

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS



**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES Y BIODEGRADABILIDAD DE PLÁSTICOS
(CAST-FILMS) ELABORADOS A PARTIR DE CÁSCARA DE NARANJA, PECTINA
Y ALCOHOL POLIVINILICO (PVOH)**

Por

MARIA ELIZABETH ALEMAN HUERTA

Como requisito parcial para obtener el Grado de DOCTOR EN CIENCIAS
con especialidad en Biotecnología

Noviembre, 2006

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES Y BIODEGRADABILIDAD DE PLÁSTICOS
(CAST-FILMS) ELABORADOS A PARTIR DE CÁSCARA DE NARANJA,
PECTINA Y ALCOHOL POLIVINILICO (PVOH)

Comité de Tesis

Dra. Katiushka Arevalo Niño
Director

Dra. Rosa Isela Quintero Zapata
Secretario

Dr. Luis Galán Wong
Vocal

Dra. Lilia Hortensia Morales Ramos
Vocal

Dr. Hugo Alberto Luna Olvera
Vocal

AGRADECIMIENTOS:

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, por otorgar la infraestructura tanto humana como material para la elaboración del presente estudio.

Al Dr. Luis J. Galán Wong, por el apoyo otorgado para la realización de la presente.

A la Dra. Katiushka Arévalo Niño gracias por el incansable apoyo otorgado en la culminación del presente proyecto.

Al personal docente y administrativo del L 1 del Instituto de Biotecnología de la Facultad de Ciencias Biológicas de la U.A.N.L.

Al Dr. Syed Imam, del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos, por las facilidades y el apoyo otorgados en la realización del presente proyecto.

Porque el verdadero sentido de la vida no es el vivir sino el convivir, deseo agradecer muy especialmente a mis amigos y compañeros, quienes siempre fueron motivo de aliento e inspiración en el desarrollo del presente trabajo. Ruby, Miriam R., Erick, Nerla, Lucia, Nancy, Lupita e Hilda: gracias por cada buen momento.

---- DEDICATORIA ----

Con profunda admiración y agradecimiento

deseo dedicar el esfuerzo y frutos de este trabajo a mis Padres:

- *El Sr. Juan Alemán Guerrero, por ser incansable fuente de inspiración y motivación en la búsqueda constante del nuevo conocimiento. Te amo papá.*
- *A la Sra. María Tomasa Huerta González, gracias por darme, con tu ejemplo, las fuerzas necesarias para la realización de ésta difícil e importante etapa de mi vida: ser madre y profesionista a la vez. Te amo mamá.*

*Al mismo tiempo dedico el presente trabajo a **Mi familia** quienes fueron el soporte económico y moral necesario para la culminación del presente trabajo:*

A Gustavo, mi esposo, quien junto con Nadine y Alan, mis hijos, me han regalado los mejores momentos de mi vida.

Con especial reconocimiento a mis hermanos, profesionistas egresados de esta Universidad: Lic. En Ciencias Computacionales Ma. Antonia, Ing. Civil Sergio Javier, Lic. En Ciencias Computacionales Carlos Leonardo, Ingeniero Mecanico Electrico Alvaro Rene, Lic. En Arquitectura Nalda Isabel y Lic. en Administración de Empresas

Heidi Elena Aleman Huerta.

TABLA DE CONTENIDO

Sección	Página
1 RESUMEN Y ABSTRACT.	1
2 INTRODUCCION.	3
2.1 Problemática de la contaminación ambiental por residuos sólidos . .	3
3 HIPOTESIS	5
4 OBJETIVOS.	6
4.1 Objetivo General	6
4.2 Objetivos Particulares	6
5 ANTECEDENTES	7
5.1 Residuos sólidos y contaminación ambiental	7
5.2 Los Plásticos.	9
5.3 Plásticos biodegradables.	12
5.4 Materia prima para elaboración de plásticos biodegradables	14
5.4.1. Polisacáridos	14
5.4.2. Proteínas	19
5.4.3. Lípidos	22
5.4.4. Poliésteres de origen microbiano	24
5.4.5. Desechos de cítricos	26
5.5 Fundamento de la biodegradación de los plásticos biodegradables .	26
5.6 Diversos estudios sobre plásticos biodegradables	29
5.7 Comercialización de los plásticos biodegradables	45

