columnas de resinas de intercambio iónico para la eliminación de cloritos, proteínas y pigmentos. El filtrado es evaporado hasta llegar al 12% de sólidos, encaminado para la eliminación del color y nuevamente filtrado. Sigue una segunda evaporación hasta 30% de sólidos, donde es secado, pulverizado y clasificado con la ayuda de tamices de 1,0 mm de diámetro.

Aplicaciones:

- Industria alimentaria (revestimiento externo en alimentos, fijador de ingredientes)
- Industria farmacéutica (moldeador en cápsulas para embalar productos farmacéuticos y suplementos alimentarios; excipiente en comprimidos)
- Industria petrolífera
- Cosmética (cremas hidratantes y geles)
- Industria textil (anti-estático)
- Industria papelera (agente floculante)

- En la industria del plástico (sustituto biodegradable de la fibra de nylon, rayón, poliestireno y cloruro de polivinilo)
- Materiales fotosensibles (emulsiones)
- Agricultura (liberación de fertilizantes)
- Metalúrgica (modelos de fundición)

### **3.2. PLA (polímeros de ácido poliláctico).**

El almidón es un polímero natural extraído de biomasa. Los cereales como el maíz y trigo contienen gran cantidad de almidón. Los bioplásticos producidos a partir de este polímero tienen la característica de una resina que puede inyectarse, extruirse y termoformarse. La producción de este biopolímero comienza con el almidón que se extrae del maíz, luego los microorganismos lo transforman en una molécula más pequeña de ácido láctico o 2 hidroxipropiónico (monómero), que es la materia prima que se polimeriza formando cadenas, con una estructura molecular similar a los productos de origen petroquímico, que se unen entre sí para formar el plástico llamado PLA (polímeros de ácido poliláctico).

Los polilactatos (PLA) han mostrado propiedades físico-mecánicas excelentes, comparables con las que brindan los plásticos convencionales. La temperatura de transición vítrea del PLA está en el intervalo de 50 a 80 °C mientras que la temperatura de fusión está en el intervalo de 130 a 180 °C. Diferentes propiedades del PLA, como el punto de fusión, la resistencia mecánica y el porcentaje de cristalinidad están determinadas por la estructura del polímero (composición de L, D y meso-lacturos) y por el peso molecular. Los polilactatos producidos a partir del isómero D(-) presentan temperaturas de transición vítrea y de fusión superiores a las que presenta el PLA producido a partir del isómero L(+).

#### **3.2.1. Producción.**

El ácido láctico puede producirse por síntesis química; uno de los métodos más utilizados en la actualidad se basa en la obtención del lactonitrilo. La principal desventaja que presenta este método es la obtención de mezclas racémicas de D(-) y L(+) ácido láctico. Entre las compañías que utilizan este procedimiento para producir ácido láctico se encuentra la Musashino de Japón y la Sterling Chemicals Inc. de USA. Otras de las vías para producir ácido láctico incluye la fermentación de sustratos carbonados. La fermentación de los carbohidratos en un ambiente acuoso utilizando los microorganismos apropiados resulta en productos finales de elevada pureza óptica. La elección de la materia prima depende entre otras cosas de su coste, del microorganismo a utilizar y de las características del producto final. Así, por ejemplo, pueden emplearse sustratos carbonados puros, como la glucosa, sacarosa y lactosa, o sustratos carbonados impuros, como el almidón, el lactosuero y las melazas, los cuales provienen fundamentalmente de la industria azucarera, alimentaria y la agricultura. Los sustratos carbonados impuros son mucho más baratos que los sustratos puros, pero, sin embargo, encarecen notablemente el proceso de purificación del ácido láctico debido a su compleja composición.

Varias compañías utilizan esta tecnología para la producción de ácido láctico. Dentro de las empresas líderes a nivel mundial se encuentran la Cargill Dow LLC de USA, con una capacidad de producción anual de 140.000 toneladas de ácido láctico a partir de almidón de maíz, y la Galactic SA de Bélgica, con producciones superiores a las 18.000 t anuales a partir de azúcar de remolacha. Para la producción de ácido láctico, no sólo se han utilizado bacterias lácticas, sino que la fermentación del hongo *Rhizopus oryzae* es una de las formas más efectivas para producir L(+) ácido láctico con bajos costes. También se ha logrado clonar y expresar genes de bacterias lácticas en *E. coli* para la producción de ácido láctico. *E. coli* presenta una serie de ventajas con respecto a las bacterias lácticas: en primer lugar, utilizan un mayor número de azúcares (hexosas, pentosas), además tienen requerimientos nutricionales simples, su fisiología es conocida y han sido estudiadas numerosas herramientas para su modificación genética.

El principal problema encontrado en la producción del ácido láctico ha sido los altos costes de producción del mismo. La producción de ácido láctico a partir de fuentes renovables de energía genera gran cantidad de contaminantes, debido a esto se dificulta y encarece el proceso de purificación. Para que la industria del ácido láctico pueda competir con la industria de los plásticos convencionales (derivados del petróleo), los costes de los sustratos carbonados puros deben disminuir.

La extracción y purificación del ácido láctico del medio fermentado es una operación difícil y bastante compleja. Durante la fermentación de carbohidratos no sólo se produce ácido láctico, sino que el caldo final de fermentación también contiene diversas sustancias en disolución y opcionalmente en suspensión carbohidratos no fermentados, subproductos de la fermentación y nutrientes utilizados para el cultivo de las bacterias. El grado de pureza de la disolución acuosa de ácido láctico es un factor para determinar su posible empleo y consiguientemente su precio en el mercado. Además, para uso industrial, es también necesario que la purificación y el proceso de concentración de la disolución acuosa de ácido láctico sea simple y económico. Es también preferible que el proceso permita operar de modo continuo, reciclando las células fermentativas y el caldo de fermentación después que el ácido láctico se haya recuperado, minimizando así problemas ambientales.

El proceso fermentativo del ácido láctico produce una disminución brusca del pH, por la propia producción del ácido láctico y otros ácidos orgánicos. A pH ácidos, disminuye la viabilidad y el crecimiento de la mayoría de los microorganismos y, por tanto, disminuye también la producción de ácido láctico. Es por esto que el pH de la fermentación se debe mantener neutro mediante la adición de álcalis como: hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos, lo cual aumenta considerablemente el contenido iónico en el caldo de fermentación (lactatos de sodio, potasio, calcio y amonio). Para llevar a cabo la desmineralización del ácido láctico producido en la fermentación, y una vez eliminada por microfiltración la biomasa, existen tres técnicas principales: la electrodiálisis, el intercambio iónico mediante resinas intercambiadoras catiónicas para eliminar sodio, calcio y magnesio, y aniónicas para la eliminación de cloruro y sulfato, y por último, las membranas de ultrafiltración y ósmosis inversa. La electrodiálisis es una técnica con muy buenos rendimientos cuando la cantidad de sales a eliminar es elevada; por otro lado, el coste de los equipos es muy alto y son tecnológicamente sofisticados. El intercambio iónico es poco adecuado para altas concentraciones, el equipamiento es sencillo y el coste de las resinas no es elevado. Por último, las técnicas de

desmineralización por membranas son muy eficaces a concentraciones intermedias, si bien los equipos tienen costes elevados ya que requieren el uso de altas presiones para conseguir la filtración a través de la membrana.



*Figura 3.12: Ciclo de vida del ácido láctico.*

Tradicionalmente el ácido láctico puede purificarse a partir del caldo de fermentación por tratamientos con ácidos como el sulfúrico. Este método presenta como principales desventajas los consumos elevados de ácido sulfúrico, los bajos rendimientos y la formación de un precipitado que complica notablemente el proceso de tratamientos de aguas residuales. En algunos trabajos se combinan métodos de intercambio iónico con electrodiálisis; así se obtiene un producto con mayor pureza, pero tiene como desventajas los altos consumos de resinas y de ácidos, los cuales son utilizados para la regeneración de las resinas. Por otra parte, las técnicas de electrodiálisis son caras. También se pueden usar procesos ligados a la formación de sales para purificar el ácido láctico. Para esto han sido muy empleadas alquilaminas secundarias y terciarias. Este método ha resultado ser efectivo en términos de pureza del ácido láctico, pero inviable a gran escala debido al gasto energético que provoca. Una de las tecnologías más utilizadas para extraer el ácido láctico del caldo de fermentación es la esterificación. Esto presupone la obtención de un éster de ácido láctico, la destilación del mismo para eliminar impurezas y la recuperación del ácido láctico libre y el alcohol por hidrólisis.

### **3.2.2. Mercado.**

Es uno de los plásticos biodegradables actualmente más estudiados y ya en el año 2002, NatureWorks, división de Dow Cargill Polymer, fue el primero en fabricar masivamente PLA partiendo de la dextrosa del maíz, soja y trigo, cuya fábrica única en el mundo por sus características está en Nebraska. La dextrosa es fermentada para originar ácido láctico, de allí crean las moléculas llamadas lactidas, les quitan el agua, las cristalizan y allí se origina el polímero de altas prestaciones llamado PLA. Los resultados son comparables a los del poliéster (de hecho puede reemplazarlo), usado en

botellas para gaseosas, alfombras e indumentaria que no se arruga. Ellos fabrican también una fibra sintética llamada Ingeo™ fiber muy versátil para indumentaria, muebles y telas no tejidas. La industria textil también mezcla este nuevo polímero con fibras como lana y algodón, fabricando prendas “absolutamente naturales”. El PLA también es utilizado en la fabricación de botellas transparentes para bebidas, bandejas de envasado para alimentos, vajillas, emulsiones y espumas útiles en la industria química.

Preservar los escasos recursos petrolíferos y prevenir el calentamiento global de la tierra, son los argumentos que alegan compañías multinacionales de electrónica como Nec, Fujitsu o Sanyo para sus ensayos con plásticos obtenidos de la patata, el trigo y otros vegetales. Pero es el maíz también el mejor candidato para quitarle a la industria electrónica su olor a petróleo. Japón busca disminuir su dependencia del crudo y lo está logrando recurriendo también al PLA. Sanyo, uno de los impulsores de este bioplástico, estimó que se necesitaban 85 granos de maíz para hacer un CD. Con una mazorca se hace el paquete de 10 discos. Sanyo fabrica desde el 2003 CD a base de maíz. NEC, que ya usa este material en algunas placas madre, pretende que en el 2010, el 10 por ciento del material que lleven sus ordenadores provenga del maíz. Sony usó estos polímeros biodegradables en su minidisc Neige desde el 2000 y después lo extendió a varios modelos de radio, a una versión retro de un walkman y a reproductores de DVD.

En Estados Unidos, trabajan más con el reciclaje pero en enero de 2003, un grupo de 30 investigadores del laboratorio de Hewlett Packard desarrollaron una nueva impresora. Por dentro es de metal y por fuera es de maíz, aunque ésta todavía no se comercializa.

Con el avance de la industria, se ha ampliado la utilización de esta clase de biomateriales aplicándose también en teléfonos móviles y se ha establecido que más del 10 por ciento de los plásticos que actualmente se emplean en la industria electrónica, podrían ser perfectamente reemplazados por estos plásticos verdes.

Y no sólo el maíz es el protagonista, a partir de la planta conocida como cáñamo o cannabis sativa, también cualquier material plástico puede ser copiado con éxito, siendo además directamente biodegradable y reciclable. El aglomerado elaborado con cáñamo tiene el doble de resistencia que el de madera. Los materiales plásticos hechos a partir del cannabis son de gran resistencia, como por ejemplo la carrocería de un modelo de automóvil fabricado por Henry Ford en 1941, elaborada con cáñamo y granos de soja (ese auto utilizaba además aceite a partir de cáñamo como combustible). Actualmente, muchas piezas de automóviles llevan fibra de cáñamo.

Por otra parte Braskem, empresa petroquímica brasilera, producirá a finales del 2009 el primer polietileno a partir del etanol derivado de la caña de azúcar. Este producto ya tiene certificación internacional que prueba que el producto contiene 100 por 100 de materia prima renovable. El proyecto entra ahora en una etapa de detalles técnicos. Este plástico elaborado a partir del etanol será utilizado en amplios campos, tales como la industria automovilística, embalajes, alimentos, cosméticos y artículos de higiene personal. También en Brasil, la empresa Suzano Petroquímica está investigando la lignina, un compuesto químico que da rigidez a la madera y que podría usarse en la elaboración de resinas para fabricar juguetes, vasos y embalajes. Aparentemente su

coste de extracción sería bajo y no competiría con materias primas como el maíz o la soja.

La gran cadena alemana de supermercados de descuento ALDI SÜD le está ofreciendo a sus clientes alemanes bolsas de compras hechas del plástico biodegradable de BASF, Ecovio. Estas bolsas son manufacturadas para ALDI por VICTOR GÜTHOFF & Partner Group, con oficinas principales en Kerpen, Alemania.

El plástico Ecovio está compuesto por Ecoflex y ácido poliláctico (PLA), obtenido del maíz, una materia prima renovable. En el aspecto químico, Ecoflex es un poliéster a base de petroquímicos. Aún así, gracias a su estructura molecular especial, puede ser digerido por microbios bajo condiciones definidas de forma precisa: es completamente biodegradable según el estándar europeo EN 13432. Por otra parte, Ecoflex hace la bolsa flexible, resistente, resistente al agua, y adecuado para estampar (dotándola de las propiedades del plástico clásico), el PLA rígido contribuye a la materia prima renovable.

La combinación de Ecovio y Ecoflex permite a los fabricantes de film tales como VICTOR producir bolsas de plástico y otros productos de film con propiedades hechas a medida - un porcentaje mayor de Ecoflex hace al film más flexible, mientras un porcentaje mayor de Ecovio lo hace más rígido. Así, Ecoflex permite a las materias primas renovables como PLA ser empleadas en productos de consumo de alto rendimiento.

Las bolsas de compra biodegradables ofrecen a los clientes una ventaja adicional: no sólo son lo suficientemente fuertes como para ser utilizadas varias veces como bolsas de compras, sino que luego pueden servir de bolsas para juntar y desechar basura orgánica de la cocina, en la mayor parte de las comunidades alemanas ya está permitido. “Los dos plásticos, Ecoflex y Ecovio han sido desarrollados principalmente para productos tales como bolsas de compras y bolsas para desechos orgánicos, que se convierten en un abono orgánico valioso - junto con el biodesecho - en una instalación de compostaje industrial,” explica Andreas Künkel, a cargo del desarrollo de plásticos biodegradables en BASF.

### **3.3. Polihidroxialcanoatos (PHA).**

Los PHA son polímeros naturales producidos por bacterias. Son poliésteres conformados por unidades o monómeros de hidroxiacidos polimerizados en forma lineal (Figura 3.13). Las bacterias que los producen los utilizan como reserva de nutrientes. Por ser biodegradables, por sus propiedades físicas semejantes a las de los plásticos derivados del petróleo (ya que estos polímeros presentan propiedades que van desde plásticos rígidos y quebradizos, hasta los semejantes al hule) y por ser producidos a partir de recursos renovables, los PHA han atraído considerablemente la atención. El primer poliéster descrito de esta familia de compuestos, desde la década de 1920, fue el polihidroxibutirato (PHB), pero su existencia pasó desapercibida para la mayoría de la comunidad científica hasta 30 años después, cuando se propuso su empleo como termoplástico biodegradable para resolver el problema de los desechos plásticos. En

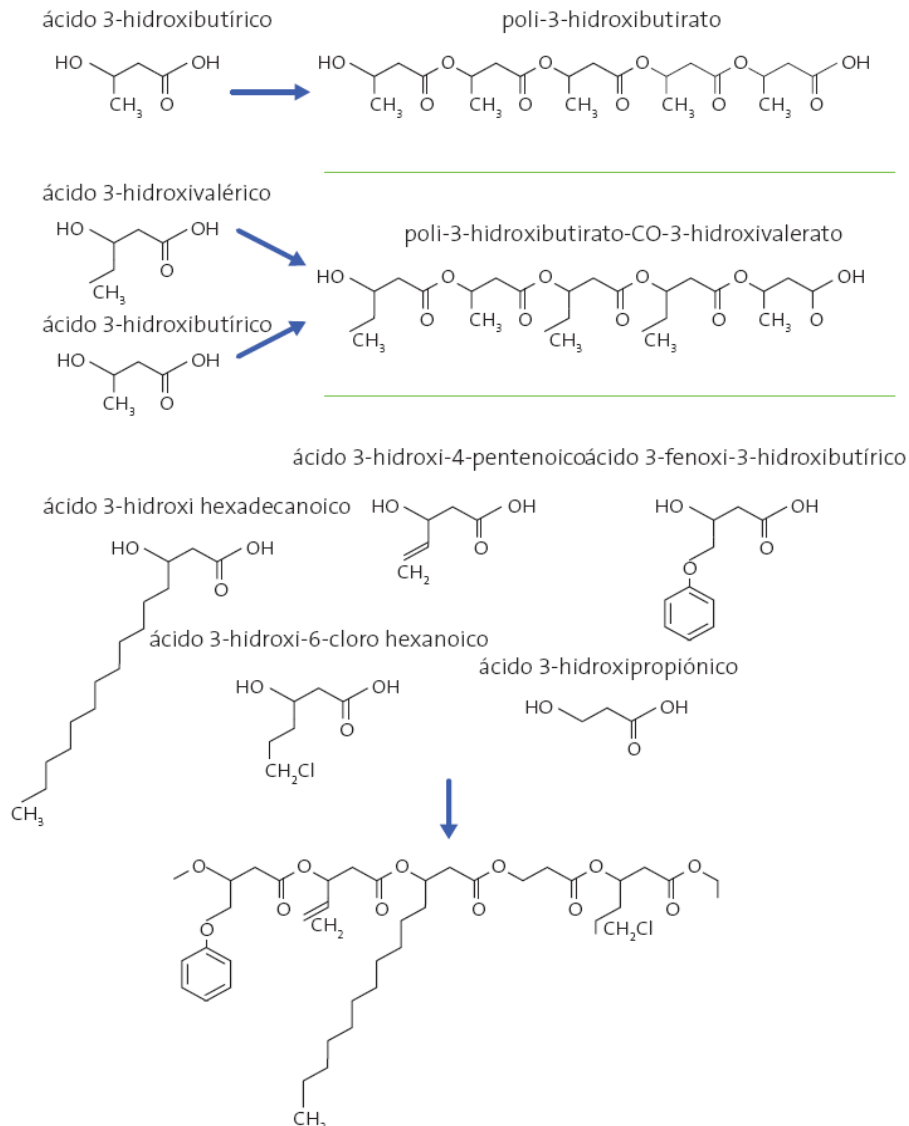
1982 la compañía Imperial Chemical Industries Ltd. (ICI), en Inglaterra, comenzó el desarrollo de un poliéster termoplástico completamente biodegradable que podía ser fundido para la producción de películas plásticas, fibras, etc. Este polímero comenzó a producirse a gran escala mediante un proceso de fermentación semejante a la producción de bebidas fermentadas como la cerveza o el vino, es decir, en tanques agitados conteniendo un medio líquido adecuado para la multiplicación (crecimiento) de las bacterias productoras de PHA. El polímero se acumula en el interior de las bacterias, que en este primer proceso eran de la especie *Alcaligenes eutrophus* (llamado actualmente *Wautersia eutropha*). El producto obtenido se llamó comercialmente Biopol™, un copoliéster de hidroxibutirato e hidroxivalerato (Figura 3.13). Este PHA presenta mejores características físicas que el PHB, pues es más flexible y resistente. Las compañías Zeneca y Monsanto también comenzaron a producir Biopol. Posteriormente, Metabolix inició la producción de diversos PHA de bacterias y de plantas transgénicas, y Procter & Gamble y la empresa japonesa Kaneka Corporation desarrollaron nuevos PHA que son producidos con el nombre de Nodax™.

### **3.3.1. Producción.**

Desde que Maurice Lemoigne descubrió en 1926 que la bacteria *Bacillus megaterium* produce el PHA denominado polihidroxibutirato (PHB), se han documentado más de 300 bacterias capaces de producir PHA. Estas bacterias los producen a partir de sustratos orgánicos, como carbohidratos (glucosa, sacarosa), aceites, alcoholes, ácidos orgánicos, hidrocarburos, y los acumulan en grandes cantidades dentro de la célula bacteriana en forma de gránulos (Figura 3.14), llegando a constituir hasta 90% de la biomasa. Las bacterias productoras los usan como material de reserva que puede ser utilizado posteriormente, bajo condiciones de limitación de nutrientes, para mantener su metabolismo. La cantidad de polímero producido y acumulado depende de la especie de bacteria y de las condiciones en las que se cultiva. Los PHA se acumulan de manera un tanto similar a la acumulación de grasas de reserva en los animales, bajo ciertas condiciones nutricionales. En general, condiciones de desbalance de nutrientes en el caldo o medio usado para cultivar a la bacteria favorecen una alta producción. Para producir PHA son especialmente favorables condiciones de cultivo en las que hay una concentración alta de fuente de carbono (que la bacteria utilizará como materia prima para sintetizar el PHA), por ejemplo sacarosa, pero además existe una limitación para el crecimiento, como niveles de oxígeno bajos o escasez de otros nutrientes. Es decir, cuando se da de comer en exceso a la bacteria pero en forma desbalanceada, la bacteria, en vez de multiplicarse, “engorda” produciendo PHA de reserva.

En el caso de los PHA, los monómeros o unidades que se enlazan para formar la cadena del polímero son moléculas de diversos hidroxialcanoatos. Todos los PHA forman la misma estructura básica de poliéster con unidades de tres carbonos formando el “esqueleto” del polímero, pero difieren en el tipo de grupo alquilo que se encuentra unido al carbono número 3 de cada monómero (Figura 3.13). Hasta la fecha de hoy, se han descubierto más de 100 monómeros diferentes en los PHA producidos por bacterias, aunque sólo unos cuantos se han producido en grandes cantidades y se han caracterizado. Como consecuencia, se sabe poco sobre las características químicas y mecánicas de muchos de los polímeros que las bacterias pueden producir. Se han encontrado PHA con monómeros rectos, ramificados, con o sin dobles enlaces y

también con anillos aromáticos (Figura 3.13). Son especialmente interesantes los PHA que contienen grupos químicos funcionales en las cadenas laterales y que permiten llevar a cabo modificaciones químicas posteriores, pues esto posibilita la síntesis de nuevos polímeros no naturales o semisintéticos con nuevas propiedades que permitan nuevas aplicaciones de los PHA, conservando en la mayoría de los casos su biodegradabilidad. Los PHA pueden clasificarse en tres tipos: de cadena lateral de monómero corta (de 3 a 5 átomos de carbono), de cadena media (de 6 a 14 átomos de carbono) y de cadena larga (con más de 14 átomos de carbono). Esta longitud se refiere al tamaño de la cadena lateral de cada monómero y no al tamaño del polímero, el cual puede llegar a ser típicamente de 200000 a 3000000 daltones.