6	MÉTODOS	49
6.1	Selección y acondicionamiento de los materiales a usar.	49
6.2	Establecimiento de las condiciones de proceso en la técnica de <i>casting</i>	50
6.3	Selección de las cinco formulaciones a evaluar	51
6.4	Recuperación y acondicionamiento de las muestras a evaluar.	53
6.5	Determinación de las propiedades físico mecánicas	53
6.6	Determinación de solubilidad.	56
6.6.1.	Solubilidad en Agua de mar y Agua destilada. Prueba inicial.	56
6.6.2.	Solubilidad en Cloruro de Sodio.	56
6.6.3.	Solubilidad en Agua salada	57
6.6.4.	Prueba de Absorción de humedad.	57
6.7	Biodegradabilidad de las películas	58
6.7.1.	Respirometría	58
6.7.2.	Prueba de biodegradabilidad en suelo de jardín	58
6.8	Prueba de añejamiento	59
6.9	Caracterización química de las películas	59
6.9.1	Análisis de las películas mediante espectroscopía de infrarrojo	59
6.9.2	Análisis de las películas mediante calorimetría	62
6.10	Diseño Experimental.	63
7	RESULTADOS	64
7.1	Condiciones de proceso y obtención de las películas	64
7.2	Solubilización de las películas.	68
7.3	Elongación y resistencia a la tensión	68
7.4	Biodegradabilidad de las películas	74
7.5	Caracterización química de las películas mediante espectroscopía de infrarrojo	80
7.6	Termogramas de las películas en estudio.	85
7.7	Análisis Estadístico.	93
8	DISCUSION	97
9	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	115
10	LITERATURA CITADA.	118

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Tamaño de partícula de la cáscara de naranja y apariencia final de las películas elaboradas.	65
2	Tipos de molde probados para la preparación de las películas elaboradas por casting.	66
3	Composición química de las formulaciones de las películas evaluadas . .	67
4	Solubilidad (% de pérdida en peso) de las películas elaboradas a partir de cáscara de naranja, pectina y PVOH	69
5	Elongación (%) de las películas elaboradas a partir de cáscara de naranja, pectina y PVOH. Análisis en base al tiempo de almacenamiento	75
6	Elongación (%) de las películas elaboradas a partir de cáscara de naranja, pectina y PVOH. Análisis en base a la formulación.	76
7	Resistencia a la tensión de las películas elaboradas a partir de cáscara de naranja, pectina y PVOH. Análisis en base al tiempo de almacenamiento .	77
8	Resistencia a la tensión de las películas elaboradas a partir de cáscara de naranja, pectina y PVOH. Análisis en base a la formulación	78

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1 Preparación de las formulaciones de plásticos biodegradables (a) y recuperación de las películas elaboradas a base de cáscara de naranja, pectina y alcohol polivinílico (b)..	52
2 Almacenamiento de las películas elaboradas a base de cáscara de naranja, pectina y alcohol polivinílico	54
3 Instron Universal Testing Machine, Modelo 1122 Marca Mazal, utilizado en la determinación de las pruebas físico-mecánicas	55
4 Respirómetro Columbus Instruments Micro-oxymax v6.05, utilizado para la determinación de la biodegradabilidad de las películas elaboradas a base de cáscara de naranja, pectina y PVOH.. . . .	60
5 Ubicación geográfica del lugar utilizado para la prueba de biodegradación a nivel campo	61
6 Solubilidad de las películas en agua de mar a diferentes concentraciones.	70
7 Cinética de solubilidad de las películas en agua de mar a diferentes concentraciones a) 25%, b)50% c) 100%. ($\lambda=281$ nm).	71