*Figura 3.13. Ejemplos de polihidroxicanoatos. Arriba: polihidroxibutirato. Al centro: copolímero polihidroxibutirato-hidroxivalerato (Biopol). Abajo: PHA hipotético que ilustra diversos monómeros encontrados en bacterias.*

La longitud de la cadena lateral y el grupo funcional tienen una influencia considerable sobre las propiedades del polímero, como son, el punto de fusión y la cristalinidad del bioplástico, y por lo tanto determinan el tipo de procesamiento que se requiere y la aplicación final que éste puede tener. La especie de bacteria empleada y las condiciones bajo las cuales se cultiva, determinan la composición química del PHA producido (tipo

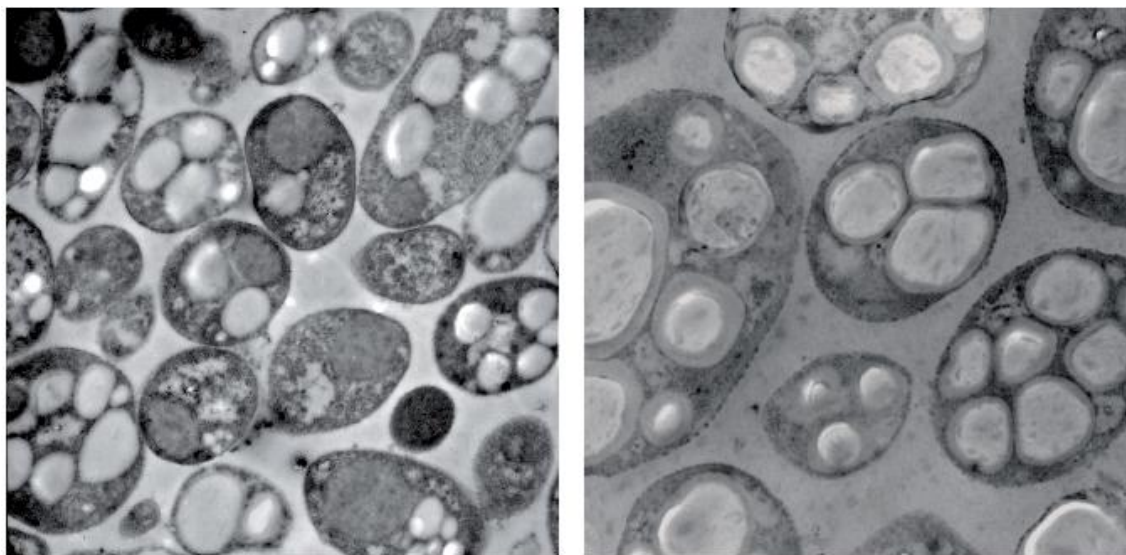


de polímero). Dentro de esas condiciones de cultivo, la fuente de carbono presente en el caldo de cultivo es muy importante en la determinación de la composición del polímero, es decir, el tipo de polímero depende también de qué se le da de comer a la bacteria.

Entre las más de 300 bacterias productoras de PHA descritas, sólo algunas se han usado para producirlos. Entre las que han sido usadas están *W. eutropha*, *Alcaligenes latus*, *Pseudomonas oleovorans* y *Azotobacter vinelandii*. Estas bacterias han sido propuestas porque pueden ser cultivadas eficientemente y acumulan una gran cantidad de PHA.

*A. vinelandii* presenta algunas características interesantes para la producción de PHA. Esta bacteria puede acumular PHB hasta un 90% de su peso seco. Además de producir PHB, es capaz de sintetizar otros PHA más interesantes, como es el copolímero de hidroxibutirato e hidroxivalerato. Otra característica importante es su capacidad para producir PHA utilizando sustratos de bajo coste, como son algunos desechos agroindustriales: melazas de caña, de remolacha, peptona de pescado y desechos de la crianza de cerdos.

La cantidad de PHA que *A. vinelandii* produce depende de diversos factores. Uno es la cantidad y tipo de nutrientes que la bacteria encuentra en el medio de cultivo para reproducirse y sintetizar PHA. Otro factor importante son los mecanismos de control presentes en *Azotobacter* que le permiten producir una cantidad adecuada de PHA, desde el punto de vista de su fisiología; y un tercer factor es la capacidad metabólica de la bacteria para utilizar los nutrientes en la síntesis del polímero. Se han estudiado principalmente los dos últimos.



*Figura 3.14. Izquierda: gránulos de PHB (color claro) en cepa no mutante de la bacteria Azotobacter vinelandii. Derecha: cepa mutante (sin actividad piruvato carboxilasa) de la misma bacteria. Se produce más PHB (gránulos más grandes), provocando que las bacterias aumenten de tamaño.*

Se han estudiado los mecanismos que *A. vinelandii* tiene para controlar la expresión de la información genética que le permite producir PHA, ya que aunque este microorganismo los sintetiza bajo muy diversas condiciones, la cantidad producida es

muy variable, es decir, aunque la información genética para la producción de bioplástico está presente, ésta sólo se manifiesta bajo ciertas condiciones. Tres etapas enzimáticas permiten a la bacteria convertir en PHB a un metabolito común (acetil-coenzima A) presente en todos los seres vivos. Los genes de esta bacteria que tienen la información para producir estas enzimas fueron aislados y estudiados en el laboratorio. Adicionalmente, se ha identificado un gen que produce una proteína denominada PhbR que está encargada de activar o “iniciar” la expresión de los genes de síntesis y de esta manera se inicia la producción de PHB. En estos estudios también se ha identificado otros genes que intervienen en el control de la cantidad de PHB que la bacteria produce. Entre ellos están los genes de un sistema de control, denominado PTSNtr, que está formado por varias proteínas y al parecer está encargado de monitorizar el estado metabólico de la bacteria, y cuando determina que hay sustratos en abundancia, permite la síntesis de PHB al activar la expresión de la proteína PhbR, que al estar presente inicia los genes de síntesis, provocando así que la bacteria produzca y acumule PHB. Mediante la manipulación genética de estos sistemas de control que tiene la bacteria, es posible mejorar genéticamente la producción de PHA. Como ejemplo de una mutante que carece de una proteína del sistema PTSNtr, la proteína IANtr, que produce una mayor cantidad de polímero.

Azotobacter, además de producir PHA, sintetiza otro polímero de interés industrial, el polisacárido alginato. Si bien la producción de alginato resulta interesante en sí misma, es un inconveniente cuando se piensa en la producción de PHA. El alginato, además de dificultar la separación de las células para obtener los PHA, ya que aumenta la viscosidad, compite con la síntesis de PHA por el sustrato que se suministra al medio. Esto afecta el rendimiento de bioplástico que se obtiene. Mediante la modificación genética de la bacteria, generando mutantes incapaces de producir alginato, se logró incrementar considerablemente la producción de PHA.

Otro ejemplo que ilustra cómo la modificación del metabolismo de Azotobacter puede permitir una mayor disponibilidad del sustrato para la producción de PHA, se encuentra en una cepa obtenida también mediante modificación genética, y en la que se inactivó el gen de la piruvato carboxilasa. Esta enzima interviene en el metabolismo de Azotobacter, produciendo una molécula llamada oxaloacetato, que es capaz de reaccionar posteriormente con acetil-coenzima A. El acetil-coenzima A es la molécula que la bacteria utiliza para producir PHA, de modo que en la mutante, al producirse una menor cantidad de oxaloacetato, se tiene disponible una mayor cantidad de moléculas de acetilcoenzima A para hacer PHA. En la Figura 3.14 se observa la diferencia en la capacidad de acumulación de PHA (gránulos) entre la mutante y la cepa original, lo que incluso afecta el tamaño de las células de la bacteria modificada.

Como se aprecia, el conocimiento de la forma en que la síntesis de PHB está relacionada con otros aspectos del metabolismo, la manera en que Azotobacter controla la cantidad de PHA producida, así como el momento en que lo hace, pueden ayudar a diseñar estrategias para lograr que esta bacteria sea una mayor productora de PHA. Adicionalmente, la información generada puede tener aplicación para la mejora de otras bacterias productoras de PHA, con el objetivo de hacer la producción de bioplásticos más factible.

### **3.3.2. Mercado.**

Se han encontrado aplicaciones diversas para los PHA a partir de que el Biopol se comercializó en 1982. Éste fue usado para la fabricación de botellas, fibras, rastrillos desechables y varios productos de empaquetamiento de alimentos, de aceite para motores, de champú y cosméticos, cuyo principal atractivo es la protección del medio ambiente.

La mayor parte de las investigaciones sobre PHA se ha hecho con la intención de introducirlos en el mercado de los plásticos industriales de gran demanda. Sin embargo, los PHA, además de ser biodegradables y renovables, tienen características adicionales que también los hacen interesantes. Una de ellas es que no causan efectos tóxicos, son biocompatibles. Esto permite utilizarlos en la producción de materiales para aplicaciones médicas, como por ejemplo en la generación de implantes, que con el tiempo pueden ser eliminados del cuerpo espontáneamente por degradación, o implantes con fármacos encapsulados para su liberación controlada, o bien en la obtención de telas hechas con fibras de PHA para el tratamiento de heridas.

Adicionalmente se han investigado aplicaciones de los PHA en un área nueva de la medicina, la ingeniería de tejidos. La idea es generar tejidos, y potencialmente órganos, en cultivos sumergidos de células troncales totipotenciales que crecerían sobre estructuras de PHA preformadas que funcionarían como “moldes” al ser recubiertos con factores de crecimiento y morfógenos.

En la agricultura los PHA también pueden tener aplicaciones. Un ejemplo sería el de los dispositivos en los que la degradación natural de los PHA permite la liberación de compuestos químicos de manera controlada, para aplicación de fertilizantes, fungicidas, herbicidas, entre otros.

Una diferencia importante entre los plásticos obtenidos a partir de polímeros naturales y los de origen sintético es su degradabilidad. Los plásticos naturales, debido a que son producidos por seres vivos mediante reacciones enzimáticas, también son susceptibles de degradación por sistemas biológicos, ya que han estado presentes en el ambiente desde hace mucho tiempo, y así como han evolucionado organismos capaces de producirlos, también lo han hecho organismos con capacidad para aprovecharlos degradándolos para obtener energía y nutrientes. De hecho, las mismas bacterias que los producen como reserva de alimento, deben ser capaces de degradarlos eventualmente para utilizarlos, o la capacidad de sintetizarlos como material de reserva no hubiera evolucionado. Los PHA son completamente degradables, produciendo en este proceso agua y dióxido de carbono (se puede producir metano bajo ciertas condiciones), sin dejar residuos indeseables. El polímero es degradado usando primero una enzima llamada depolimerasa, que lo rompe liberando los monómeros (hidroxialcanoatos), que son moléculas que las bacterias pueden asimilar en su metabolismo.

Así como son abundantes en la naturaleza los organismos capaces de producir PHA, también lo son aquellos capaces de degradarlos. Los grupos de organismos con representantes capaces de descomponer PHA son las bacterias (Gram positivas, Gram negativas, actinobacterias) y los hongos. Estos consumidores de PHA pueden obtener energía y nutrientes al degradarlos. Para esto, utilizan una enzima depolimerasa similar a la que tienen las bacterias que producen PHA, sólo que la degradación del polímero se

produce fuera de la célula. Así, estos microorganismos pueden utilizar los PHA que las bacterias productoras liberan al morir, o los que provengan de desechos de artículos producidos con bioplásticos.

Las especies de microorganismos capaces de descomponer estos plásticos no sólo son diversas, sino que además son muy abundantes en número en los ambientes en donde se encuentran. Por ejemplo, algunas estimaciones típicas de la cantidad de bacterias que degradan el PHA presentes en una muestra de suelo de jardín están en el intervalo de 300000 a 500000 por gramo de suelo. Además, estos organismos se han encontrado en ambientes muy diversos tales como suelos, compostajes, lagos, ambientes marinos, lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales, etc. Los organismos degradadores de bioplásticos no sólo se encuentran en esos ambientes, sino que algunos estudios han demostrado que la biodegradación ocurre en varios ecosistemas: sedimentos de lagos, agua de lagos, ambientes marinos, lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales y suelo. Desde luego que los factores que influyen en la velocidad con que los bioplásticos son degradados son diversos. Entre ellos los parámetros fisicoquímicos del ambiente (pH, temperatura, salinidad, cantidad de oxígeno), la composición del bioplástico (tipo de PHA que contiene), el procesamiento aplicado al bioplástico, y la abundancia y tipo de microorganismos degradadores presentes. Para dar una idea de la velocidad con que pueden ser degradados estos materiales, una botella de plástico enterrada en suelo o en un compostaje tardaría unos tres meses en degradarse.

La degradación de PHA por compostaje no sólo ofrece una alternativa adicional para el manejo de residuos sólidos, especialmente para situaciones en las que el reciclaje no es una opción viable por razones técnicas, económicas o ambientales, sino que puede también generar un producto útil como fertilizante orgánico derivado del compostaje.

Otra ventaja de los plásticos producidos a partir de PHA consiste en que, además de poder estar sujetos a la biodegradación por compostaje (reciclamiento orgánico), el material que los compone puede estar sujeto a reciclado mediante tratamiento térmico. Además, la presencia de PHA en mezclas con termoplásticos derivados del petróleo no afecta el proceso de reciclaje de esos materiales, por lo que el uso más amplio de los PHA no es probable que afecte las iniciativas de reciclaje de otros plásticos que existen actualmente.

### **3.3.3. Desventajas.**

Aunque ya están siendo producidos industrialmente, uno de los problemas para el desarrollo de los polímeros biodegradables naturales como sustitutos de los plásticos convencionales, es que los plásticos derivados del petróleo son muy baratos, lo que hace que los procesos de producción de plásticos biodegradables no sean competitivos desde un punto de vista meramente económico. Para la producción de PHA se requieren grandes inversiones para los procesos de fermentación y recuperación o purificación del producto a gran escala, y los sustratos o fuentes de nutrientes para que las bacterias produzcan PHA no son suficientemente baratos. Esto ha limitado el uso más amplio de los nuevos plásticos, al menos por el momento. Lo anterior ha impulsado el estudio de métodos que permitan abaratar los costes de producción de los PHA. Dentro de éstos se encuentran la modificación genética de cepas bacterianas, la mejora de la tecnología de

fermentación, la separación del producto, la utilización de materias primas más baratas y la obtención de plantas transgénicas que sintetizan PHA. En 1996 Zeneca Bioproducts y otros fabricantes, calculaban que el coste de producción de Biopol era de 16 dólares por kg. Sin embargo, el precio de los PHA es demasiado alto comparado con un dólar por kg de los plásticos derivados del petróleo. En 1998 se calculaba que reduciendo los costes de producción de 5 a 2 dólares, el precio en el mercado sería de 8 dólares por kg, produciendo unas 5000 toneladas por año. La modificación genética de las bacterias productoras de PHA también puede contribuir a disminuir costes. Al respecto, los genes que contienen la información genética para la producción de PHA fueron aislados de *Wautersia eutropha* en 1988. Esos genes se han introducido en otras bacterias que no producen PHA, como *Escherichia coli*, volviéndolas productoras. En la actualidad los genes involucrados en la síntesis de PHA de numerosas bacterias ya han sido aislados y estudiados, y esto ha ayudado a entender mejor cómo es que las bacterias producen estos polímeros. En otra aplicación de la ingeniería genética a la producción de PHA, los genes de *W. eutropha* se introdujeron a una pequeña planta llamada *Arabidopsis thaliana*, y esta planta transgénica produjo PHA en sus células hasta un 14% de su peso seco. Para la producción de PHA por agricultura se está intentando generar otras especies de plantas transgénicas, como la canola, que almacena cantidades importantes de aceites y que potencialmente sería capaz de hacer una gran cantidad de PHA en su lugar, ya que los precursores de los aceites y de los PHA son los mismos. Las plantas transgénicas que sintetizan PHA podrían incrementar la producción en orden de varios millones de toneladas (acumulando de 20 a 40% de su peso seco), comparadas con las cientos de toneladas que se pueden producir por fermentación bacteriana. Los costes de producción potencialmente pueden ser bajados hasta 0.20 dólares, entonces sería posible competir con los plásticos derivados del petróleo.

Otra área de investigación que se está desarrollando es la modificación del metabolismo de las bacterias para hacerlas mejores productoras, para lograr que produzcan polímeros diferentes, o para hacer que puedan utilizar como materia prima algunos compuestos más baratos, como son algunos desechos agroindustriales (melazas, peptona de pescado, desechos de crianza de animales, etc.). Actualmente, son varias las industrias que producen estos plásticos utilizando bacterias modificadas genéticamente. Lo anteriormente referido indica de que los PHA ya son productos comercialmente viables y eventualmente alcanzarán un uso más amplio.

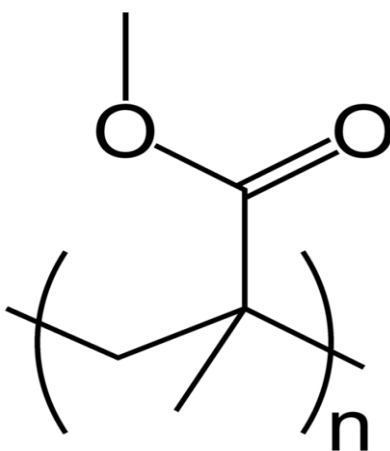
### **3.4. Polimetacrilato biológico.**

Dentro de los plásticos de ingeniería se puede encontrar el polimetilmetacrilato, también conocido por sus siglas PMMA. El acrílico se obtiene de la polimerización del metacrilato de metilo y su presentación más frecuente en la industria del plástico es en gránulos ('pellets' en inglés) o en láminas. Los gránulos son para el proceso de inyección o extrusión y las láminas para termoformado o para mecanizado.

Compite en cuanto a aplicaciones con otros plásticos como el policarbonato (PC) o el poliestireno (PS), pero el acrílico destaca frente a otros plásticos transparentes en cuanto a resistencia a la intemperie, transparencia y resistencia al rayado.

Por estas cualidades es utilizado en la industria del automóvil, iluminación, cosméticos, espectáculos, construcción y óptica, entre muchas otras. En el mundo de la medicina se utiliza la resina de polimetilmetacrilato para la fabricación de prótesis óseas y dentales y como aditivo en polvo en la formulación de muchas de las pastillas que podemos tomar por vía oral. En este caso actúa como retardante a la acción del medicamento para que ésta sea progresiva.

Las aplicaciones del PMMA son múltiples, entre otras: señalización, cartelería o expositores. Las ventajas de este material son muchas. Últimamente se encuentran muchos diseños, colores y acabados en las planchas que abren un mundo de posibilidades para su uso en arquitectura y decoración.



*Figura 3.15. Monómero del PMMA*

Investigadores de la Universidad de Duisberg-Essen en Alemania han descubierto un enzima bacteriano con el que fabricar cristal acrílico y pintura en lugar de usar combustibles fósiles originando residuos tóxicos.

Aunque ya se han usado bacterias antes para fabricar diversos plásticos, investigadores de la Universidad de Duisberg-Essen, Alemania, han descubierto un enzima bacteriano que abre una nueva vía para la biosíntesis de vidrio acrílico, transparente, resistente a los golpes y duradero. Los investigadores creen que este vidrio acrílico puede revolucionar el mercado en una década. Ya se ha conseguido el enzima”, ahora los estudios van encaminados a conseguir la forma de producir grandes cantidades.

La ventaja del polimetacrilato frente a otros plásticos transparentes, como el policarbonato o el poliestireno, es su mayor transparencia, y su resistencia a la intemperie y al rayado.

Rohwerder y Roland Müller, del Hemholtz Centre para la investigación del Medio Ambiente en Alemania, estudiaron inicialmente un método para la biodegradación metil-terciario-butil-éter (MTBE), un aditivo de la gasolina. En un artículo publicado en junio de 2006 describían un enzima bacteriano capaz de degradarlo. Los investigadores

también mencionaban un beneficio añadido: la posibilidad de crear 2-HIBA (2-hydroxyisobutyryl-CoA mutasa), un precursor del cristal acrílico.

Pero hasta el año 2008 los investigadores no habían desarrollado el enzima que permite la conversión en vidrio acrílico tras una serie de reacciones orgánicas simples. El proceso es muy difícil para los químicos, pero muy fácil para el enzima. Azúcar, alcoholes o ácidos grasos son el alimento de la bacteria que usa el enzima para fabricar el precursor plástico.

Otro beneficio es que este enzima permitirá sustituir (y prohibir) los disolventes químicos. Para realizar una polimerización química hay que realizar reacciones con disolventes orgánicos, pero cuando se fabriquen con el enzima, podrá hacerse con agua.

La compañía alemana Evonik Industries ha adquirido los derechos de la patente de aplicación del enzima e intentará realizar el proceso en cantidades industriales. Con la ayuda de la compañía, los investigadores estiman que en unos cuatro años podría estar funcionando una planta piloto, que en unos diez sería productiva. Aunque, afirma Rohwerder, todo puede cambiar.

Propiedades del metacrilato biológico:

- Transparencia de alrededor del 93%. El más transparente de los plásticos.
- Alta resistencia al impacto, de unas 10 a 20 veces la del vidrio.
- Resistente a la intemperie y a los rayos ultravioleta. No hay un envejecimiento apreciable en 10 años de exposición exterior.
- Excelente aislante térmico y acústico.
- Ligero en comparación con el vidrio (aproximadamente la mitad), con una densidad de unos  $1190 \text{ kg/m}^3$  es sólo un poco más denso que el agua.
- De dureza similar a la del aluminio: se raya fácilmente con cualquier objeto metálico, como un clip.
- De fácil combustión, no se apaga al ser retirado del fuego. Sus gases tienen olor afrutado y crepita al arder. No produce ningún gas tóxico al arder por lo que lo se puede considerar un producto muy seguro para elementos próximos a las personas al igual que la madera.
- Gran facilidad de mecanización y moldeo.
- Se comercializa en planchas rectangulares de entre 2 y 120 mm de espesor. Existe con varios grados de resistencia (en unas doce calidades diferentes) y numerosos colores. Se protege su superficie con un film de polietileno para evitar que se raye al manipularlo.
- Se puede mecanizar en frío pero no doblar. (serrado, esmerilado, acuchillado, pulido, etc.). Se aplicará calor local (para doblarlo) o calentando toda la pieza.