Figura	Página
8 Efecto del Cloruro de sodio en la solubilidad de las películas en estudio.	72
9 Absorción de humedad de las películas biodegradables en agua desionizada.	73
10 Biodegradabilidad de las películas en suelo de jardín.	79
11 Biodegradación de las películas elaboradas a partir de cáscara de naranja, pectina y PVOH.	81
12 Cantidad de CO ₂ acumulado, de las películas en estudio, en la prueba de respirometría.	82
13 Velocidad de producción de CO ₂ de las películas elaboradas a partir de cáscara de naranja, pectina y PVOH.	83
14 Espectros de infrarrojo (IRFT) de la cáscara de naranja (a), pectina (b) y PVOH (c)	84
15 Espectro de IR de la formulacion MPB-12	86
16 Espectro de IR de la formulacion MPB-17	87
17 Espectro de IR de la formulación MPB-21	88
18 Espectro de IR de la formulación MPB-23	89
19 Espectro de IR de la formulación MPB-26	90
20 Termogramas de la cáscara de naranja, utilizada en la elaboración de las películas en estudio	92

Figura	Página
21 Termograma de la pectina utilizada en la elaboración de las películas en estudio.	94
22 Termograma de la película biodegradable MPB-17.	95
23 Termograma de la película biodegradable correspondiente a la formulación MPB-26.	96

1. RESUMEN

Los polímeros biodegradables están siendo reconocidos como una solución a algunos de los problemas de contaminación ambiental por residuos sólidos. En los últimos años se han realizado diversas investigaciones encaminadas al aprovechamiento de la cáscara de naranja, residuo importante de la industria de extracción de jugo, una de ellas se propone en el presente estudio: la utilización de la cáscara de naranja en la preparación de películas plásticas biodegradables. El objetivo del presente trabajo fue elaborar películas (cast-films) a base de cáscara de naranja, pectina y alcohol polivinílico (PVOH) y medir sus propiedades fisicomecánicas, así como capacidad de biodegradación. Se prepararon diferentes formulaciones para posteriormente obtener películas mediante la técnica de “casting” (colada), utilizando placas de vidrio como molde, colocándolas en una incubadora a 40°C por 3 horas y posteriormente recuperar las películas manualmente a 23°C. Las películas presentaron una resistencia a la tensión que fluctuó entre 703 y 1896 psi y una elongación cuyos valores fluctuaron entre 4.2 y 18.9%. En la prueba de biodegradación realizada mediante respirometría las películas presentaron un 100% de biodegradación después de 306 horas de experimento. En suelo de jardín las películas presentaron fragmentación a partir de los quince días de exposición y progresivamente a los 30, 45 y 60 días, no pudiéndose recuperar a los 90 días de exposición. Las películas elaboradas poseen buenas propiedades fisicomecánicas que, aunque menores que las de los plásticos sintéticos, las proponen como una alternativa de uso en el campo, ya que se demostró que son biodegradables y que en suelo de jardín desaparecen en un lapso no mayor a 90 días.

ABSTRACT

In the last years the increase of the population, high diversity of the industrial production and consuming process around the world, have given many problems like the generation and accumulation of wastes. The biodegradable polymers have been recognized as one kind of solution for some environmental pollution problems. Recently, the orange peel, important waste in the orange juice manufacturing process has been investigated for different kinds of applications, one of these is presented in this research: the utilization of orange peel for the elaboration of cast films. The objective was to prepare cast films based on orange peel, pectin and polyvinilic alcohol (PVA), and to measure their mechanic and biodegradability properties. Blends were prepared with the orange peel, pectin and PVA, and molding using a glass plate and incubated at 40°C for 3 hours and recovered manually at room temperature. Five different formulations were obtained and the tensile strength and percent elongation were determinate, ranged between 703 to 1896 psi, and 4.2 to 18.9%, respectively. Solubility in different systems was measured, higher values were found in distilled water than sea water (simulated aquatic environment), with 31 to 78% and 5.6 to 52%, respectively. The biodegradability was followed by respirometric test assay, where all films were totally mineralized after 306 hours. A soil garden exposure showed fragmentation of the films from 15, 30, 45, 60 days progressively, the recuperation after 90 days was not possible.

The cast films based on orange peel showed good mechanical properties, although less than synthetic plastics as polyethylene; however they can be an option for specific applications like mulching, because their biodegradability.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 Problemática de la Contaminación Ambiental por Residuos Sólidos

El acelerado crecimiento poblacional y los patrones de producción y consumo han traído como consecuencia una serie de problemas a escala mundial, tanto por la falta de control ambiental en los procesos industriales, como por las instalaciones inadecuadas e insuficientes para el manejo y tratamiento de los residuos generados. (INEGI, 2000)

Los últimos años vieron creciente la producción de polímeros sintéticos para varias aplicaciones, con un consumo anual mundial de cerca de 200 mil millones de libras. Sin embargo, al mismo tiempo, a lo largo de los 80's y 90's, las cualidades intrínsecas de los plásticos, que los habían hecho los materiales ideales para una amplia variedad de productos industriales y para el consumo, han sido señaladas progresivamente como una fuente de problemas dentro del manejo de los Residuos Sólidos. La disposición de los plásticos como desperdicio es mas un problema de volumen en lugar de un problema de peso, y la proporción relativa de plásticos en los basureros se incrementa cada día debido a su baja degradabilidad. Por lo anterior, la demanda de productos compatibles con la naturaleza aumenta rápidamente y, los polímeros degradables están siendo reconocidos como una solución a algunos de los problemas de contaminación ambiental por residuos sólidos.

Actualmente están emergiendo diversas tendencias que afectarán a la industria del empaque: cuestiones ambientales; cambios demográficos; aumento de la globalización y competencia; conveniencia en salud y seguridad; y avances tecnológicos. Una de las tendencias más importantes es la emergencia del “consumidor verde”. Algunas compañías han respondido a las necesidades de éstos consumidores y han adoptado medidas para hacer

sus productos “ambientalmente amigables”. Uno de los desarrollos más significativos en los últimos años, ha sido la investigación de los derivados biológicos, plásticos biodegradables.

Entre los componentes que pueden ser agregados a los plásticos biodegradables en una formulación compuesta, los materiales de celulosa son atractivos por su ilimitada fuente natural, bajo costo y biodegradabilidad (Levit *et al.*, 1996; Chauvelon *et al.*, 1998). En los últimos años, se han realizado diversas investigaciones encaminadas al aprovechamiento de la cáscara de naranja, residuo importante de la industria de extracción de jugo. Entre las posibles aplicaciones se encuentran la utilización como fumigante para mosquito, la posible producción de carbón activado, producción de pectina, sustrato para *Bacillus* en la producción de enzimas por fermentación, y, el propuesto en el presente estudio: la utilización de la cáscara de naranja en la preparación de películas plásticas biodegradables.

Aunque la producción tanto de los polímeros degradables como de los productos elaborados a base de ellos, no han escalado los niveles que les permitan competir en costos con aquellos de origen sintético como el polietileno, al mismo tiempo eso está cambiando y en los siguientes pocos años podrían verse precios competitivos.

3. HIPÓTESIS

Es posible elaborar películas (cast films) biodegradables a partir de cáscara de naranja, pectina y alcohol polivinílico, y la biodegradabilidad es susceptible de ser cuantificada.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General:

Elaborar películas biodegradables a partir de cáscara de naranja, pectina y alcohol polivinílico.