Esto último es un proceso industrial complejo que requiere moldes y maquinaria especializada.

- El metacrilato presenta gran resistencia al ataque de muchos compuestos pero es atacado por otros, entre ellos: Acetato de etilo, acetona, ácido acético glacial, ácido sulfúrico bicromático, alcohol amílico, benzol, butanol, diclorometano, triclorometano (cloroformo), tolueno.

### **3.5. PCL (Policaprolactona).**

La policaprolactona (PCL) fue uno de los primeros polímeros sintetizados por el grupo Carothers a principios de los años 1930. Se empezó a comercializar a consecuencia de las iniciativas para identificar polímeros sintéticos que pudiesen ser degradados por microorganismos. El PCL puede ser preparado mediante cualquier polimerización de apertura del anillo de la  $\epsilon$ -caprolactona usando aniones, cationes y catalizadores de coordinación o por polimerización de radicales libres del anillo de apertura de 2-metileno-1-3-dioxepane.

El PCL es un polímero hidrofóbico y semicristalino, su cristalinidad tiende a disminuir con el aumento del peso molecular.

La buena solubilidad del PCL, su bajo punto de fusión (59-64 °C) y su excepcional compatibilidad de mezclas, ha estimulado una extensa investigación de sus posibles aplicaciones en el campo de la biomedicina. Entre 1970 y 1980, durante el boom de los polímeros reabsorbibles, el PCL y sus copolímeros fueron usados en gran número de dispositivos de liberación de fármacos. Estos polímeros llamaron la atención debido a sus numerosas ventajas frente a otros que se usaban en ese momento. Entre estas ventajas, destacan su cinética de degradación, sus propiedades mecánicas, su facilidad de elaboración y fabricación, que permite conseguir tamaños de poro apropiados para el tejido en crecimiento, y la dosificación controlada de fármacos confinados en su matriz. También pueden añadirse grupos funcionales para diseñar polímeros más hidrofóbicos, adhesivos, o biocompatibles. Debido al hecho de que la tasa de degradación del PCL es más lenta que el ácido poliglicólico (PGA), polyD,L-láctico (PDLA) y sus copolímeros, fue utilizado originalmente para la administración de medicamentos que permanecen activos más de un año y en materiales de sutura de degradación lenta.

Aunque inicialmente el PCL atrajo la atención de los investigadores, enseguida perdió popularidad frente a otros polímeros reabsorbibles como los polilácticos o poliglicoles, que fueron objeto de estudio en los casos que se exigía una matriz del polímeros capaz de liberar los medicamentos en cuestión de días o semanas, con una reabsorción completa del implante en dos o cuatro meses.

La industria médica estaba interesada en la sustitución de dispositivos metálicos (placas, tornillos, clavos, etc.) mediante el uso de implantes biodegradables, sin embargo, el PCL no tenía las propiedades mecánicas necesarias para su uso en aplicaciones que requiriesen una alta carga de esfuerzos. Por otra parte, tanto la comunidad médica como los distribuidores de medicamentos consideraron que



polímeros reabsorbibles más rápidos presentarían menos inconvenientes asociados a la degradación a largo plazo (hasta 3-4 años para el PCL) y la reabsorción en vías intracelulares. En consecuencia el PCL fue casi olvidado por la mayoría durante casi dos décadas.

Un resurgimiento del interés por el PCL fue impulsado por el nacimiento de un nuevo campo, la ingeniería de tejidos. Este resurgimiento de enorme interés durante los años 1990 y 2000 ha sido debido a que el PCL posee excelentes propiedades reológicas y viscoelásticas frente a sus homólogos, que permite fabricar y manipular gran variedad de estructuras.

En realidad el PCL puede ser utilizado en una amplia gama de tecnologías de fabricación de estructuras, y sus rutas de producción, relativamente baratas, comparado con otros poliésteres alifáticos, es enormemente ventajosa. Por otra parte, el hecho de que un gran número de dispositivos de liberación de fármacos fabricados con PCL ya tiene la aprobación de la FDA y el registro de la marca CE permite una vía más rápida al mercado.

### **3.5.1. Síntesis y propiedades.**

El PCL se prepara a partir de la apertura del anillo del monómero cíclico  $\epsilon$ -caprolactona y se comenzó a estudiar a principios de 1930. Fueron usados como catalizadores de polimerización compuestos como el octoato de estaño, además para controlar el peso molecular del polímero fueron utilizados alcoholes pesados.

Hay varios mecanismos que afectan a la polimerización de PCL y son estos aniónicos, catiónicos, de coordinación y de radical. Cada método afecta en el peso molecular resultante, la distribución del peso molecular, la composición final del grupo y la estructura química de los copolímeros. El PCL es un polímero semicristalino con una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  y un punto de fusión que oscila entre  $59$  y  $64\text{ }^\circ\text{C}$ , dictada por la naturaleza cristalina de PCL, que permite la fácil conformabilidad a temperaturas relativamente bajas. El peso molecular medio de las muestras de PCL en general, puede variar de  $3000$  a  $80000\text{ g/mol}$  y pueden ser clasificadas de acuerdo al peso molecular.

El PCL es soluble en cloroformo, diclorometano, tetracloruro de carbono, benceno, tolueno, ciclohexano y 2-nitropropano a temperatura ambiente. Tiene una baja solubilidad en acetona, 2-butanona, acetato de etilo, acetonitrilo y dimetilformamida y es insoluble en alcohol, éter de petróleo, y el éter dietílico. El PCL puede ser mezclado con otros polímeros para mejorar distintas propiedades como la resistencia al estrés, propiedad de tinción y adhesión, y ha sido utilizado en combinación con polímeros como el propionato de butirato de celulosa, acetato de celulosa, ácido poliláctico y ácido poliláctico-co-ácido glicólico para la manipulación de la tasa de liberación de fármacos en microcápsulas.

En el 1970 ya se había reconocido que PCL era particularmente susceptible a las mezclas, y estas mezclas de polímeros basados en PCL fueron así clasificada en tres tipos de compatibilidad: en primer lugar, las que sólo presentan una única  $T_g$  (temperatura de transición vítrea), en segundo lugar las mecánicamente compatibles,

mostrando más de un valor de Tg para cada componente, con propiedades mecánicas superiores, y en tercer lugar las que son incompatibles, mostrando las propiedades mejoradas de material en fase separada. La compatibilidad del PCL con otros polímeros depende de la relación empleada y se utiliza generalmente para tener un mejor control de la permeabilidad de los sistemas de entrega. Los copolímeros (en bloque y al azar) de PCL se pueden formar usando muchos monómeros, por ejemplo, óxido de etileno, cloruro de polivinilo, cloropreno, glicol de polietileno, poliestireno, diisocianatos (uretanos), tetrahidrofurano (THF), diglycolide, dilactide,  $\delta$ -valerlactona, caprolactonas sustituido, 4 -anisol vinilo, estireno, metacrilato de metilo y acetato de vinilo.

Las propiedades físico-mecánicas de varios polímeros degradables, entre ellos el PCL, han sido investigadas y comparadas por Engelberg et al, 1998, que investigó las propiedades térmicas (Tg, cristalización, puntos de fusión y descomposición) y las propiedades de tracción incluyendo el módulo de Young, resistencia a la tracción y elongación.

### **3.5.2. Aplicaciones.**

Actualmente la función principal del PCL dentro de la industria en general es actuar como aditivo de otros polímeros para mejorar sus propiedades mecánicas.

Aplicaciones:

- Sacos biodegradables
- Revestimientos superficiales
- Adhesivos
- Industria automóvil (componentes de la suspensión)
- Industria del calzado

Además de éstas el PCL ha vivido un nuevo renacer dentro de varios campos, con aplicaciones médicas. Y estas últimas son las que pueden resultar más interesantes y productivas a medio y largo plazo.

#### **▪ Apósitos.**

Un pionero fundamental en la caracterización y aplicación de polímeros reabsorbibles, entre ellos PCL, fue Pitt C.G. a principios de 1980. Pitt y sus colaboradores llevaron a cabo varios estudios incluyendo estudios de degradación in vitro e in vivo. Desde entonces, el PCL se ha utilizado como una película ultra fina para cubrir heridas cutáneas y también ha sido utilizado como un vehículo de lanzamiento para el antiséptico clorhexidina. La mezcla PCL con un complejo de polímeros antimicrobianos, el poli (vinilpirrolidona)-yodo, fue investigado por Jones D.S. para proporcionar un biomaterial ureteral con incrustaciones reducidas. Se ha demostrado una relación entre la tasa de degradación del polímero y la resistencia a la incrustación, la degradación se adaptó a través de alterar pesos molecular del PCL altos y bajos en las mezclas de polímeros.

#### **▪ Suturas.**

En las últimas cuatro décadas, varios estudios han sido publicados en relación con la biocompatibilidad de los puntos a partir de poliésteres alifáticos. La composición del material de las suturas disponibles comercialmente son PGA (Dexon <sup>TM</sup>), PLLGA 10/90 (Vicryl <sup>®</sup>), poli (glycolid-co-trimethylencarbonat) 67.5/32.5 (Maxon <sup>®</sup>) y polidioxanona (PDS). En el caso de los materiales de sutura, la respuesta inflamatoria es más pronunciado en Dexon <sup>TM</sup> y Vicryl <sup>®</sup> (células mononucleares, leucocitos polimorfonucleares y linfocitos, histiocitos y células gigantes multinucleadas) que para Maxon <sup>®</sup> y el PDS (macrófagos mononucleares, neutrófilos una pocas células gigantes multinucleadas, organizado cápsula de colágeno).

Un copolímero en bloque de PCL con glicólido, que ofrece una rigidez reducida, en comparación con el ácido poliglicólico puro, está siendo comercializada como una sutura monofilamento de Ethicon, Inc. (Somerville, NJ), bajo el nombre comercial de <sup>®</sup> Monacryl.

#### ▪ **Dispositivos anticonceptivos.**

Casi 10 millones de mujeres han usado los implantes subdérmicos Norplant <sup>®</sup> de anticoncepción, incluido el Jadelle <sup>®</sup> y <sup>®</sup> Implanon, los cuales requieren, llegado el final de la vida útil del dispositivo, de una intervención quirúrgica para su eliminación. En consecuencia, las dos últimas décadas se ha producido una investigación a fondo en el desarrollo de un implante biodegradable con una matriz de liberación controlada de los anticonceptivos para evitar la necesidad de cirugía para la recuperación del mismo. El PCL es un candidato muy conveniente para este papel, debido a su lenta degradación, biocompatibilidad y la aprobación de la FDA. Ya se han preparado y caracterizado, por parte de algunos laboratorios, microsferas inyectables de PCL como un sistema de implante para la dosificación controlada de los esteroides anticonceptivos.

Se ha desarrollado un dispositivo, para dos años, que incluye PCL / Pluronic F68, compuestos llenos de polvo levonorgestral que fueron aprobados por la SFDA para llevar a cabo ensayos clínicos de fase II en humanos en China. Los estudios preclínicos con ratas y perros demostraron una buena cinética de liberación de levonorgestral de este dispositivo, sin efectos adversos. Después de la recuperación del implante a los 2 años, éste era físicamente estable, con una caída asociada en el peso molecular del polímero de 66.000 a 15.000 Da. Recientemente han sido desarrolladas por Zalefen unas microsferas de PCL con biomateriales multi componente constituidos por una matriz de hidrogel (metacrilato de 2-hidroxi etilo entrecruzado por dimetacrilato de glicol de etileno) con levonorgestral. Estas combinaciones son prometedoras debido a la posibilidad de conjuntar varios mecanismos de liberación adaptándolos a la administración de fármacos encapsulados. Las aplicaciones potenciales incluyen el diseño de dispositivos implantables con actividad a largo plazo, como exigen los anticonceptivos y tratamientos de reemplazo hormonal.

#### ▪ **Dispositivos de fijación.**

Kulkarni y Cutright fueron de los primeros en realizar experimentos sobre el uso de poliésteres alifáticos en el diseño de dispositivos de fijación interna. Kulkarni (1971) utilizó pasadores de L- y D-PLA extruido para la reducción de fracturas mandibulares en perros, y confirmó una mínima respuesta inflamatoria de los dos polímeros. Cutright (1971) estudió sobre la reducción de fracturas mandibulares en monos mediante ligaduras transóseas con materiales de sutura de EPL. Los animales fueron sacrificados desde las 2 hasta las 12 semanas. A las 12 semanas, las uniones óseas y las suturas fueron infiltradas por tejido conjuntivo celular con los fibroblastos, células endoteliales, los fagocitos mononucleares y células gigantes. Las suturas fueron sustituidas progresivamente por bandas de colágeno nuevo y el tejido conectivo vascular. La reacción tisular se limitaba a la zona perisutural inmediata.

Los estudios que utilizan PCL puro en aplicaciones ortopédicas son raros en la bibliografía actual. Un estudio involucró a la fijación del húmero de un conejo o con PCL reforzado con fibras de vidrio, frente al acero inoxidable, los resultados demuestran que, aunque causa menos estrés el PCL que el blindaje de acero inoxidable, la resistencia mecánica del PCL no era suficiente para la carga de aplicaciones de movimientos debido a las altas tasas de malas unión. Cabe señalar sin embargo, que existen varios estudios que explotan las propiedades positivas de PCL y mezclado éste con otros materiales productores de copolímeros y compuestos superiores que pueden tener propiedades deseables para su uso en aplicaciones donde se necesita un material más resistente.

Durante la última década se ha estudiado un compuesto de PCL para su aplicación como un implante reabsorbible, con el objetivo de reparación craneofacial. El PCL se polimeriza in situ y se ha reforzado con varias fibras diferentes incluidas las mallas de punto de vicryl, fosfato y sodio.

#### ▪ **Ingeniería de tejidos.**

Es el uso de una combinación de células, ingeniería bioquímica y los métodos de materiales, y equipos adecuados y factores físico-químicos para mejorar o reemplazar las funciones biológicas. La ingeniería de tejidos está estrechamente asociada con las aplicaciones para reparar o reemplazar partes de células o tejidos enteros (por ejemplo, hueso, cartílago, los vasos sanguíneos, vejiga, etc.) A menudo, los tejidos implicados requieren ciertas propiedades mecánicas y estructurales para su correcto funcionamiento. El término se ha aplicado también a los esfuerzos para realizar las funciones bioquímicas específicas que utilizan células dentro de un sistema de apoyo artificial (por ejemplo, un páncreas artificial, o un hígado bioartificial).

Acontecimientos de gran alcance en la ingeniería de tejidos, han dado un nuevo conjunto de piezas de repuesto para tejidos y estrategias de implementación. Los avances científicos en biomateriales, células madre, factores de crecimiento y diferenciación, y entornos biomiméticos han creado oportunidades únicas para la fabricación de tejidos en el laboratorio a partir de combinaciones de ingeniería y matrices extracelulares ("andamios").

Es en la fabricación de estos andamios donde el PCL, debido a sus propiedades reológicas y su versatilidad para la combinación con otros polímeros reabsorbibles, está tomando un importante papel. Actualmente se está trabajando en distintas líneas de investigación y desarrollo de estos andamios de PCL vasos sanguíneos, tendones cartílagos, huesos, ingeniería cardiovascular, que sería imposible describirlos todos detalladamente.

## 4. Configuración del mercado.

El objetivo de este capítulo es mostrar la situación actual del mercado de los envases de bioplásticos (BPL), las alternativas en términos de las mejoras tecnológicas, las condiciones del mercado, y las posibles políticas futuras y actuales.

Actualmente no hay mercado de BPL en España. El mercado de los biopolímeros se está desarrollando pero todavía no puede competir con los plásticos tradicionales. En la Unión Europea hay países que tienen en sus comercios frutas o verduras envasadas en bioplásticos, pero en España, el mercado de los bioplásticos se limita a la implantación de bolsas de la compra como alternativa a bolsas tradicionales, aunque ya hay empresas de biopolímeros instaladas y fabricando, como es Sphere y BASF.

En las previsiones que se hacen a nivel mundial para 2011 (Figura 4.1) se espera que el crecimiento de la capacidad global instalada para la producción de materiales biodegradables sea del 75% con respecto al presente. Aunque en la actualidad los valores absolutos no alcanzan ni el 1% de la demanda total de resinas plásticas en el mundo, se observa que el crecimiento de las resinas biodegradables es alto, especialmente en los mercados de envases.

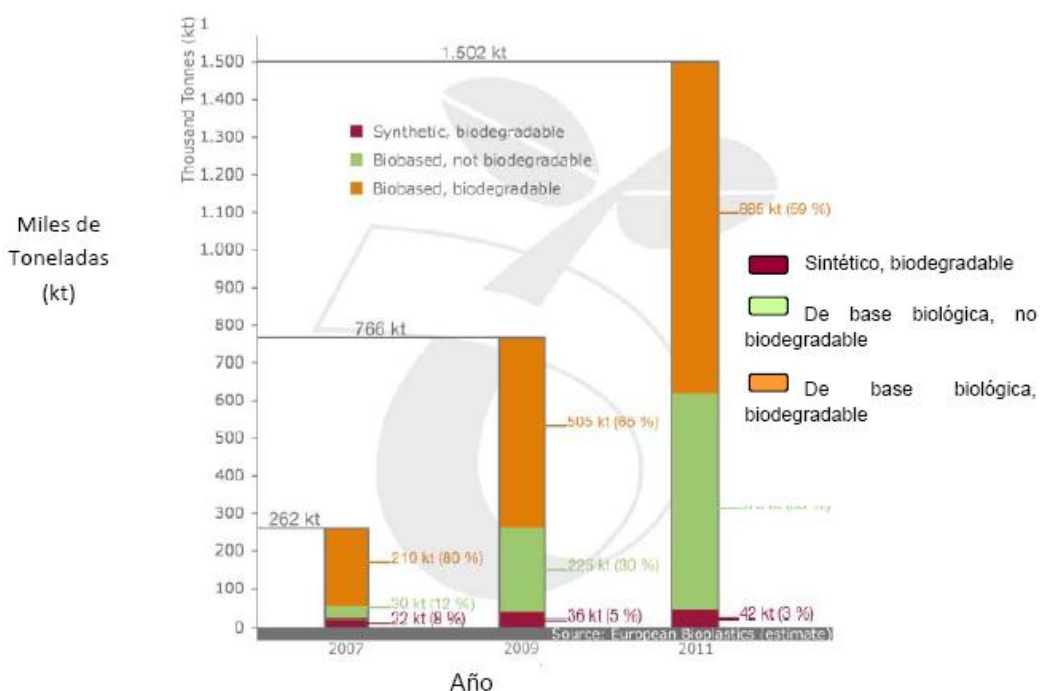


Figura 4.1: Capacidad de producción de BPL estimada para el 2011

Existe una combinación de factores que está impulsando el crecimiento y aceptación de las resinas biodegradables, aunque ninguno es por sí mismo determinante de ello, son los siguientes:

- El precio ascendente de las resinas derivadas del petróleo y polímeros derivados del petróleo (PDP).

- La concienciación de los consumidores sobre la necesidad de proteger el medio ambiente, adquiriendo productos “más ecológicos”.
- La madurez tecnológica ya alcanzada en la generación básica de productos con estas resinas.
- Las leyes gubernamentales que se están gestando en varios países, especialmente de Europa, fomentando el uso de estos productos biodegradables.

Estos factores explican por qué en los últimos cinco años los proveedores de envases han lanzado al mercado plásticos biodegradables hechos de una gran variedad de plantas, especialmente maíz, trigo y patata, confiando que la demanda responderá positivamente a sus ofertas.

Algunas compañías predicen que el mercado crecerá en Europa a una tasa de 20% anual. Y expertos, incluyendo a la Asociación de Polímeros Biodegradables y Grupos Afines (IBAW), estiman que con la calidad y precios existentes es posible contar con un potencial de crecimiento para copar cerca del 10% del mercado presente de materiales plásticos. Este mercado en Europa llega a 40 millones de toneladas al año de plástico. Estas previsiones se sustentan en el desarrollo técnico de estos materiales, que está progresando hasta el punto, en el que los BPL tienen ventajas competitivas sobre los PDP. Entre estas propiedades se encuentra la facilidad de impresión con una alta calidad sin recurrir a pretratamientos, el alto brillo inherente de estos productos y las propiedades barrera a los gases, aceites y grasas.

Estos resultados y la aceptación en el mercado motivan a los fabricantes a expandir sus capacidades de producción, e invertir en investigación para desarrollar nuevos proyectos y nuevas aplicaciones a los materiales biodegradables.

La longevidad y el tamaño del mercado de los BPL dependerán, por lo tanto:

- De la rapidez con la que se introduzcan en el mercado.
- De los precios del petróleo en relación con los productos agrícolas.
- Del ritmo de innovación en la investigación de biopolímeros.
- De la sensibilización de los consumidores hacia los beneficios del producto, haciendo que la demanda crezca rápidamente.

## 4.1. Oferta

En la actualidad, los fabricantes de plásticos de todo el mundo están orientando su desarrollo a utilizar materias primas renovables en lugar de fósiles, sin abandonar, por supuesto, su razón de ser originaria. Estos esfuerzos estaban concentrados sobre todo en Europa, Japón y los Estados Unidos, pero han empezado a surgir empresas en Australia, Brasil, China, India, Canadá, Corea y Taiwan, a partir del año 2005.

El sector de envases y embalajes, el de mayor ámbito de aplicación de los plásticos, ha experimentado un fuerte crecimiento en los últimos tiempos. Se observa que la mayor parte de estos envases y embalajes denominados “ecológicos” se utilizan para alimentos frescos como fruta y verdura y para productos higiénicos.

Algunos de los factores a considerar para un buen desarrollo del mercado de los BPL, es aplicar una eficaz estrategia de marketing, estrategias de comercialización y formas conexas de la producción/ actividades de I+D. Como ejemplos:

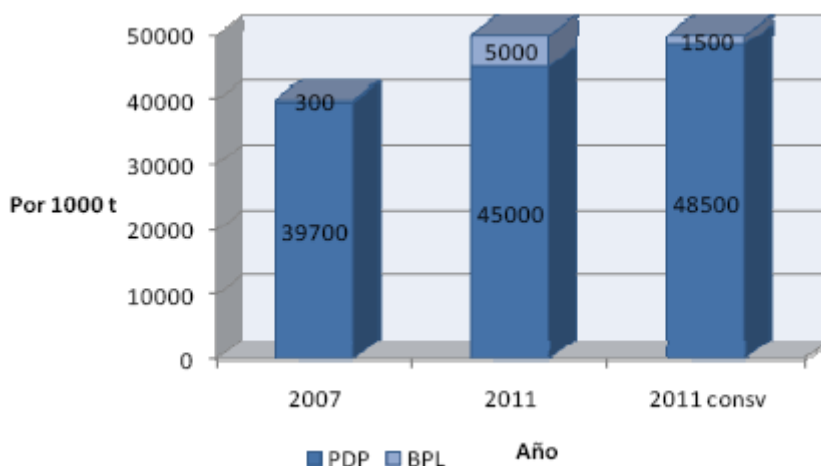
- Selección del segmento de mercado (embalaje, agricultura, automoción, construcción, medicina), las regiones geográficas y mercados objetivo.
- La mejora en las tecnologías de procesamiento están permitiendo un mayor control de las estructuras macromoleculares que permiten que las nuevas generaciones de polímeros no sean más caros. Ejemplos de ello son aplicaciones biomédicas en implantes, odontología y cirugía, que están creciendo rápidamente. Tecnologías de fermentación; mejora genética de las plantas, mejora molecular de las resinas molecular, la producción de vegetales para materias primas o de energía o de ambos; el uso de los OMG (Organismos Modificados Genéticamente) o no OMG en la fermentación y la producción de biomasa.
- Apoyo de las políticas gubernamentales y el entorno reglamentario general: la legislación sobre medio ambiente, el tratamiento de los residuos puede tener un efecto sobre el crecimiento de las ventas de plásticos para diversas resinas. El Protocolo de Kyoto y posteriores, probablemente incidirá en que aumente la demanda de determinados materiales biodegradables.

Se observa que la propuesta más factible de desarrollo sería la de hacer un uso en cascada de los recursos naturales, de manera que primero tengan una vida útil dentro de la aplicación de la industria plástica o química y después se conviertan en biocombustible, bioenergía o abono.

Para los fabricantes de BPL, el soporte a la industria es fundamental en este momento; particularmente para una entrada al mercado a gran escala. La IBAW estima que aproximadamente el 10% de las áreas de aplicación que los plásticos tienen hoy en día puede ser cubierta con los BPL disponibles actualmente. Para que esto sucediera, sin embargo, sería necesario que hubiera cinco millones de toneladas de biopolímeros en Europa, y actualmente la capacidad de producción alcanza sólo las 300.000 toneladas.



El potencial que el sector tiene sólo se alcanzará si se dan las condiciones de inversión necesarias.



*Figura 4.1. Tipo de producto implantado por los países de la UE (Fuente: IBAW International Biodegradable Polymers Association & Working Groups)*

**Tabla 4.1:** Tipo de uso del producto en los países de la UE. Fuente: IBAW International Biodegradable Polymers Association & Working Groups

| Tipo de producto               | Austria | Países Bajos | Inglaterra | Francia | Alemania | Italia | Escandinavia | España | Suecia |
|--------------------------------|---------|--------------|------------|---------|----------|--------|--------------|--------|--------|
| Envases de alimentación        |         |              |            |         |          |        |              |        |        |
| Envases de mercancías a granel |         |              |            |         |          |        |              |        |        |
| Bolsas de la compra            |         |              |            |         |          |        |              |        |        |
| Envases Frutas/Verduras        |         |              |            |         |          |        |              |        |        |
| Catering                       |         |              |            |         |          |        |              |        |        |
| Otros                          |         |              |            |         |          |        |              |        |        |
| Bolsas de basuras              |         |              |            |         |          |        |              |        |        |
| Film para agricultura          |         |              |            |         |          |        |              |        |        |
| Juguetes                       |         |              |            |         |          |        |              |        |        |

La Tabla 4.1 informa sobre el tipo de producto que hay en los distintos mercados europeos. En España se observa que los únicos productos que actualmente hay en el

mercado son bolsas de la compra, y de basura, film para agricultura y envases para mercancía a granel.

#### ***4.1.1. Factores que afectan a la oferta***

##### *Factor político*

El desarrollo de los biopolímeros va a venir determinado, entonces, por las políticas de apoyo, que se realicen en este mercado. En general, las actuales políticas son:

- Incentivar el reciclado, la reutilización de los envases, y sobre todo la minimización de residuos. En Europa, existen campañas para incentivar el reciclado, la reutilización de los envases, y sobre todo la minimización de residuos, por todos conocidos.
- Responsabilidad del envasador y la política de devolver el envase.
  - La aceptación de la devolución del envase con el fin de disminuir la cantidad de residuos que va a los vertederos. Estas políticas han demostrado ser eficaces para los productos que son de alto valor, tienen un alto riesgo, se eliminan de forma inadecuada y tienen una baja tasa de transacciones que la han centralizado en la producción y distribución y tienen una estrecha y continua relación con el cliente.
  - Los fabricantes están obligados a asumir la responsabilidad del reciclado de los envases y pagar los costes para la adecuada gestión de los residuos: proceso de recogida, selección y reciclado.
- Políticas de eliminación en los vertederos.

El aumento de la tasa de reciclaje y el cambio a los envases biodegradables, podría disminuir el volumen de residuos sólidos y contribuir a la eliminación de problemas en el futuro en los vertederos.

- Ayudas de investigación para BPL.

Los polímeros compostables hechos de recursos agrícolas representan un paso importante para sustituir los recursos no renovables, similar a lo que ha pasado con las energías renovables. La investigación de BPL se está llevando a cabo con el apoyo y liderazgo del gobierno (Plan Nacional de I+D+i, programa de materiales), industria y el mundo académico.

A fecha de hoy, existen unos 355 proyectos financiados por la Unión Europea sobre materiales biodegradables, de los cuales 122 son sobre polímeros biodegradables, siendo los más destacables:

- *Proyecto PICUS, (2007): plástico 100% degradable para aplicaciones agrícolas, tutores y mallas para envases.*

- *BIODESPO, (2007): Mecanismos de biodegradación de polímeros biodegradables para aplicaciones agrícolas en el suelo.*
- *PROTEC (2007): Tecnología para el procesamiento de polímeros biodegradables para aplicaciones médicas.*
- *BIOPAL (2006): Algas como materia prima para la producción de bioplásticos y biocomposites contribuyendo al desarrollo sostenible de las regiones costeras de Europa.*
- *BIOPLASTICS (2005): Plásticos biodegradables para el medio ambiente*

Estos proyectos marcan las líneas de investigación básicas que precisa el sector y que se presentan a continuación:

- Nuevas materias primas y combinación con otros materiales (biocomposites) para envases
- Aplicaciones biomédicas
- Aplicaciones agrícolas para películas de invernadero y mallas de frutas, así como biodegradabilidad de los BPL para utilizarlos como compost.

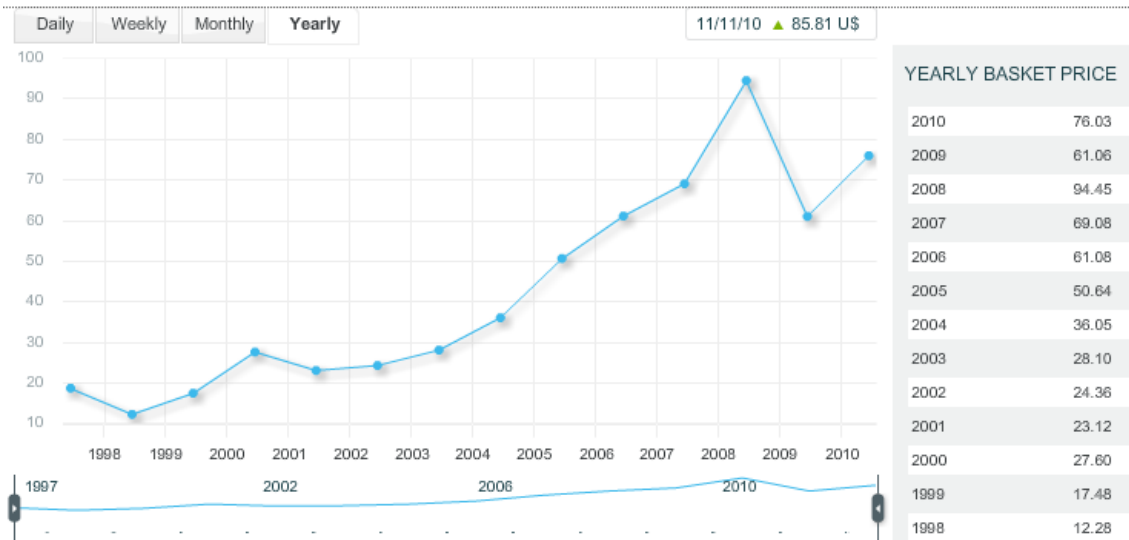
### Precio del petróleo

La industria del petróleo se ha convertido en la fuerza motriz inicial de la tecnología del BPL, por las fluctuaciones al alza en los precios del petróleo que influyen en la industria plástica. Debido a los altos precios del petróleo los fabricantes tienen que absorber el aumento de los costes en su margen, siendo una alternativa la producción de BPL que, en principio, deberían tener un precio más estable, siendo el precio de los BPL, entonces, el que determine la rentabilidad de estos.

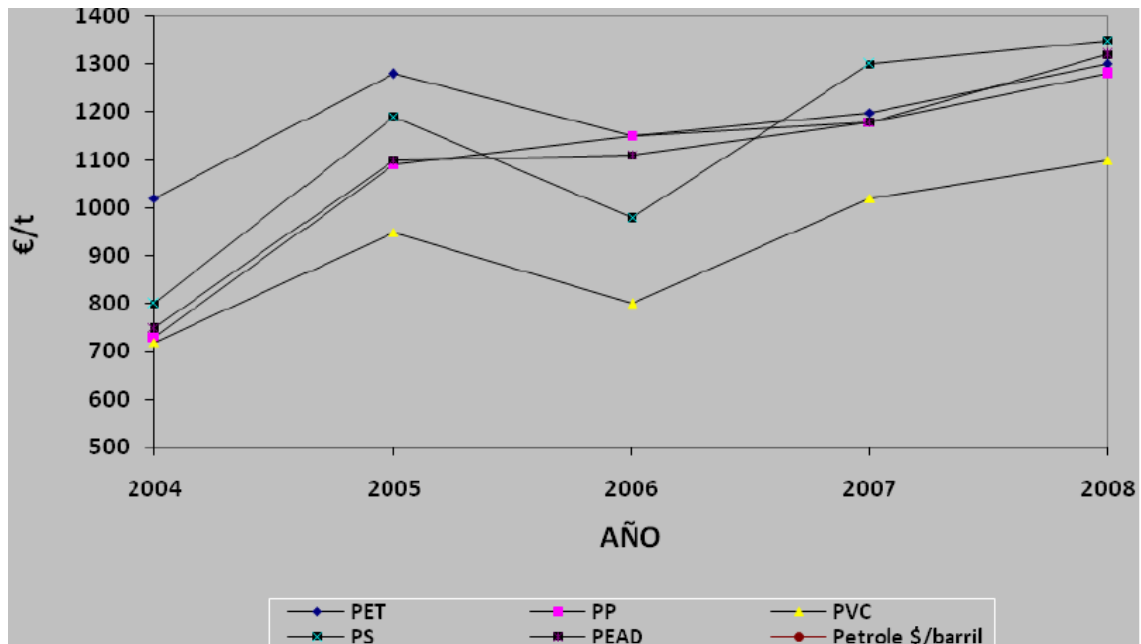
En la Figura 4.2 se muestra la evolución del precio del petróleo en los últimos años, y cómo los conflictos políticos y los recursos disponibles, han hecho que se dispare el precio del petróleo. En 1995 el precio era de 16,86 \$ el barril y actualmente el precio sobrepasa los 115 \$ el barril por lo que en 13 años el precio ha aumentado 100 \$ el barril.

Evidentemente existe una correlación directa entre el aumento del precio del petróleo con el aumento de precio de los distintos PDP. Esta relación se muestra en la Figura 4.3, para los años 2004-2008.

Se estiman un aumento del precio en distintos polímeros de casi un 40%. En el caso del PP (polipropileno), ha aumentado de 730 €/t a finales de 2004, a 1.280 €/t para finales de 2008, correspondiente a casi el 43%. Este aumento del precio de los PDP afecta positivamente, en principio, al desarrollo del mercado de los BPL, ya que el precio de éstos, comparativamente, empieza a ser más competitivo.



*Figura 4.2. Evolución del precio del petróleo 1997-2010*



*Figura 4.3. Evolución de precio de los distintos PDP*

#### 4.1.2. Sectores de utilización de los bioplásticos

Los BPL están empezando a introducirse en algunos sectores de mercado. Los factores clave de esto han sido:

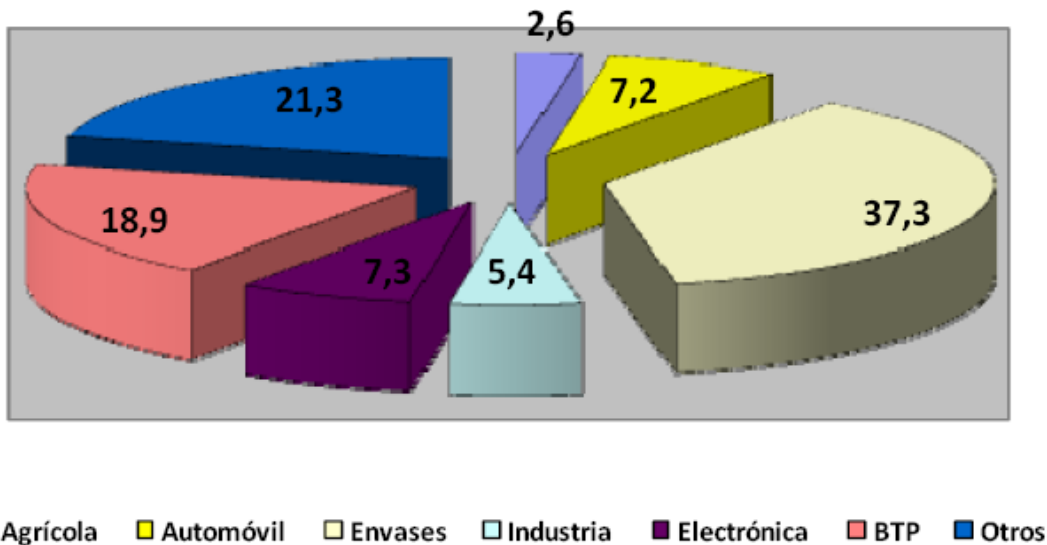
- Los procesos de transformación de estos nuevos polímeros son similares a los aplicados para polímeros tradicionales.
- Algunos productos ya han alcanzado el rendimiento técnico previsto.

Los sectores más importantes del mercado en los que se han introducido los BPL son:

1. Envases
2. Desechables
3. Bolsas de la compra
4. Eléctrico-electrónico
5. Automóvil
6. Sanitario
7. Agrícola

Partiendo de los siguientes porcentajes de consumo de plástico en Europa (Figura 4.4) en los distintos sectores, se estima que los bioplásticos coparán un 10% del mercado del plástico.

Uno de los más importantes sectores tanto en el sector plástico como en el de los bioplásticos será el sector de los envases, con un 37% del consumo total.



*Figura 4.4. Distribución del consumo actual de BPL por sectores*

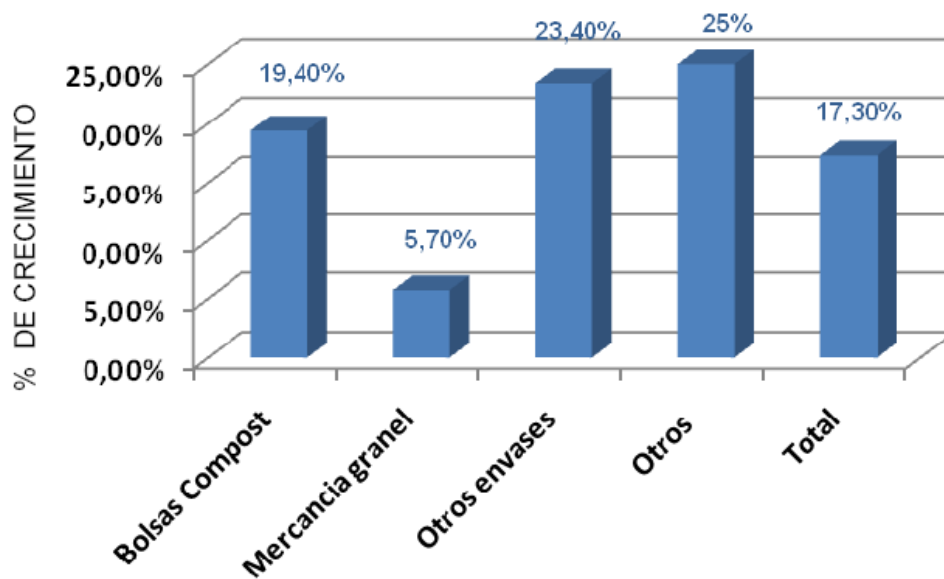
Los porcentajes de consumo de los distintos sectores son: sector agrícola 2,6%, sector automóvil 7,2%, construcción (BTP) 18,9%, embalajes 37,3%, industria 5,4%, electrónica 7,3%, Otros 21,3% de un total de 300.000 t.

En la Tabla 4.2 y en las Figuras 4.5 y 4.6 se hacen unas estimaciones del crecimiento de las distintas aplicaciones de los BPL en el mercado, siendo la aplicación de mayor importancia, las bolsas de supermercados compostables, en las que se depositará la materia orgánica doméstica de forma que directamente se lleve a compostar.

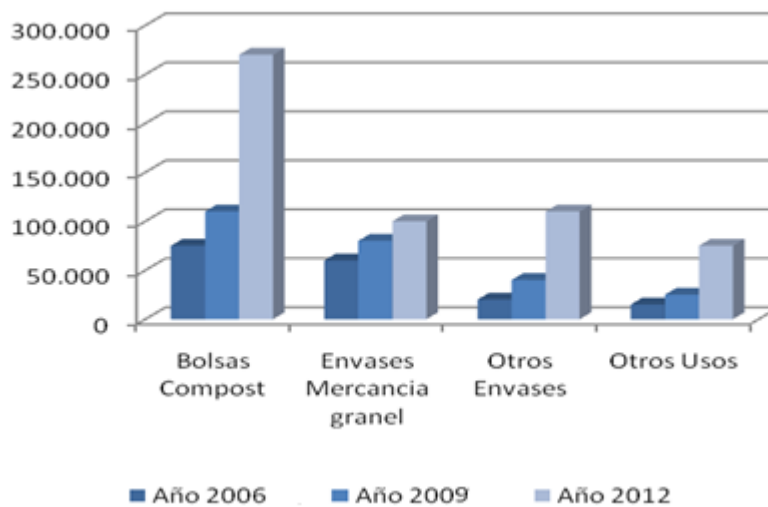
También hay que destacar el porcentaje de crecimiento que tendrán los envases de mercancías a granel, un 5,7%, siendo una de las aplicaciones de mayor crecimiento de los BPL y en el que actualmente ya tienen un importante porcentaje del mercado.

Tabla 4.2. Aplicaciones de los BPL y perspectiva de crecimiento anual.

| <b>Aplicaciones</b>                                     | <b>Año 2006</b> | <b>Año 2009</b> | <b>Año 2012</b> | <b>% 2007-2012</b> |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| <b>Bolsas compostables</b>                              | 73.636          | 110.000         | 266.363         | 19,4               |
| <b>Envases de mercancías a granel</b>                   | 69.091          | 73.636          | 97.273          | 5,7                |
| <b>Otros envases</b><br>(higiene, agricultura, médicos) | 23.182          | 36.818          | 105.454         | 23,4               |
| <b>Otros</b>  | 15.000          | 25.455          | 77.727          | 25                 |
| <b>Total</b>  | 185.909         | 245.909         | 245.909         | 17,3               |



*Figura 4.5. Porcentaje de crecimiento anual (Tasa media de crecimiento anual)*



*Figura 4.6: Estimación del crecimiento en toneladas*

## 4.2. Demanda

En España, a título informativo, según la Figura 4.7 se habrían consumido en el año 2006 casi seis millones de toneladas de plástico y producido cinco millones cuatrocientas mil toneladas del mismo.



*Figura 4.7: Consumo vs. Producción de plásticos en España (t)*

Actualmente en España no hay un mercado de BPL como tal, solamente existen pequeños segmentos que están apostando por ello, sobre todo en la fabricación de bolsas para la compra y debido principalmente a la tendencia política española de disminuir su utilización. Por ello se va a establecer un escenario comparado para ver la evolución de la demanda a través de mercados algo más maduros, como los Estados Unidos. Hay que tener en cuenta que el mercado de EE.UU no llega a ser un mercado maduro, pero sí que lleva bastante tiempo con productos realizados a partir de bioplásticos y se puede ver la demanda de plásticos degradables y la estimación de crecimiento de distintos biopolímeros con el tiempo.

Tabla 4.3. Evolución de la demanda de plásticos degradables en EEUU (t)

|                                       | Año 2006 | Año 2009 | Año 2012 | %Crecimiento anual |       |
|---------------------------------------|----------|----------|----------|--------------------|-------|
|                                       |          |          |          | 00/05              | 05/10 |
| <b>Demanda de plástico degradable</b> | 55.000   | 104.300  | 266.800  | 13,7               | 16,8  |
| <b>Biodegradable/ Compostable</b>     | 37.200   | 78.000   | 190.020  | 16                 | 19,5  |
| <b>Fotodegradable</b>                 | 17.200   | 22.700   | 29.020   | 5,6                | 5,1   |
| <b>Otros</b>                          | 453      | 3.630    | 7.257    | 51,6               | 14,9  |

Como puede observarse la mayor demanda se va configurando claramente hacia los plásticos biodegradables/compostables, que suponen algo más de la mitad de la



demanda global. En cuanto al crecimiento de estos BPL compostables (Tabla 4.4), el PLA es el que tiene mayor proyección con un 30% anual.

El envasado de los alimentos es el sector con mayor crecimiento dentro de los envases de plástico, junto con los envases de bebidas, que representan aproximadamente el 70% de los 100 billones de \$ que mueve el mercado de los envases en EE.UU, y más de la mitad del mercado de los plásticos en todo el mundo. Si bien muchos de los productos de plástico de consumo están diseñados para una vida útil relativamente larga, en el caso del envasado del plástico para alimentos va a ser rápidamente desechado (vida útil muy corta).

Tabla 4.4. Crecimiento de biopolímeros compostables en EE.UU.

| % de crecimiento anual 2005-2010 |     |
|----------------------------------|-----|
| PLA                              | 30% |
| Base de almidón                  | 18% |
| Base de poliéster degradable     | 24% |

Estos crecimientos de la demanda de BPL vienen determinados por varios factores, muy semejantes a los que configuran la oferta:

- Propiedades físico-químicas con respecto a los plásticos convencionales.
- Coste todavía demasiado alto.
- La dificultad de entrar en la cadena de los minoristas y mayoristas.
- El factor de concienciación ambiental. Al principio haciendo un llamamiento a los “consumidores verdes”, que van a ser aquellos que estarán dispuestos a pagar por una percepción de tecnología ecológicamente beneficiosa, hasta que los precios de los envases sean lo suficientemente bajos para competir en el mercado de los envases de plástico tradicional.
- Adopción de políticas favorables a los envases de bioplásticos. Los gobiernos europeos y japonés, están adoptando legislaciones nacionales sobre la responsabilidad de los fabricantes y los importadores para garantizar el reciclado de los envases y promover activamente el compostaje doméstico de recolección de residuos orgánicos.

Las estrategias a seguir por los fabricantes de BPL se traducen básicamente en dos:

- Acción sobre los envasadores
- Acción sobre los consumidores

### **a) Acción sobre los envasadores**

Los plásticos fabricados con polímeros compostables tienen el potencial suficiente para ganar una considerable cuota de mercado dentro del sector de envasado de alimentos, al tiempo que reducen el impacto ambiental de los residuos de envases y la dependencia relativa del petróleo. Sin embargo, el entramado que se está creando alrededor de la utilización de estos productos, es muy complejo, ejerciéndose la presión sobre el envasador, para generar un mercado “verde” alrededor de los BPL en el que intervienen numerosos agentes.

En este entramado, los medios de comunicación y el marketing, las ONG (grupos ecologistas) y las asociaciones de consumidores ejercen una presión importante sobre el envasador y van a crear un clima social que influirá, sin duda, en las políticas ambientales que apoyen la producción y utilización de estos envases.

Al consumidor, además, se le indicará que su gestión va a ser muy sencilla y cómoda, al depositar estos envases junto con los residuos orgánicos cuya gestión final va a ser la del compostaje y, en el peor de los casos, su biodegradabilidad en el vertedero, caso que alguna fracción de éstas se escapase de la gestión adecuada.

En definitiva, se pretende por parte de los fabricantes de BPL, que aquellos envases destinados a contener alimentos sólidos frescos o congelados (carnes, pescados, frutas), secos (bollería, repostería) o líquidos (lácteos, zumos) y cremosos (yogures, mantequillas), de pequeño tamaño, comprados por el consumidor de forma habitual, sean de BPL compostable, de manera que el propio consumidor sepa ya de antemano que estos envases tienen que ir con la fracción orgánica del residuo, sin necesidad de tener que identificar el envase.

Todo ello conduciría, sin duda, a que de una forma generalizada, los envasadores se pongan de acuerdo para seguir esta estrategia y no utilizar los PDP, como hasta ahora.

### **b) Acción sobre los consumidores**

Se parte de una situación social de ejemplo de fomento de las energías renovables frente a las energías fósiles, la población es más consciente de los residuos que se generan y con una mayor preocupación por el medio ambiente que hace unos años.

Los fabricantes de BPL saben que esto va a ayudar al desarrollo del mercado de los bioplásticos, por su mejora de gestión de los residuos y su menor impacto de producción de gases de efecto invernadero.

Varios estudios confirman esta mayor concienciación y cómo los nuevos consumidores están dispuestos a pagar más por artículos en envases biodegradables a que sean en PDP.

Dentro de estos estudios está el Proyecto Kassel; que se llevó a cabo para promover y aumentar el uso de envases biodegradables y la sustitución de los envases convencionales, así como para estudiar el reciclaje o destino de estos productos a través de la recogida de residuos orgánicos municipales. La realización para el proyecto de una

encuesta sobre la sustitución de los envases tradicionales por los biodegradables, concluyó que:

- El 75% de los consumidores aceptaría pagar más por el embalaje biodegradable.
- La aceptación de la sustitución de PDP por los BPL, siendo el argumento más convincente para este cambio el que sean compostables antes de que estén fabricados por productos renovables.

Otro estudio más reciente es el realizado por Nielsen y publicado en marzo de 2008, sobre el empaquetado de los alimentos realizado a escala mundial, donde la conciencia ecológica está claramente establecida entre los consumidores; sólo uno de cada diez consumidores de todo el mundo no eliminaría ningún aspecto del empaquetado a favor del medio ambiente.

Los consumidores españoles participantes en este estudio, muestran conciencia ecológica a la hora de prescindir de alguno de los aspectos del empaquetado si ello beneficia al medio ambiente. Así, el 55% de los españoles consultados renunciaría a los embalajes diseñados para transportar los productos con facilidad (bolsas de compra); el 52% renunciaría a los preparados para apilar y almacenar fácilmente en casa (film de envasado de latas de bebidas y botellas) y un 45% a los que se pueden utilizar para preparar los alimentos o como recipientes reutilizables (bandejas).

Los porcentajes descienden notablemente en otros aspectos de los embalajes: sólo un 32% de los consumidores españoles renunciaría al empaquetado que conserva los productos para que duren más o permanezcan más frescos; el 25% a la información etiquetada, como las instrucciones de preparación y de empleo de los alimentos; y el 23% al destinado a conservar los productos en buenas condiciones, limpios y sin que nadie los haya tocado.

Uno de cada diez españoles, el 10% del total, no está dispuesto a renunciar a ninguna de estas características del empaquetado por el medio ambiente.

En general, los europeos y los norteamericanos coinciden en los tipos de empaquetado a los que renunciarían para ayudar al medio ambiente. Cerca del 60% de los europeos y norteamericanos prescindiría del empaquetado diseñado para apilar y almacenar en casa, y un 55% también afirma estar dispuesto a prescindir de paquetes en los que se puede preparar los alimentos o que se pueden conservar en casa como recipiente reutilizable.

A la vez que crece la preocupación y conciencia por el respeto al medio ambiente, los consumidores de todo el mundo reclaman a los fabricantes y distribuidores de productos de gran consumo cada vez más medidas de protección del medio ambiente.

En la encuesta mundial sobre conciencia ecológica que realiza Nielsen dos veces al año, el porcentaje de consumidores afirmaron estar muy concienciados sobre los desechos asociados al empaquetado, verificándose un aumento del 31% al 40% entre mayo y noviembre de 2007. Habiendo aumentado la preocupación por los desechos asociados de envases más que ninguna otra cuestión ecológica, incluidas la preocupación por el

cambio climático, la escasez de agua, la contaminación atmosférica y del agua y el empleo de pesticidas.

A partir del estudio anterior, se observa cómo el consumidor español está concienciado con la problemática de los envases y el medio ambiente, siendo esta conciencia ambiental el factor decisivo que hará que se desarrolle la demanda de BPL.

Los consumidores concienciados con el problema ambiental van a comprar envases de BPL, aún siendo más caros en principio, por las ventajas ambientales en la gestión de los residuos y la disminución de los gases de efecto invernadero.

#### **4.2.1. Demanda de los BPL en los principales sectores**

Finalmente, respecto a la demanda se hace un análisis sintético del consumo o demanda de BPL en los principales sectores:

##### **Sector del envase**

La producción de envases y embalajes es el subsector más grande de la industria de transformación de plásticos, ya que constituye la tercera parte de la demanda. La industria alimentaria es el principal usuario, seguida de las industrias de bebidas y de distribución. También los productos farmacéuticos, de limpieza y los cosméticos emplean cantidades importantes de envases y embalajes.

Por todo esto y previendo una legislación futura restrictiva encaminada a reducir el peso y volumen de los envases y embalajes actuales, las industrias plásticas podrían estar muy interesadas en introducir en el mercado envases y embalajes biodegradables.

El sector del envase se convierte en la oportunidad de mercado más importante para el desarrollo de los bioplásticos. Con este escenario, más la opinión pública en general a favor de materiales biodegradables, se sigue investigando para conseguir las mismas propiedades que los plásticos convencionales. Por ejemplo, para los envases de alimentos se tienen que cumplir las siguientes condiciones:

- Protección del alimento frente a agentes externos.
- Compatibilidad envase-alimento.
- Funcionalidad (adecuación a las necesidades del consumidor).
- Disponibilidad en el mercado.
- Adecuación a la normalización técnica y a la legislación.
- Posibilidad de comunicar información al consumidor.
- Compatibilidad medio ambiental.
- Precio adecuado.

Y esto está aún en fase de experimentación, o al menos no se tienen resultados contrastados a nivel mundial. Analizando los distintos tipos de biopolímeros, se observa

que los de base de almidón presentan el problema de su fragilidad, lo que hace que no puedan ser empleado en la fabricación de películas con propiedades mecánicas adecuadas, a no ser que se mezcle con otros polímeros como el PCL, PLA, PVOH.

La celulosa, tiene la ventaja de que es muy abundante y económica, pero para envases tiene los inconvenientes de naturaleza hidrofílica y estructura altamente cristalina.

El PLA, tiene como ventaja la de su obtención a partir de fuentes renovables, con propiedades mecánicas, propiedades de barrera a humedad y transparencia. Los posibles usos son botellas, envases rígidos, películas flexibles, y espumas. Los inconvenientes del PLA son la fragilidad, baja resistencia a altas temperaturas, no son resistentes al microondas, ni tiene propiedades barrera al O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

La tendencia del mercado de los envases, es sustituir en los supermercados los embalajes para frutas y comidas envasadas por otros fabricados de biopolímeros. Esto evitaría, según sus fabricantes, que muchísimos de los envases acabasen en los vertederos ya que se podrían compostar directamente con la materia orgánica.

Numerosas cadenas de supermercados y almacenes en Europa están favoreciendo el uso de estos envases biodegradables para satisfacer el interés de los consumidores de reducir el uso de fuentes fósiles y evitar el cambio climático. Las empresas saben que los envases biodegradables tienen aceptación entre el público con conciencia ambiental y quieren mostrar su apoyo al desarrollo sostenible adoptándolos en sus planes de mercado.

Los envases hechos de bioplásticos tienen bastante aceptación en los mercados que están implantados como es en Alemania, Inglaterra y Estados Unidos, aun siendo más caros que los envases convencionales. Pero a medida que aumente la demanda (por tanto la producción), irá disminuyendo el precio de éstos.

Los desafíos pendientes detectados en el uso de biopolímeros para envasado de alimentos son:

1. Films y recubrimientos comestibles (mejora de propiedades barrera, sustitución de otros materiales de envasado).
2. Envasado activo (secuestradores de oxígeno, agentes antimicrobianos).
3. Envasado en atmósferas modificadas (control de las propiedades barrera a gases, reducción del crecimiento microbiológico).
4. Obtención de sistemas multicapa en base biodegradable.
5. Fabricación de sistemas con diversas morfologías y tamaños.

### **Sector del desechable**

Una de las tendencias del mercado de los BPL es el sector del desechable, en un principio dirigido al sector público (militar, gobierno, escuelas y colegios, universidades, hospitales y residencias asistenciales), ya que éste actuaría como

promotor/usuario de BPL, especialmente en el envasado de los alimentos, utensilios, platos, tazas y fomentaría su uso.

La ventaja añadida de utilizar bioplásticos para la producción de los materiales desechables, es la gestión de sus residuos, ya que se compostaría directamente con los residuos orgánicos.

### **Bolsas de plástico**

El sector de la fabricación de bolsas de plástico es un mercado de gran importancia, en España se consumen 100.000 t/año. La tendencia existente a disminuir su utilización antes de 2010, plantea su sustitución por bolsas fabricadas de bioplásticos o de plásticos biodegradables. En el mercado español es uno de los productos que actualmente se están fabricando con biopolímeros. Sphere y Biosource comercializan este tipo de bolsas fabricadas con bioplásticos y grandes superficies como Alcampo ya ofrecen a sus clientes bolsas realizadas con estos materiales.

### **Sector electrónico:**

Algunas marcas comerciales están investigando y fabricando distintos componentes a base de biopolímeros que sustituyen a los polímeros tradicionales, así Motorola ha creado una cubierta para sus teléfonos móviles que puede ser reciclada mediante compostaje, Pioneer, Sanyo y Sony han desarrollado discos de almacenamiento, Fujitsu, Hewlett-Packard o Nec han fabricado carcasas de ordenador y Sharp ha anunciado que mezclará plásticos biodegradables con plásticos comunes de equipos desechados para la fabricación de nuevos productos. Nokia, con su política medioambiental, aparte de reducir en un 60% en peso sus embalajes y realizarlos de materiales reciclables, está fabricando terminales con 50% de BPL y reduciendo el consumo energético de la fabricación de una unidad en un 95% sobre el mismo producto con métodos convencionales.

### **Sector del automóvil**

El sector automovilístico también está investigando para sustituir piezas realizadas con plástico convencional por otros realizados a partir de un biopolímero. Este es el caso de Toyota que tiene en proyecto construir una fábrica para producir PLA a partir de caña de azúcar con una producción de 1.000 t/a o Mazda que también está fabricando bioplásticos a partir del maíz, para su utilización en interiores y exteriores de automoción.

También a partir de bioplásticos se va a fabricar biocombustibles, en la Polytechnic University's National Science Foundation (NSF) Center for Biocatalysis and Bioprocessing of Macromolecules (CBBM) en E.E.U.U, han desarrollado un nuevo bioplástico basado en aceites vegetales; así como un proceso basado en la biotecnología que permite a partir de enzimas, romper y sintetizar el biopolímero transformándolo en biodiesel.

Este proceso está siendo financiado en los Estados Unidos, dentro de su tecnología militar. Las unidades militares generan una gran cantidad de residuos de envase, los cuales podrían ser aprovechados en su transformación como combustible. Esto supone

un doble beneficio al disminuir la cantidad de residuo a eliminar y disminuir la cantidad de combustible que debe de ser enviado a sus unidades.

### **Sector sanitario**

Se investiga su aplicación en la medicina, para productos desechables, para desarrollo de tejidos en medicina regenerativa, y también para elementos necesarios en cirugías de huesos como tornillos biodegradables.

### **Sector agrícola**

Los materiales biodegradables van a aportar soluciones a las preocupaciones ambientales en el sector de la agricultura, la horticultura y la silvicultura. Por razones técnicas como la recogida de plásticos en el campo y el transporte de estos a plantas de reciclaje, razones legislativas ya que la quema de las capas de cobertura de películas en campos abiertos está prohibido, razones temporales debido a que se utiliza sólo durante cortos periodos de tiempo, y por último razones económicas ya que se elimina la fuerza de trabajo.

Muchos productos son por lo general compuestos de mezclas de almidón y co-poliéster biodegradable. Esto es particularmente cierto en el caso de películas puestas en el mercado por Novamont o ULICE (Francia), que se tratade mezclas de almidón y el producto Ecoflex (origen petroquímico) de BASF.

Otras tecnologías se basan en la combinación de plantas de fibras y polímeros biodegradables. En el ámbito de la horticultura y la silvicultura se fabrican macetas para trasplantar las plantas, así como mini-invernaderos para la protección de éstas.

## **4.3. Precio**

### **Diferencias de precios con los polímeros tradicionales**

En función de las diferentes tecnologías de proceso y las fuentes de energía (combustibles fósiles, fuentes renovables) van a existir distintos costes asociados.

Como ya se ha explicado anteriormente, la diferencia de precios entre los BPL y los PDP está disminuyendo, pero aún es elevada. Ello es debido a varios factores:

- La producción es bastante pequeña para que el coste disminuya.
- Se necesita tecnología más eficiente.

Según Nature Works, el precio del PLA disminuye considerablemente desde 1998 hasta 2010 (ver Tabla 4.5). Esto conlleva que el PLA cada vez es más competitivo con respecto a los polímeros tradicionales.

Se observa un descenso del precio del PLA desde los 50 €/kg en 1998 a 1,5 €/kg en 2010. Esto es debido principalmente a un aumento de la producción y una mejora tecnológica. Es de prever que en los próximos años y hasta el 2010, el precio del PLA

se mantenga en la franja del 1-1,5 €/kg debido al incremento del coste de la materia prima y del propio petróleo.

Tabla 4.5. Evolución del precio del PLA

| <b>Precio del PLA</b> |                    |
|-----------------------|--------------------|
| <b>Año</b>            | <b>Precio €/kg</b> |
| 1998                  | 50                 |
| 2002                  | 3-6                |
| 2006                  | 1,8-2,4            |
| 2008                  | 1,55               |
| 2010                  | 1,5                |

**Influencia en el precio de la disponibilidad de cultivos y terrenos agrícolas y del empleo generado**

Se parte de una situación agrícola en la que existe mayor demanda que oferta de cereales, y esta situación está impulsada, por el desarrollo de la industria de los biocombustibles y la utilización de estos recursos para otros usos que no son el alimentario.

Esto ha provocado que los precios internacionales de la mayoría de los cereales hayan subido de una forma significativa en 2008/09, y según el último informe de la FAO, “Perspectivas de cosechas y situación alimentaria” la previsión actual es que se mantengan altos en 2009/0. En este informe se hacen unas previsiones de crecimiento de cereales secundarios, donde la mayor parte del incremento será en el maíz, ya que se espera que se eleve su utilización industrial para fabricar bioetanol, habiéndose estimado también crecimientos en el trigo y en arroz.

Hay que tener en cuenta que aunque exista una previsión de crecimiento en la introducción de cultivos industriales, éstos tendrán que cumplir con las reglamentaciones ambientales, y contribuir a un desarrollo sostenible tanto en la fase de producción de los cultivos, como en la fase de procesamiento de las materias primas.

Otro aspecto a tener en cuenta es su rentabilidad energética, si realmente no se consume más energía en el proceso que la que se ahorra por no depender del petróleo para



fabricar los polímeros en los siguientes pasos: en arado, siembra, abonos, riegos, insecticidas, cosechas, transporte, almacenaje, transformación y un largo etcétera que provienen esencialmente de la energía fósil.

Para la fabricación de BPL se debe tener en cuenta la productividad agrícola por hectárea de los cultivos más representativos y el rendimiento obtenido por cada tonelada de materia prima (Tabla 4.6)

Tabla 4.6. Productividad agrícola y rendimiento por cultivo

| <b>Especie</b> | <b>Rendimiento<br/>(t planta seca/t<br/>BPL)</b> | <b>Productividad<br/>agrícola (UE)<br/>(t/ha)</b> | <b>Superficie<br/>unitaria<br/>(t BPL/ha)</b> | <b>Superficie<br/>requerida<br/>(300.000 t)</b> |
|----------------|--|---|---|---|
| <b>Trigo</b>   | 1,6  | 4,35  | 2,71  | 110.700   |
| <b>Cebada</b>  | 1,6  | 4   | 2,5   | 120.000   |
| <b>Maíz</b>    | 1,29   | 6,88  | 5,53  | 56.285  |
| <b>Patata</b>  | 1,97   | 27  | 13,7  | 21.900  |
| <b>Soja</b>    | 7,11   | 2,4   | 0,33  | 909.000   |

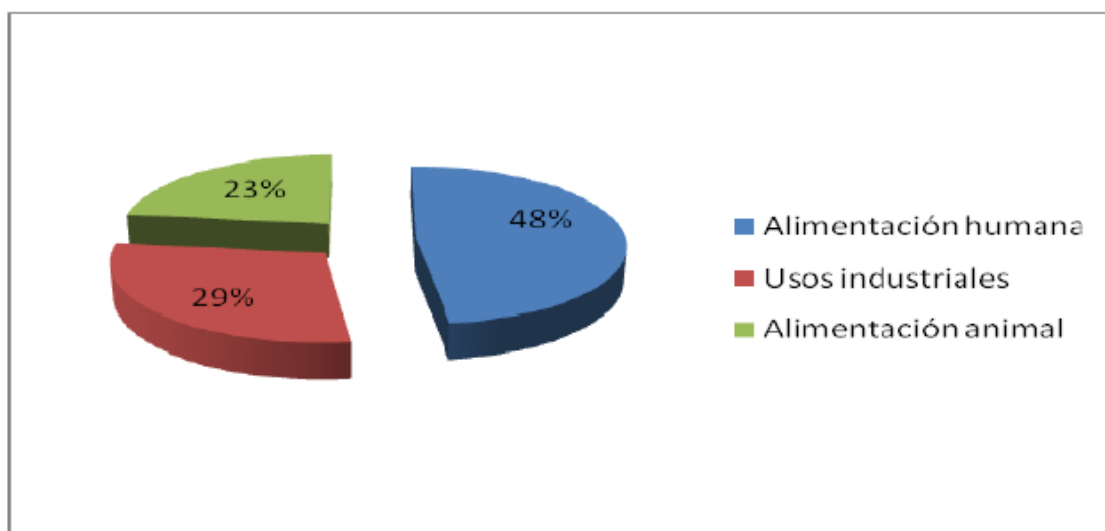
El aumento de la producción de los BPL va a estar influenciado por el encarecimiento actual de la materia prima, lo que encarece su fabricación. Por lo tanto el factor agrícola va a determinar el crecimiento del sector, mostrándose el maíz y la patata como fuentes principales de los mismos.

**Influencia en el precio de los productos competidores:**  
**Biocombustibles/Alimentación**

Actualmente nos encontramos ante una situación bastante difícil para la fabricación de BPL a partir de materias primas vegetales, ya que compiten en recursos con los biocombustibles (aplicación más extendida y con políticas de apoyo para su desarrollo) y con la alimentación. La Directiva Europea 2003/30/EC establece que el 2 y 5,75 % de la gasolina y gasoil usados para transporte proceda de biocarburantes dentro del 2005 y 2010. La nueva estrategia europea sube el objetivo al 10% para el 2020.

La producción mundial en 2006 fue de 1.995 Mt (millones de toneladas) de las que 598 fueron de trigo, 30%; de maíz 693, 35%; de arroz 420, 21%; y los restantes 284 Mt de mijo, sorgo y otros. La alimentación humana consumió el 48%, los usos industriales el 29% y el 23% restante fue para alimentación animal.

En la Unión Europea existe una distribución en función de su uso para la alimentación ó uso industrial, que viene representada en la Tabla 4.7 donde se desglosan los cultivos de cereales más importantes dentro de la Unión Europea.



*Figura 4.9. Distribución de usos de los cereales en el mundo*

**Tabla 4.7. Distribución de la superficie cultivada en la UE**

|   |  |
|---|--|
| <b>Tierras de Cultivo en la UE</b>                | 105 millones de ha                                   |
| <b>Tierras de Cereales en la UE.</b>              | 59 millones de ha                                    |
| <b>Superficie dedicada a alimentación humana.</b> | 11 millones de ha<br>Producción: 63 millones de t    |
| <b>Superficie dedicada a alimentación animal.</b> | 34 millones de ha                                    |
| <b>Superficie dedicada a fines industriales.</b>  | 3,9 millones de ha<br>Producción: 21,5 millones de t |
| <b>Superficie dedicada a etanol.</b>              | 0,9 millones de ha<br>Producción: 5 millones de t.   |
| <b>Superficie dedicada a semillas.</b>            | 2,2 millones de ha.                                  |
| <b>Superficie dedicada a exportación.</b>         | 2,5 millones de ha.                                  |

Actualmente la cantidad que se produce de cereales a nivel mundial no cubre las necesidades existentes para alimentación humana, animal y usos industriales, por lo que ha incrementado el precio de estas materias primas, y se ha pasado de una situación de fomento de los biocombustibles a una pérdida de apoyo a estas políticas como en el caso del gobierno alemán y en el Consejo de Ministros a de la UE de 23 de mayo de 2008, se acordó igualmente, la retirada de ayudas para cultivos dedicados a los biocombustibles, siendo prioritaria la alimentación frente a cualquier otro tipo de actividad, por lo que el sector de los BPL se integra en el mismo grupo que los biocombustibles.

Pero la previsión de crecimiento del sector de los biocombustibles viene determinada por unas proyecciones hasta el 2050 que indican que a partir de unos supuestos

institucionales y económicos, las fuentes de bioenergía podrían suministrar entre el 10% y el 25% de la demanda total de energía.

Teniendo en cuenta los precios altos de los combustibles fósiles va a haber un aumento de la demanda de biocombustibles derivados de la biomasa agrícola, y una aceleración de los cambios en las pautas de utilización de la tierra, siendo precisas políticas para regular la asignación de la tierra y la utilización de tierras marginales.

Para los agricultores, la bioenergía ofrece un medio rentable de diversificar las opciones de producción, especialmente de las comunidades rurales en condiciones de acceder a mercados adicionales (de servicios energéticos) y crear una demanda adicional de sus productos y factores de producción (tierra, trabajo, agua y otros insumos).

Las estrategias europeas pasarían por: cambiar los tipos de cultivos a partir de los cuales se fabrican estos combustibles, cuestión que no parece viable en principio, por haberse ya adecuado las tecnologías de producción; o buscar cultivos alternativos que no entren en competencia directa con los biocombustibles ni la alimentación, cuestión difícil de asumir por la Política Agraria Común, por cuanto requeriría una regulación del mercado e introducción de nuevas plantas o cultivos en el territorio de la UE, cuando la política es a reducir y aumentar la productividad.

**Tabla 4.7.** Tipos de cultivo y rendimiento de producción por ha/año.

| Materia prima                                       | Litros de aceite por hectárea y por año (l) |
|---|---|
| Soja ( <i>Glycerine max</i> )                       | 420   |
| Arroz ( <i>Oriza sativa</i> )                       | 770   |
| Tung ( <i>Aleurites fordii</i> )                    | 880   |
| Girasol ( <i>Helianthus annuus</i> )                | 890   |
| Maní ( <i>Arachis hipogaea</i> )                    | 990   |
| Colza ( <i>Brassica napus</i> )                     | 1100  |
| Ricino/tártago ( <i>Ricinus communis</i> )          | 1320  |
| Jatropha/ tempate/ piñón ( <i>Jatropha curcas</i> ) | 1590  |
| Aguacate, palta ( <i>Persea americana</i> )         | 2460  |
| Coco ( <i>Coco nucifera</i> )                       | 2510  |
| Cocotero ( <i>Acrocomia aculeata</i> )              | 4200  |
| Palma ( <i>Elaeis guineensis</i> )                  | 5550  |

Los cultivos de la Tabla 4.7 podrían sustituir a los cultivos existentes para la producción industrial, de tal forma que no haya una competencia directa con los cultivos dedicados a la alimentación.

Así, las estimaciones de crecimiento del sector de los biocombustibles son:

#### **Unión Europea 2010.**

- 5,5% de sustitución.
- 24 millones de toneladas de biocombustibles.
- 18 millones de hectáreas (el 18% de la superficie agrícola europea).

## **España 2010.**

- 5,75% de sustitución.
- Biodiesel: 1.100.000 t/ año.
- Bioetanol: 1.350.000 t/ año.

950.000 t cereales.

50.000 ha remolacha.

Desde septiembre de 2006 la FAO hospeda la Secretaría de la Alianza Mundial sobre Bioenergía. En el contexto del mecanismo de colaboración ONU-Energía, la FAO ha recibido el mandato de tomar la iniciativa en relación con el tema de la bioenergía.

Ese marco estratégico afrontaría los principales desafíos ambientales que comprenden la biodiversidad, la bioenergía y el cambio climático, que influyen en la seguridad alimentaria mundial, y propondría opciones de enfoques ecológica y económicamente coherentes, ajustes de las políticas y los reglamentos, así como medidas que la comunidad internacional debería concertar.

Actualmente la Comisión Europea (CE) estudia suprimir el actual sistema de ayudas al cultivo de materias primas, como cereales o remolacha, para la fabricación de biocombustible, dentro de sus proyectos para la reforma de la Política Agrícola Común (PAC). Y dentro de las medidas, Bruselas proyecta incluir la eliminación del régimen de ayudas a los cultivos energéticos, basándose en que hay una demanda de biocombustibles muy fuerte. Actualmente existe una prima específica de 45 euros por hectárea, para los cultivos destinados a este tipo de carburantes que está ligada a un contrato entre el agricultor y una compañía fabricante.

Sin embargo, esta ayuda se concede a una superficie limitada (dos millones de hectáreas) y en otoño de 2010 los países de la UE decidieron rebajarla hasta 30 euros por hectárea, porque se había superado la extensión sembrada con derecho a ese apoyo.

## **5. Beneficio ecológico**

En este capítulo se aclara una de las primeras preguntas que uno se realiza al enfrentarse a los plásticos biodegradables: ¿Presentan realmente un beneficio ecológico neto?

Todos sabemos que estos plásticos presentan un gran beneficio ecológico una vez acabada su vida útil, pero lo que no queda tan claro es si a lo largo de su producción y manufactura son mejor, peor o están al mismo nivel que los polímeros procedentes del petróleo. Para ello se presentan dos estudios sobre el Análisis del Ciclo de la Vida. El primero realizado sobre el detonante de este proyecto, las bolsas de los supermercados. El segundo sobre un envase alimentario, en este caso uno de los productos más consumidos en el mundo, la leche.

### **5.1. Análisis del Ciclo de la Vida**

El Análisis del Ciclo de Vida (ACV) denominado en inglés Life Cycle Analysis (LCA) es una de las herramientas más modernas, eficientes y usadas extensivamente en todo el mundo para evaluar comparativamente el impacto ambiental de productos de consumo fabricados con distintas materias primas durante su existencia. Tiene en cuenta todos los recursos usados en su fabricación, distribución, uso por parte del ciudadano, disposición final así como de todas las emisiones (gaseosas, líquidas y sólidas) generadas durante el ciclo de vida.

El Ciclo de Vida de un producto considera toda la “historia” del producto, desde su origen como materia prima hasta su final como residuo. Se tienen en cuenta todas las fases intermedias como transporte y preparación de materias primas, manufactura, transporte a mercados, distribución, uso, disposición final, etc.

En otras palabras, el ACV es el balance entre los recursos que se consumen y los contaminantes que se generan, desde que se genera como materia prima hasta que termina como residuo. Este análisis también se denomina Ecobalance ó análisis de un producto desde la cuna a la tumba (From cradle to grave).

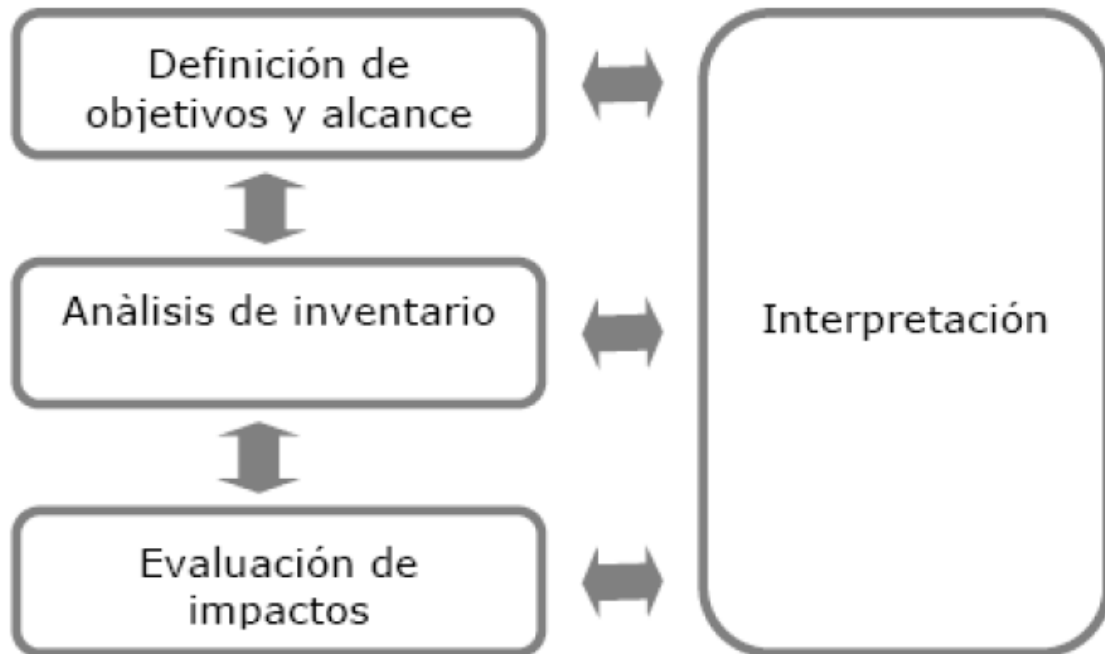
El ACV es una de las herramientas más usadas para determinar la sostenibilidad de los distintos productos de consumo. Según la Sociedad de Toxicología y Química Ambientales (SETAC) (Society of Environmental Toxicology and Chemistry), el ACV representa una manera de analizar las cargas ambientales asociadas al ciclo de vida de un producto o servicio, desde la cuna hasta la tumba.

#### **5.1.1. Definición de ACV**

La norma internacional ISO 14040:1997 define el ACV como “una técnica para determinar los aspectos ambientales y los impactos potenciales asociados a un producto: compilando un inventario de las entradas y salidas relevantes del sistema; evaluando los impactos potenciales asociados a estas entradas y salidas, e interpretando los resultados de las fases de inventario e impacto en relación a los objetivos del estudio”.

### 5.1.2. Definición y Metodología del ACV

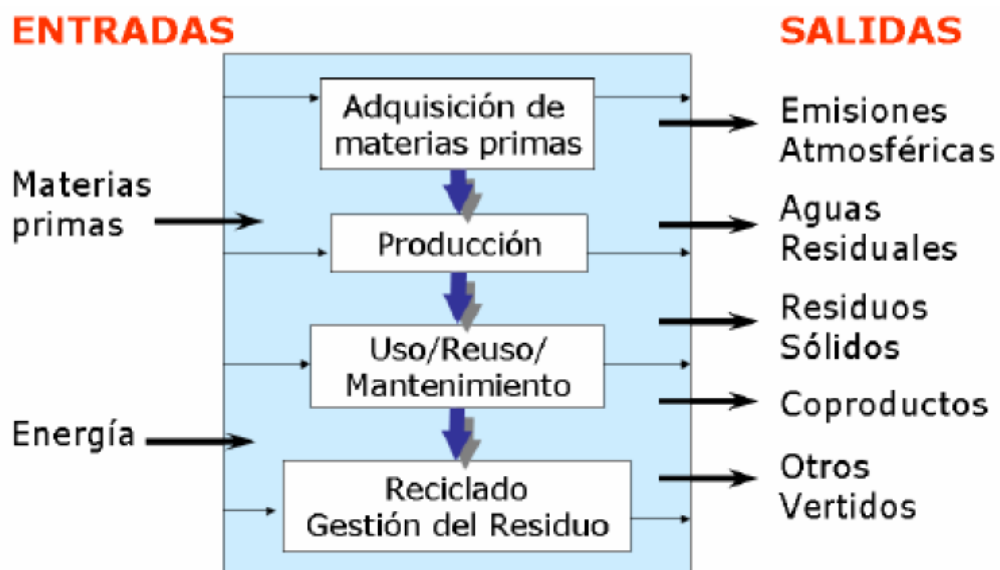
Según esta norma el ACV se estructura en las siguientes fases:



*Figura 5.1. Estructura del Análisis de Ciclo de Vida (ACV)*

#### 1) Definición de objetivos y alcance

En esta primera etapa se deben identificar las razones que llevan a aplicar el Análisis de Ciclo de Vida y también establecer el contexto en el cual va a desarrollarse.



*Figura 5.2. Entradas y salidas al sistema en el ACV.*

## **2) Análisis del inventario**

En esta segunda fase se realiza la recopilación de los datos referentes a los balances de materia y energía asociados al sistema estudiado. Deben recogerse los datos referentes a entradas (consumo de materia y energía) y salidas (residuos emitidos al aire, agua y suelo) de los diferentes procesos o subsistemas incluidos en el sistema analizado (ver Figura 4.2).

## **3) Evaluación de impactos**

Los resultados del inventario son analizados para identificar y caracterizar los efectos potenciales que el sistema analizado tiene sobre el medio ambiente. Esta evaluación se desarrolla en diferentes etapas en las cuales los resultados del inventario se van reduciendo en cantidad y complejidad, haciendo más fácil su interpretación.

## **4) Interpretación**

En la última etapa del ACV, se interpretan los resultados obtenidos tanto en el inventario como en la evaluación de impactos y se extraen las recomendaciones dirigidas a la reducción de los impactos ambientales ocasionados por el sistema analizado.

## **Revisión crítica**

Es un elemento opcional y su objetivo es verificar la metodología, hipótesis y datos utilizados en el ACV. Esta verificación puede ser llevada a cabo por un experto que haya colaborado en el estudio (revisión interna) o bien por un experto implicado en la elaboración del estudio.

## **5.2. Ciclo de vida de varios tipos de bolsas de comercio**

Las bolsas ayudan al consumidor a transportar sus compras en mercados, grandes superficies, supermercados y pequeños comercios, y por otro lado también se contempla la posible reutilización de algunas de las bolsas para el mismo u otro fin (como por ejemplo, recoger la basura doméstica). En España la gran mayoría de las bolsas de supermercado hasta hace un tiempo eran gratuitas, de un solo uso y de polietileno de alta densidad (PEAD), aunque desde hace unos años se han empezado a introducir bolsas de pago, reutilizables y de polietileno de baja densidad (PEBD).

Existen diferentes opiniones encontradas en relación a cuál de estas alternativas es ambientalmente preferible. A menudo las comparaciones solamente tienen en cuenta la etapa de gestión de residuos y un único tipo de impacto ambiental. Sin embargo, una comparación rigurosa pasa por considerar todas las etapas del ciclo de vida del producto (desde la extracción de sus materias primas hasta la gestión de sus residuos, pasando por su fabricación, distribución y uso) y las categorías de impacto relevantes (calentamiento global, acidificación, agotamiento de recursos, etc.).

Un estudio llevado a cabo tuvo la finalidad de comparar 5 tipos de bolsas de supermercado mediante la aplicación de la metodología del Análisis de Ciclo de Vida

que permite realizar la comparación de una manera objetiva y transparente. Las 5 bolsas analizadas fueron:

- Bolsa de PEAD (polietileno de alta densidad)
- Bolsa de PEBD reutilizable
- Bolsa reutilizable de Polipropileno
- Bolsa de papel reciclado de un solo uso.
- Bolsa biodegradable de Mater-Bi de un solo uso a base de almidón de maíz y policaprolactona

Las Figuras 5.3 a 5.7 describen las características de las bolsas analizadas, así como las etapas de su ciclo de vida.

Los resultados obtenidos para España y según los escenarios considerados muestran que las bolsas con un menor impacto ambiental en la mayoría de las categorías son las bolsas de PEAD de un solo uso (considerando que se utilicen en un 61 % de los casos para recoger basura doméstica), es decir como bolsas de residuos domésticos y las de PEBD reutilizables (siempre y cuando se utilicen un mínimo de 10 veces). El impacto de las bolsas de PEBD se reduce a medida que incrementa el número de usos. Por otro lado, la utilización de bolsas para recoger basura doméstica es una importante medida de reducción de impactos ambientales de las bolsas de PEAD. En resumen, la reutilización (como bolsa para supermercado y/o para recoger basura) es un factor clave para reducir los impactos de las bolsas de supermercado.

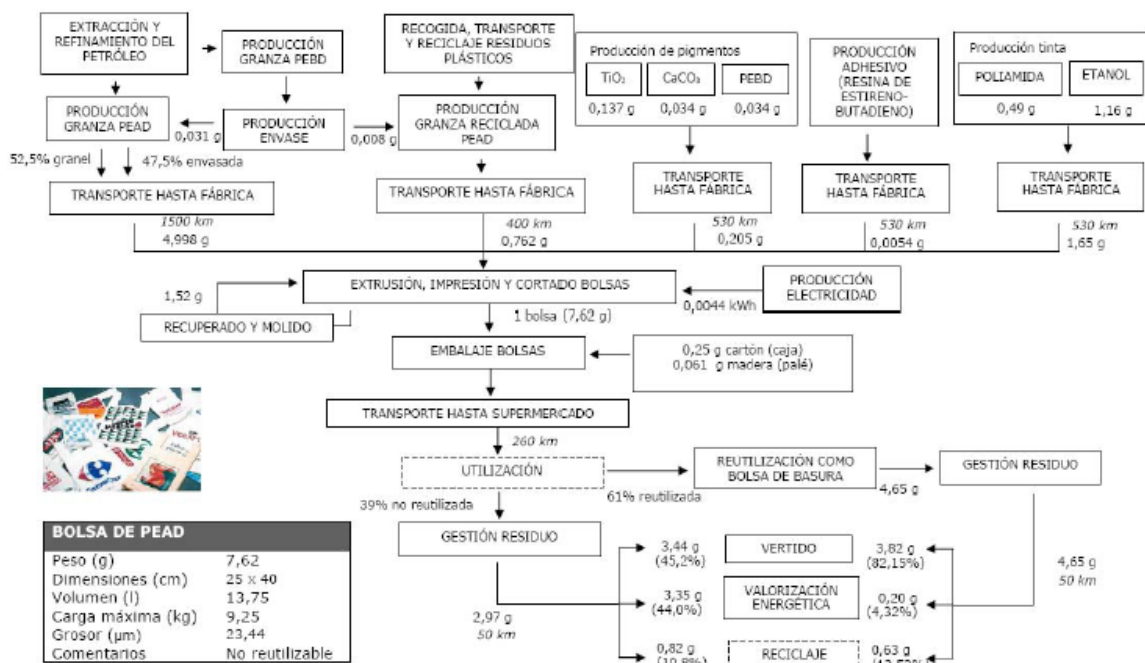


Figura 5.3. Ciclo de vida de bolsas desechables de PEAD.



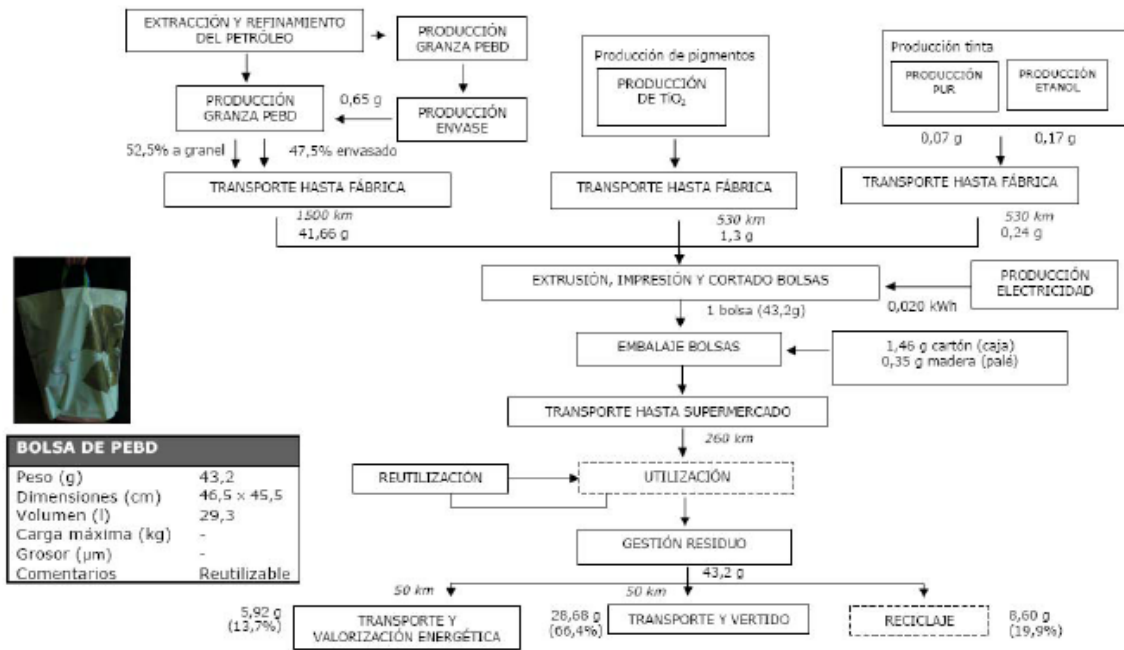


Figura 5.4. Ciclo de vida de bolsas reutilizables de PEBD.

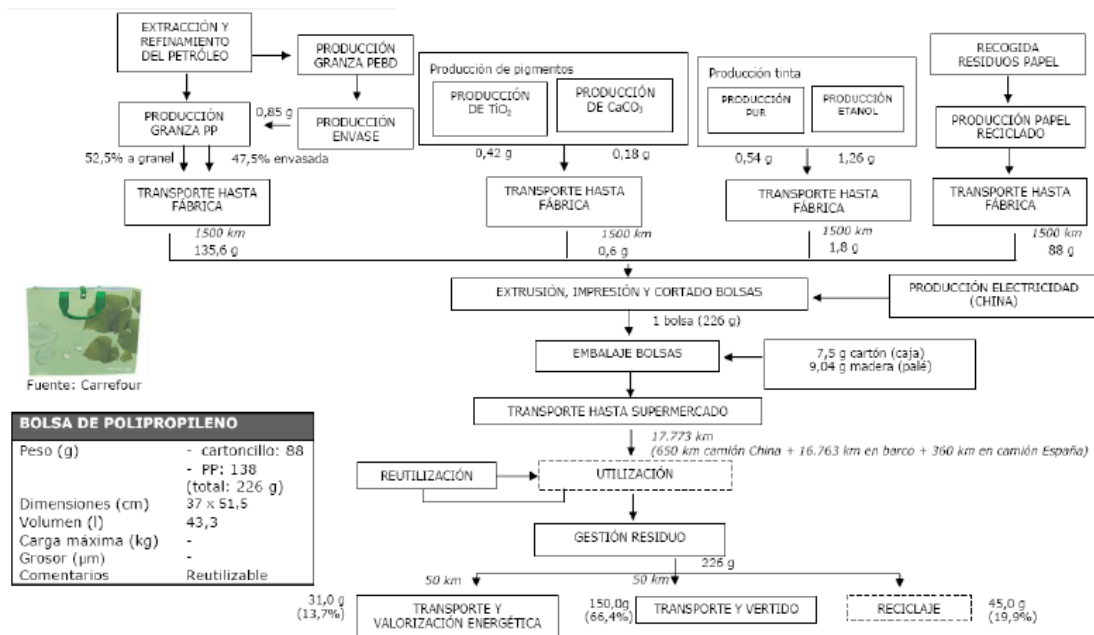


Figura 5.5. Ciclo de vida de las bolsas de polipropileno.

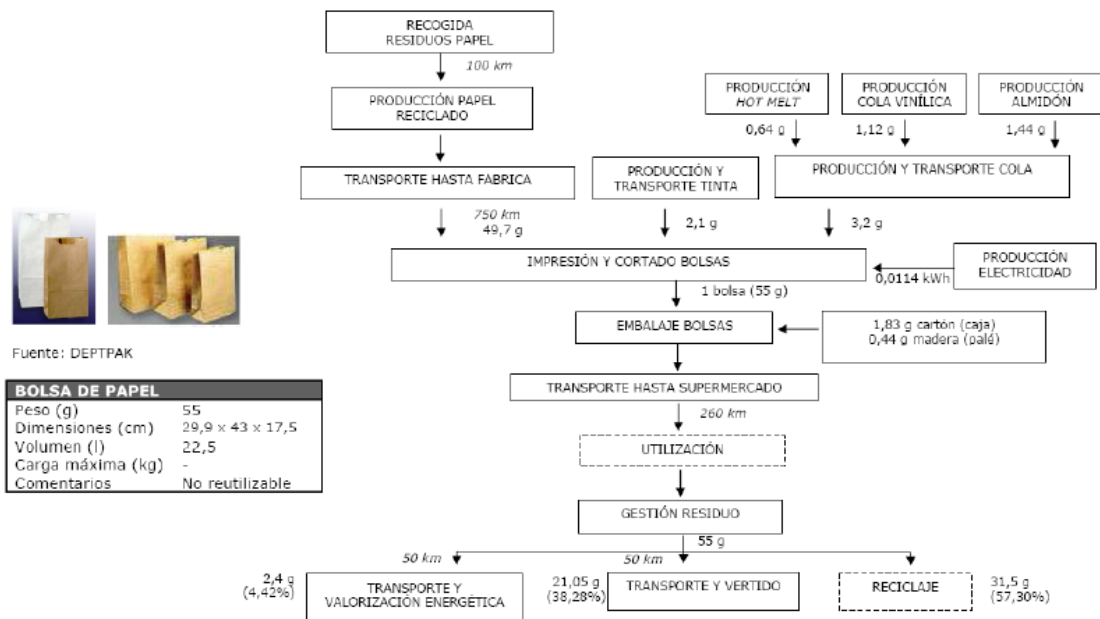


Figura 5.6. Ciclo de vida de las bolsas de papel.

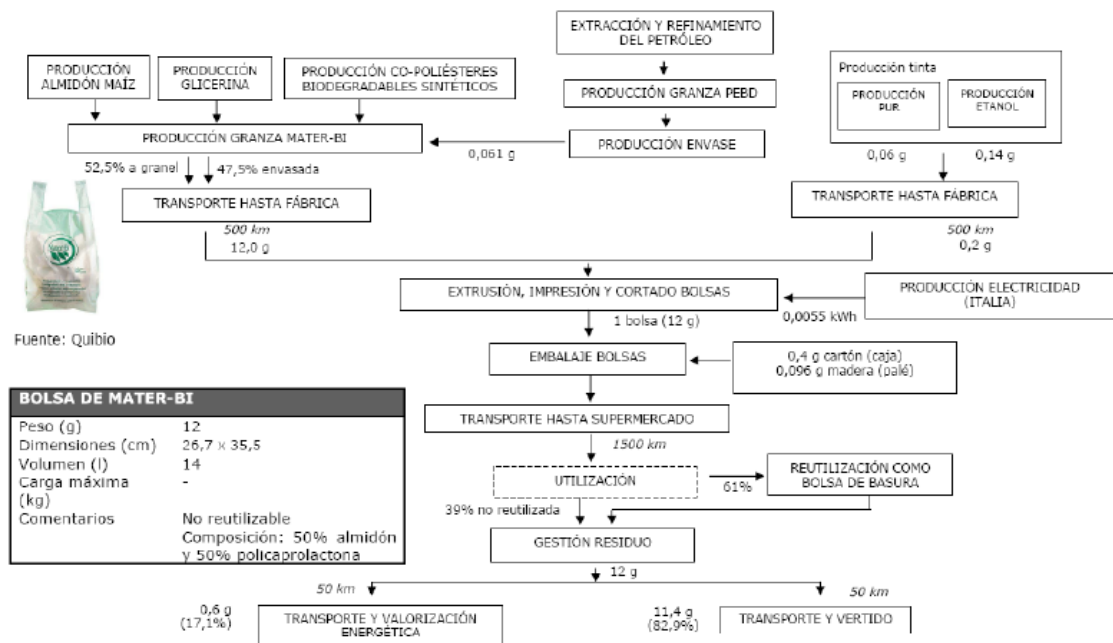
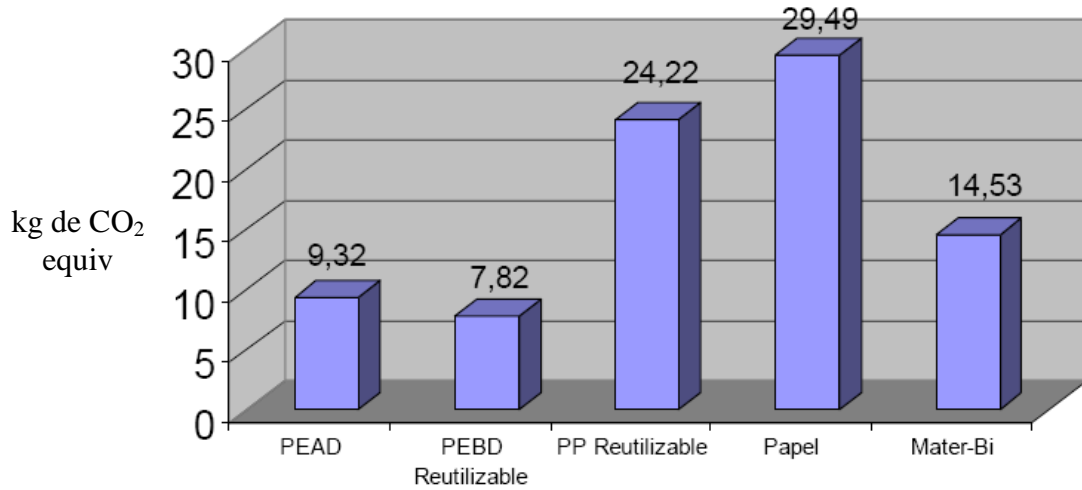


Figura 5.7. Ciclo de vida de las bolsas biodegradables de Mater-Bi.

Para visualizar en forma comparativa algunos de los principales factores que afectan el medio ambiente a continuación se presentan las Figuras 5.8 a 5.10.

### Calentamiento global, (efecto invernadero)

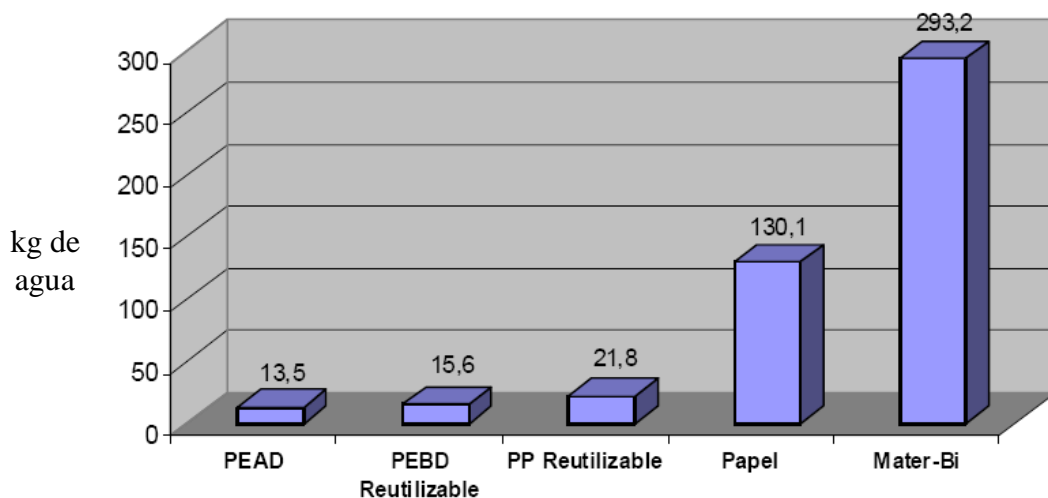
Se refiere a la emisión de distintos gases que tienen la característica de retener parte de la energía (radiación infrarroja) que emite el suelo por haber sido calentado por la radiación solar. Tiene como efecto el denominado calentamiento global.



*Figura 5.8. Potencial de calentamiento global (kg de CO<sub>2</sub> equiv.)  
(Por número de bolsas equivalentes usadas por año)*

### Consumo de agua

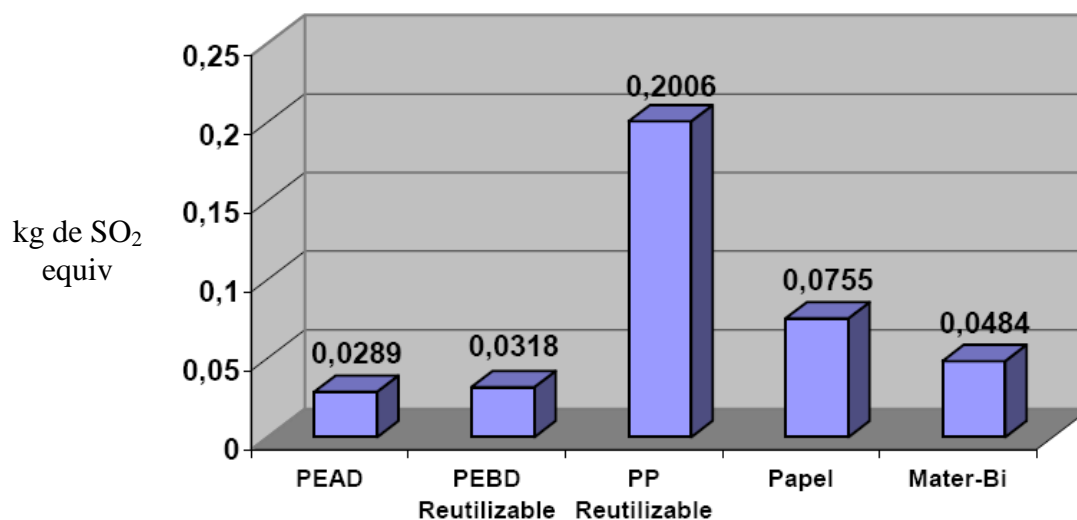
El agua dulce es uno de los elementos cada vez más escasos en la naturaleza. Solo el 3% del agua de la tierra es dulce y el 66 % de ella se encuentra en forma sólida en los glaciares y en los hielos polares. La mayoría del resto es agua subterránea y solo el 0,3% es agua dulce que se encuentra en la superficie de la tierra. Con respecto al consumo de agua, tal y como se observa en la Figura 5.9, el mayor consumo corresponde a las bolsas Mater-Bi, menos de la mitad del consumo de estas bolsas corresponde a las bolsas de papel. Siendo mucho menor el consumo de agua de las bolsas PEAD, PEBD y PP.



*Figura 5.9. Consumo de agua  
(Por número de bolsas equivalentes usadas por año)*

### Potencial de acidificación (Lluvia ácida)

Se refiere a la formación de gases, principalmente NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub>, que una vez que se encuentran en la atmósfera generan ácidos con la lluvia y humedad que tienen consecuencias indeseadas para los cultivos y la vida humana en general.



*Figura 5.10. Potencial de acidificación (Lluvia ácida)  
(Por número de bolsas equivalentes usadas por año)*

### PERFIL AMBIENTAL COMPARATIVO

La comparación de los resultados de las diferentes bolsas utilizando valores normalizados con respecto a la bolsa de PEAD, se presenta en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Comparativa bolsa PEAD frente al resto

|   |                 |                 |                 |           |                 |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------|-----------------|
| <b>Agotamiento de recursos abióticos</b>        | BIO             | PE REUTIL       | <b>CAMISETA</b> | PP REUTIL | PAPEL           |
|   | 0,6             | 0,8             | 1               | 1,6       | 1,7             |
| <b>Potencial de acidificación</b>               | <b>CAMISETA</b> | PE REUTIL       | BIO             | PAPEL     | PP REUTIL       |
|   | 1               | 1,1             | 1,7             | 2,6       | 6,9             |
| <b>Potencial de calentamiento global</b>        | PE REUTIL       | <b>CAMISETA</b> | BIO             | PP REUTIL | PAPEL           |
|   | 0,8             | 1               | 1,6             | 2,6       | 3,2             |
| <b>Potencial de eutrofización</b>               | PE REUTIL       | <b>CAMISETA</b> | BIO             | PP REUTIL | PAPEL           |
|   | 1               | 1               | 3,9             | 4,7       | 9,2             |
| <b>Potencial de formación de foto-oxidantes</b> | PE REUTIL       | <b>CAMISETA</b> | BIO             | PAPEL     | PP REUTIL       |
|   | 1               | 1               | 1,2             | 2,1       | 3,3             |
| <b>Consumo de energía</b>                       | BIO             | PE REUTIL       | <b>CAMISETA</b> | PAPEL     | PP REUTIL       |
|   | 0,6             | 0,8             | 1               | 1,5       | 1,6             |
| <b>Consumo de agua</b>                          | <b>CAMISETA</b> | PE REUTIL       | PP REUTIL       | PAPEL     | BIO             |
|   | 1               | 1,2             | 1,6             | 9,6       | 21,7            |
| <b>Riesgo por abandono de la bolsa</b>          | PP REUTIL       | PAPEL           | BIO             | PE REUTIL | <b>CAMISETA</b> |
|   | 0               | 0               | 0               | 0,2       | 1               |

Las conclusiones del estudio fueron que:

- En todos los sistemas analizados, las etapas de obtención de las materias primas y de fabricación de las bolsas son las de mayor impacto ambiental.
- La valorización energética y el vertido de los residuos de las bolsas implica un ahorro de impactos ambientales, gracias a la obtención de energía.
- La reutilización de las bolsas de un solo uso (PEAD y Mater-Bi) para recoger la basura suponen un importante ahorro de impactos ambientales.
- El impacto de las bolsas reutilizables (PEBD y PP) depende claramente del número de usos que se les dé.

Sobre la mejora ambiental de las bolsas de PEAD:

- Optimizar el peso para que sea el mínimo posible sin que ello afecte a su reutilización como bolsa de supermercado y/o basura.
- Incrementar la proporción de materiales reciclados.

Promover entre los usuarios las buenas prácticas de:

- Utilizar únicamente las bolsas necesarias, aprovechando al máximo la capacidad de carga de la bolsa.
- Reutilizar las bolsas tantas veces como sea posible.
- Utilizar las bolsas para recoger la basura en el hogar.
- Promover su reciclado.
- Evitar el abandono de este producto en cualquier lugar en especial en la naturaleza.

### **5.3. Ciclo de vida de cuatro tipos distintos de envases de leche**

A continuación se presentan los resultados de un informe que tiene como objetivo analizar el impacto ambiental de distintos sistemas para envasar leche para consumo doméstico usando la herramienta del ACV. Es un resumen de un informe realizado por la empresa Franklin Associates de EE.UU. en el que estudia el impacto ambiental de cuatro tipos distintos de envases de leche en dicho país:

- 1) Botella de polietileno de alta densidad (PEAD)
- 2) Botella de plástico biodegradable (fabricada con PLA)
- 3) Envase de cartón con la parte superior en forma de triangulo
- 4) Botella de vidrio retornable. Se considera un 90 % de tasa de reuso (8 viajes)

Todos los envases son de ½ galón (1,89 l se redondeó a 2 l) que es tamaño típico en EE.UU.

Dado que este estudio fue realizado en Estados Unidos, los sistemas de envases son los descritos anteriormente. Cabe señalar que los distintos países tienen diferentes sistemas de comercialización de leche para consumo doméstico.

Debido a la magnitud y complejidad del estudio realizado por la empresa Franklin Associates a continuación se hace un resumen de los resultados obtenidos mostrando las principales conclusiones.

En la Tabla 5.2 se muestra los impactos ambientales más importantes de los cuatro sistemas de envase de leche:

A continuación se hace un resumen de los resultados con respecto a las tres más causas más importantes de impacto ambiental: los requerimientos de energía, los residuos sólidos post-consumo y las emisiones de gases con efecto invernadero.

La energía se consume durante todas las fases del ciclo de vida y en este caso incluyen los combustibles usados como energía (procesos, transporte, etc.) así como los combustibles fósiles usados como materia prima, (energía de la fuente del material ó materia prima).

- Asumiendo los actuales escenarios de final de vida, el sistema de botella de PLA (biodegradable) es el que requiere más energía para producirlo. El sistema de botella de PLA incluye la energía de la fuente del material o sea del maíz usado como materia prima. Sin embargo en el caso que la energía de la materia prima no se incluyera en el cálculo del sistema la cantidad total de energía sería todavía significativamente más alta comparado con los otros sistemas de envase.
- El sistema de botella de vidrio retornable es el que requiere la mínima cantidad de energía total. Esto es debido al reuso de la botella 8 veces a lo largo del ciclo de vida.
- La energía total para los sistemas de botella de PEAD y de envase de cartón tienen una diferencia del 7 %, por lo tanto estos sistemas de envase de leche se consideran que no tienen diferencias significativas.
- El sistema de transporte (logística de camiones) para las botellas de vidrio es el 25 % del total de energía del sistema. Esto es debido en parte a que la botella es más pesada (comparado con los otros envases) así como las necesidades adicionales de transporte necesarias para el reuso de la botella.

Los residuos sólidos pueden ser medidos en términos de peso ó de volumen.

- Cuando se expresan en base al peso, el residuo sólido post consumo de las botellas de vidrio es 3 veces más alto que los otros sistemas de envases de leche estudiados. La botella de PEAD tiene el mínimo peso e incluye 29 % de tasa de reciclado, por lo tanto produce la mínima cantidad de sólidos post consumo medido en peso.

- Cuando se expresa en base al volumen, el residuo sólido post consumo de la botella de PLA es el mayor; mientras que el residuo sólido post consumo de la botella de vidrio es el menor. Esto se atribuye a la densidad alta del vidrio; un peso determinado de vidrio ocupa significativamente menos volumen que una cantidad de peso igual de plástico ó cartón.

- Aunque las dos botellas de plástico tienen la misma densidad en el relleno sanitario, la botella de PEAD incluye el reciclado, el cual reduce la cantidad que se dispone en el relleno sanitario.

Las emisiones de gases con efecto invernadero están directamente relacionadas con la combustión de combustibles fósiles, por lo tanto el estudio del perfil de consumo de combustibles permite entender la generación de gases con efecto invernadero.

- La botella de PEAD produce la mínima cantidad de gases con efecto invernadero como equivalente de dióxido de carbono.

- Las botellas de PLA y de vidrio no se consideran significativamente diferentes y producen la cantidad más alta gases con efecto invernadero como equivalente de dióxido de carbono.

**Tabla 5.2. Energía total, residuo sólido post-consumo y gases con efecto invernadero para 10000 envases de leche de 2 l.**

| Sistema de envase de leche de medio galón (1,9 l)<br>(1) |     | Energía total        | Residuo sólido post consumo |                           | Gases de efecto invernadero        |
|--|-----|----------------------|-----------------------------|---------------------------|------------------------------------|
|  |     | 10 <sup>6</sup> kcal | Peso (kg)                   | Volumen (m <sup>3</sup> ) | kg de CO <sub>2</sub> equivalentes |
| Botella de PLA   | (2) | 16,9                 | 481                         | 2,29                      | 2707                               |
| Envase de cartón (terminado en triangulo)                | (2) | 10,8                 | 566                         | 1,32                      | 2001                               |
| Botella de vidrio retornable                             | (3) | 8,1                  | 1693                        | 1,19                      | 2449                               |
| Botella de PEAD  | (4) | 10,1                 | 346                         | 1,64                      | 1513                               |

(1) El estudio original considera envases de 1/2 galón = 1,89 l. Se redondeó a 2 l.

(2) PLA: Acido poliláctico. Plástico biodegradable derivado del almidón de maíz. El modelo de fin de vida de este sistema tiene 80 % que va al relleno sanitario y 20 % a las plantas de combustión con recuperación de energía

(3) El modelo de fin de vida de este sistema considera una tasa de reutilización del 90 % (8 viajes) con 15 % de recuperado por reciclado, 68 % va al relleno sanitario y 17 % a las plantas de combustión con recuperación de energía, sin embargo se recupera solamente la tapa y el sello.

(4) El modelo de fin de vida de este sistema considera un 29 % de recuperación por reciclado, 57 % va al relleno sanitario y 14 % a las plantas de combustión con recuperación de energía.

## **6. Resumen y conclusiones**

### **6.1. Resumen**

Este proyecto surgió a raíz de la aprobación por parte del gobierno de la nueva Ley de Residuos, aprobada el 14 de Julio de 2011 por el Congreso, y que establece que a partir de 2018 dejarán de distribuirse bolsas de plástico de un solo uso y que serán sustituidas por bolsas de plástico biodegradable.

El principal objetivo de este proyecto es dar luz y aclarar los siguientes puntos:

1° Con qué tipo de polímeros biodegradables (BPL), contamos actualmente en el mercado, qué propiedades tienen y en qué sectores industriales pueden tener aplicación y ser sustitutos de los plásticos procedentes del petróleo (PDP). Así como hacia dónde están encaminadas las investigaciones y qué podemos esperar de estos polímeros para el futuro.

2° Valorar los principales aspectos económicos que pueden influir sobre los BPL a la hora de conseguir un hueco en el mercado actual de polímeros. Aspectos tales como, si tienen un precio capaz de competir con los plásticos clásicos, o la oferta y demanda global de dichos materiales biodegradables.

3° Tratar de descubrir si detrás del uso de plásticos biodegradables hay realmente un claro beneficio ecológico, o si la ventaja de estos materiales queda limitada a su bajo impacto ambiental al final de su vida útil.

Para todo esto, lo primero que se ha hecho es hacer un pequeño estudio sobre los polímeros actuales. Mostrando los orígenes del plástico, y cómo se desarrollaron los comienzos de estos materiales, desde el celuloide de Wesley Hyatt.

Seguidamente, tras exponer brevemente las principales propiedades de los plásticos, se ha procedido a realizar un repaso a la clasificación de los actuales polímeros, en base a distintos aspectos. Según el origen del monómero base, donde solo hay dos divisiones, bien sean de origen natural, principalmente de origen vegetal, o si son monómeros que tienen origen en productos elaborados por el hombre, principalmente derivados del petróleo.

Según su comportamiento frente al calor, se encuentran tres grupos. Los termoplásticos, cuya principal característica es que a temperatura ambiente es plástico o deformable, se derrite a un líquido cuando es calentado y se endurece en un estado vítreo cuando es suficientemente enfriado. Los termoestables o termofijos, materiales que una vez que han sufrido el proceso de calentamiento-fusión y formación-solidificación, se convierten en materiales rígidos que no vuelven a fundirse. Y finalmente los elastómeros, materiales capaces de deformarse de manera notable por efecto de esfuerzos de cierta consideración, recuperando, además su forma inicial tan pronto cesan de ejercerse dichos esfuerzos.

También pueden clasificarse los polímeros por su reacción de síntesis, bien sean, polímeros de adición, son el resultado de la reorganización de enlaces que se produce



entre ellos, e implican siempre la ruptura o apertura de una unión del monómero para permitir la formación de una cadena. O polímeros de condensación, en una reacción de condensación dos moléculas se combinan con la formación y pérdida de otra molécula pequeña como agua. Y por último polímeros formados por etapas, en la formación de dichos polímeros, la cadena va creciendo gradualmente mientras haya monómeros disponibles, añadiendo un monómero cada vez.

La última clasificación los divide según sea su estructura molecular. Amorfos, en los que las moléculas no presentan ningún tipo de orden; semicristalinos, que tienen zonas con cierto tipo de orden junto con zonas amorfas; y los cristalinos, que presentan un orden concreto.

Después de esto, ya que la principal característica de los polímeros biodegradables, es su impacto ambiental es mínimo al degradarse, llegado el fin de su vida, se ha hecho un pequeño estudio, de cómo es el final de la vida de los plásticos que utilizamos, tanto de los biodegradables como de los que tienen otro tipo de comportamiento al degradarse, para poder comparar mejor las dos opciones. Como se ha visto, además de los plásticos BPL, los materiales biodegradables desarrollan una descomposición aeróbica o anaeróbica por la acción enzimática de microorganismos bajo condiciones normales del medio ambiente; también están los fotodegradables, que por la acción de los rayos ultravioleta pierden resistencia y se fragmentan en partículas muy pequeñas; oxodegradables, que desarrollan la descomposición vía un proceso de etapas múltiples usando aditivos químicos para iniciar la degradación; los compostables, que desarrollan una descomposición biológica (compostaje) para producir dióxido de carbono, agua, compuestos inorgánicos y biomasa, y no dejar residuos tóxicos visibles ó distinguibles; solubles en agua, son materiales que se solubilizan en presencia de agua y luego se biodegradan mediante la acción de los microorganismos; y finalmente los biodesintegrables, que son materiales compuestos que están constituidos por una mezcla de una parte orgánica biodegradable y por otra con polietileno, polipropileno y sus copolímeros.

Junto con la degradación de los polímeros, también se ha hecho hincapié en este trabajo en un aspecto tan importante como es hoy en día el reciclaje, que es actualmente la mejor salida para reducir la contaminación que producen los plásticos convencionales. Ya que las otras dos alternativas utilizadas hoy en día para que acaben sus días los plásticos, tienen un alto coste medioambiental, bien sea acabando en un vertedero junto a basura convencional, o mediante la valorización energética en alguna incineradora, con graves emisiones a la atmosfera. Pero el reciclaje también trae consigo otros problemas y dificultades, sobre todo la hora de separar los distintos materiales poliméricos para que vuelvan a entrar en el mercado perdiendo lo mínimo posible sus características originales.

También se ha introducido un punto donde se comenta la nueva ley de residuos, así como algunas normativas que introducen herramientas de medición de la biodegradación, que era necesario exponer para entender mejor el último apartado de este trabajo.

Seguidamente se ha procedido a describir los BPL, mas importantes que se pueden encontrar hoy en día. Comenzando por los polisacáridos, donde se halla un nutrido grupo de polímeros, siendo los más conocidos el almidón, y la celulosa, aunque sea por otro tipo de usos y no como posibles sustitutos de los PDP. Dentro de los polisacáridos

también se encuentra el dextrano, pectina, quitina, lignina, gelano, xantano y pululano. Todos ellos comparten como característica principal, que sus cadenas están en su gran mayoría formadas por monómeros de glucosa.

El siguiente BPL que se ha presentado son los polímeros de ácido poliláctico (PLA), que pese a que proviene del almidón que es un polisacárido, se trata a parte, ya que su monómero no es la glucosa, si no el ácido láctico, con una estructura molecular similar a los productos de origen petroquímico, que se unen entre sí para formar el PLA. El cual han mostrado propiedades físico-mecánicas excelentes, comparables con las que brindan los plásticos convencionales. Es uno de los plásticos biodegradables actualmente más estudiados, y con mayor proyección de mercado, tanto en su uso en embalajes o bolsas de plástico, como en usos tan innovadores como la informática, impresoras, radios e incluso CDs.

Se trata a continuación otros BPL, los polihidroxialcanoatos (PHA). Son polímeros naturales producidos por bacterias. Las bacterias que los producen los usan como material de reserva que puede ser utilizado posteriormente, bajo condiciones de limitación de nutrientes, para mantener su metabolismo. La cantidad de polímero producido y acumulado depende de la especie de bacteria y de las condiciones en las que se cultiva. Por ser biodegradables, por sus propiedades físicas semejantes a las de los plásticos derivados del petróleo (ya que estos polímeros presentan propiedades que van desde plásticos rígidos y quebradizos, hasta los semejantes al hule) los PHA han atraído considerablemente la atención. Se han encontrado aplicaciones diversas para los PHA a partir de que el Biopol se comercializó en 1982, sobre todo en agricultura, donde su faceta de material compostable hace que pueda integrarse y desecharse con los residuos orgánicos producidos por esta actividad.

También es muy interesante el metacrilato biológico, principalmente por dos razones. Primera que es un perfecto sustituto del policarbonato (PC) o del poliestireno (PS), que tienen un amplio uso en el mercado. Y segundo porque destaca frente a otros plásticos transparentes en cuanto a resistencia a la intemperie, transparencia y resistencia al rayado. Aun que su principal desventaja es que es el hermano más joven de los BPL, y todavía no ha entrado en el mercado, encontrándose tanto su producción a nivel industrial como sus propiedades, en fase de investigación.

Finalmente se cita la policaprolactona (PCL). El PCL puede ser preparado mediante cualquier polimerización de apertura del anillo de la  $\epsilon$ -caprolactona, es un polímero hidrofóbico y semicristalino, su cristalinidad tiende a disminuir con el aumento del peso molecular. La buena solubilidad del PCL, su bajo punto de fusión (59-64 °C) y su excepcional compatibilidad de mezclas, ha estimulado una extensa investigación de sus posibles aplicaciones en el campo de la biomedicina. A diferencia de los otros BPL que se han tratado en este trabajo, la gran aportación de del PCL, va mas allá de poder sustituir a los PDP clásicos, ya que su faceta de biodegradabilidad queda eclipsada por su biocompatibilidad, propiedad que hace posible su integración en la producción en diversos campos biomédicos.

Después de ver en qué punto se encuentran actualmente los BPL, contestando así a la primera de las cuestiones planteadas, se ha procedido a intentar dilucidar la segunda de las dudas que se había marcado como objetivo: ¿Pueden competir realmente los BPL en el mercado actualmente? Para ello, se ha hecho un breve estudio, donde se han

analizado los principales aspectos económicos que afectan a dicha incorporación al mercado: oferta, demanda y precio.

En lo que a la oferta se refiere, en la actualidad, los fabricantes de plásticos de todo el mundo están orientando su desarrollo a utilizar materiales hechos de materias primas renovables en lugar de fósiles. El sector de envases y embalajes, el de mayor ámbito de aplicación de los plásticos, ha experimentado un fuerte crecimiento en los últimos tiempos. Se observa que la mayor parte de estos envases y embalajes denominados “ecológicos” se utilizan para alimentos frescos como fruta y verdura y para productos higiénicos. Algunos de los factores a considerar para un buen desarrollo del mercado de los BPL, es aplicar una eficaz estrategia de marketing y estrategias de comercialización.

En el lado opuesto, el de la demanda, el envasado de los alimentos es el sector con mayor crecimiento dentro de los envases de plástico, junto con los envases de bebidas, que representan aproximadamente más de la mitad del mercado de los plásticos en todo el mundo. Si bien muchos de los productos de plástico de consumo están diseñados para una vida útil relativamente larga, en el caso del envasado del plástico para alimentos va a ser rápidamente desechado, y es aquí donde los plásticos biodegradables pueden encontrar un nicho de mercado para sus productos. Aunque la demanda actual es escasa, se ha visto que la tendencia es al alza, y que hay distintos factores, bien sobre los envasadores o bien sobre los consumidores que anuncian un crecimiento mayor de cara al futuro.

Por último está el precio, el aspecto más importante y que condiciona en gran medida los dos anteriores. En este punto se ha explicado cómo ha sido la progresión de los precios de los BPL, y cuáles son los factores que pueden influir en éste a medio y largo plazo. A pesar de que la investigación en este campo sigue avanzando, y cada día se desarrollan nuevas tecnologías y procesos de producción que hace disminuir el precio de los PBL, también disminuye el precio de los plásticos clásicos derivados del petróleo, o se desarrollan otros que mantienen las mismas propiedades y con un precio más bajo. Además este tipo de materiales tiene una de sus principales desventajas, a la hora de disminuir su precio, que en su gran mayoría provienen de recursos que compiten en el sector alimentario, dejando limitado su producción a desechos y cultivos residuales, dejando los principales para la alimentación humana.

Como punto final de este trabajo se ha intentado investigar sobre la última cuestión propuesta como objetivo: ¿hay detrás de estos productos biodegradables, un beneficio ecológico real?

Ya que si bien en el aspecto económico no pueden competir, ese hecho puede ser minimizado, si realmente el uso de los plásticos biodegradables supone un gran beneficio ecológico, y puede mejorar el medio ambiente o minimizar el daño que se le hace a la naturaleza por el hecho de usar plásticos derivados del petróleo.

Para ello, se ha expuesto en este trabajo un estudio realizado por la Universidad Pompeu Fabra de Barcelona, donde se compara el impacto que tienen sobre el medio ambiente el uso de distintos tipos de bolsas de la compra. En dicho estudio se expone no solo el impacto que tienen dichas bolsas sobre la naturaleza, una vez que ha acabado su vida útil, sino el impacto global, desde su producción hasta su destrucción. Y lo mismo, para distintas opciones de envase alimenticio, en este caso la leche.

Dicho estudio aporta datos aclaradores sobre la producción de opciones biodegradables. Por ejemplo la bolsa de plástico Mater-Bi, que una vez en la basura, tendrá un bajo impacto ambiental, comparada con su homóloga de PEAD. Pero para su producción, se ha consumido más del doble de agua y contribuye al calentamiento global en un 60%, esto, pese a que el consumo energético sea casi la mitad. Mientras que en la competición por los envases de leche los resultados dejan en peor lugar al plástico biodegradable. Ya que el PLA consume un 70% más de energía y los equivalentes en CO<sub>2</sub>, son casi el doble que los de un envase de PEAD.

## **6.2. Conclusiones**

De todo lo anteriormente expuesto, se pueden sacar tres conclusiones claras.

Que en el aspecto económico, el plástico biodegradable tiene un amplio camino por recorrer, ya que su principal oponente, los PDP, está mucho mejor preparado, y su principal aliado, las políticas medioambientales, están experimentando un gran retroceso debido a la crisis. Lo que deja a los BPL un papel marginal dentro del mercado, o un uso destinado a aplicaciones más específicas, donde pueda aportar beneficios o propiedades que no puedan ofrecer otros aunque tenga mayores costes de producción. Además, pese a que en un gran sector de consumo de plásticos, como es el embalaje, si que pudiera llegar a ver una competencia clara entre ambas clases de polímeros, siempre y cuando los precios llegasen a estar nivelados, otros sectores, como el del automóvil, que es otro gran consumidor de este tipo de material, no alcanza a ver sus expectativas cumplidas con los posibles sustitutos biodegradables. La industria del automóvil necesita de unos polímeros más exigentes en cuanto a propiedades físicas. En este punto pese a haber polímeros biodegradables, como el metacrilato biológico, con buenas propiedades físicas, capaces de tener dureza, flexibilidad, y resistencia al envejecimiento y la degradación climática, dichos BPL, están muy lejos de poder competir con plásticos tan baratos y con las mismas propiedades como el ABS, PP, PC..., quedando el mercado de biodegradables más mermado. Más si cabe, dado que las empresas más importantes que trabajan con PDP, están desarrollando su propia arma “ecológica” que es además un gran beneficio económico para ellas, el reciclaje. A raíz de la crisis muchas de estas empresas han visto un buen mercado en el reciclado, y han generado divisiones dentro de ellas que se dedican a la recogida y reprocesado del plástico.

Segundo, queda claro que el beneficio de los plásticos biodegradables que se quiere vender, es el de su bajo impacto ambiental, pero solo se hace hincapié en el final de la vida de los productos, mientras que en para su producción se genera un impacto, mayor o igual al de otros plásticos derivados del petróleo.

Personalmente, este tipo de concepción de los plásticos biodegradables que se intenta vender a la sociedad es similar al que se intenta hacer con el petróleo y el carbón, frente al hidrógeno. Hay que tener claro que la energía a partir de hidrógeno, y el desarrollo de los plásticos biodegradables, son los caminos que deberíamos seguir, para conseguir un desarrollo más sostenible del planeta. Pero no hay que perder la perspectiva, al igual que el hidrógeno tiene la ventaja de una combustión muy limpia que no produce contaminación, la tecnología actual, solo nos permite concebirlo como un vector energético, que para que sea consumido por los vehículos de una ciudad, la cual verá

disminuir los gases de combustión, habrá que tener una planta que a costa de consumir energía originada de fuentes contaminantes, dado que el desarrollo de las energías renovables, como eólica o solar, no llega a cubrir las necesidades mundiales.

De la misma manera, en los plásticos biodegradables, se está ofreciendo un producto, que por decirlo simple y llanamente, “no contamina aquí, pero está contaminando allá”. Y que sería mucho mejor la adopción de vías intermedias, como las bolsas de PEBD en lo que a la problemática de los supermercados se refiere, que se muestran como la opción menos contaminante, pero siempre y cuando venga acompañada de una concienciación social que genere unos hábitos de consumo más racionales.

Y finalmente, aun con las dos conclusiones anteriores, y que, personalmente, no creo que actualmente sean la solución, sí que es claramente el camino a seguir. El petróleo, pese al reciclaje y los nuevos yacimientos que se han encontrado, como los de Noruega en 2011, es un recurso limitado.

Las líneas de investigación abiertas, y el desarrollo de nuevas tecnologías pueden dar a medio-largo plazo, el empujón que necesita el sector de los plásticos biodegradables para despegar definitivamente. Haciendo que los costes de producción disminuyan y puedan competir en el mercado. Desarrollando nuevos PBL, que cubran las necesidades de todos los sectores que actualmente consumen PDP. Y sobre todo mejorando las tecnologías que logren disminuir el impacto ambiental que dichos productos tienen en su producción.

También tendrá mucho que ver el devenir del mercado económico mundial, y de las políticas ambientales que adopten tanto gobiernos de países desarrollados, inmersos en la crisis, EE.UU, y Europa principalmente, como de los países emergentes, con China y Brasil a la cabeza.

## 7. Bibliografía.

- **D.Bello Gil, G. Michelena Alvarez y M. Rendueles de la Vega** (2006) “*Los polilactatos y los materiales plásticos biodegradables*” Revista Ingeniería Química n° 432
- **Ramos Carpio, M.A. y De María Ruiz, M.R.** (1988) *Ingeniería de los materiales plásticos*. Ed.: Díaz de Santos S.A., Madrid.
- **Plastivida**, (2007) Boletín Técnico Informativo n° 21 “*Degradación de los materiales plásticos*”
- **Plastivida**, (2009) Boletín Técnico Informativo n° 25 “*Plásticos Biodegradables, ¿qué son? y su relación con los RSU*”
- **Plastivida**, (2009) Boletín Técnico Informativo n° 29 “*Ciclo de vida de cuatro tipos distintos de embases de leche*”
- **Universidad Pompeu Fabra de Barcelona. Grupo de Investigación en Gestión Ambiental**, (2009) “*Ciclo de vida de varios tipos de bolsas de comercio*”
- **Massimo Lazzari y M. Arturo López-Quintela** (2005) “*Aspectos químicos del reciclaje de plásticos*”. Anales de la Real Sociedad Española de Química.
- **G.D. López** Universidad Tecnológica Nacional + INAGAR-CONICET (Argentina), (2009) “*Situación y perspectivas de los polímeros biodegradables*”, Universidad Tecnológica Nacional + INAGAR-CONICET (Argentina), Revista Ingeniería Química n° 424
- **Daniel Segura, Raúl Noguez y Guadalupe Espín** (2007) “*Contaminación ambiental y bacterias productoras de plásticos biodegradables*”, Biotecnología V14 CS3.indd 361.
- **Asociación Nacional de Recicladores de Plástico (ANARPLA)** (2009) “*El reciclado de plásticos en España*” Revista Ingeniería Química n° 414
- **Valentina Siracusaa, Pietro, Rocculib, Santina Romanib and Marco Dalla Rosa** (2008) “*Biodegradable polymers for food packaging*” Trends in Food Science & Technology 19
- **Juliana Meneses, Catalina María Corrales, Marco Valencia** (2007) “*Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca*” Revista EIA, ISSN 1794-1237 n° 8.
- **Kestur G. Satyanarayana, Gregorio G.C. Arizaga, Fernando Wypych** (2009) “*Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers*”. Progress in Polymer Science 34
- **Olga Viviana Rodríguez, Henry Hanssen** (2007) “*Obtención de dextrano y fructosa utilizando residuos agroindustriales , con la cepa *Leuconostoc mesenteroides**” Revista EIA, ISSN 1794-1237 Número 7
- **José M Luengo, Belén García, Ángel Sandoval, German Navarro and Elias R. Olivera** (2003) “*Bioplastics from microorganisms*” Elsevier Current Opinion in Microbiology, 6:251–260, Elsevier
- **C.S.K. Reddy, R. Ghai, Rashmi, V.C. Kalia** (2003) “*Polyhydroxyalkanoates*” C.S.K. Reddy et al. / Bioresource Technology 87 (2003) 137–146, Elsevier
- **Woodruff MA, Hutmacher DW**, (2008), “*The return of a forgotten polymer – Polycaprolactone in the 21st century*”, Progress in Polymer Science doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002

- **J. Gonzalez-Gutierrez, P. Partal, M. Garcia-Morales, C. Gallegos (2009)**  
“Development of highly-transparent protein/starch-based bioplastics”,  
Bioresour. Technol. doi:10.1016/j.biortech.2009.10.025