4.2 Objetivos Específicos:

1. Determinar las condiciones de proceso necesarias para la elaboración de películas a base de cáscara de naranja, pectina y PVOH, mediante la técnica de *casting*.
2. Elaborar 5 diferentes formulaciones a base de cáscara de naranja, pectina y PVOH para la obtención de películas biodegradables
3. Evaluar el comportamiento de las propiedades físico mecánicas de las películas elaboradas a través del tiempo de almacenamiento.
4. Evaluar la capacidad de solubilidad de las películas obtenidas.
5. Evaluar la biodegradabilidad de las películas obtenidas, mediante estudios a nivel laboratorio (respirometría) y a nivel de campo en suelo de jardín.

5. ANTECEDENTES

5.1 Residuos Sólidos y Contaminación Ambiental

El acelerado crecimiento poblacional y los patrones de producción y consumo han traído como consecuencia una serie de problemas a escala mundial, tanto por la falta de control ambiental en los procesos industriales, como por las instalaciones inadecuadas e insuficientes para el manejo y tratamiento de los residuos generados.

El factor poblacional en México constituye un elemento crucial en el diseño de las estrategias de desarrollo del país, más aún considerando que el país se ubica entre las 11 naciones más pobladas del planeta.

Según los resultados preliminares del Censo General de Población y Vivienda 2000, la población residente en la República Mexicana es de 97 361 711 personas, es decir, 6.2 millones más que en 1995, diferencia que refleja una tasa de 1.6 por ciento de crecimiento promedio anual (INEGI 2000; Miltz *et al.*, 1997).

El crecimiento urbano ha propiciado un incremento en la generación de residuos provenientes de actividades que se desarrollan en casas habitación, sitios de servicios privados y públicos, construcciones, demoliciones, establecimientos comerciales y de servicios.

Éstos son considerados como residuos sólidos municipales y su disposición final es la última etapa del sistema de aseo urbano de cualquier ciudad y está íntimamente

relacionada con la preservación del ambiente, así como con la salud de la población, por lo que su control y tratamiento debe ser mediante un sistema adecuado que minimice los impactos negativos hacia los ecosistemas.

Lo que conocemos como basura es un conglomerado de materiales muy diversos, de los cuales una proporción que va del 30 al 40% tiene un gran valor potencial como insumo para la industria; entre estos materiales se encuentran: vidrio, papel y cartón, metales y plásticos, que son los más recolectados en México. La materia orgánica por otra parte, se puede transformar en eficaz fertilizante y muchos de sus componentes tienen un elevado contenido energético que puede ser recuperado en plantas termoeléctricas especializadas. Por ello, aparte de su dimensión ambiental, la basura es también un recurso de interés económico (INEGI, 1997).

En México, en 1996 se estimó una generación total de 87,560 toneladas diarias o 31 millones 959 mil toneladas anuales, lo que equivale a una generación por habitante de 0.917 kg/día. Los pañales desechables, éstos representan entre el 5 y el 11% del total de la basura producida en las 4 regiones del país durante 1996.

La generación de residuos es heterogénea, el tipo de residuos que se generan en cada localidad, depende entre otros factores, de su ubicación, así como nivel socioeconómico de la misma (INEGI, 1997).

En 1994, según cifras de la SEDESOL, el 53.4% de la basura generada en nuestro país, seguía siendo orgánica mientras que alrededor del 14% era papel y cartón, el 6% vidrio, el 4.4% plástico, el 1.5% textil y el 3% hojalata. El resto de los materiales de desecho urbano se integra con madera, hule, cuero, envases de cartón encerado, trapo, fibras diversas, etc. Los componentes orgánicos tienden a disminuir, por ejemplo, en 1950, sólo un 5% de la basura no era biodegradable, mientras que para 1994, este porcentaje ascendía ya a 41.23%.

En general, en México, la recolección abarca un 70% del total de los residuos sólidos municipales, pero, sólo un bajo porcentaje de ese total, poco más del 17%, se dispone en rellenos sanitarios; el resto (83%) se deposita en tiraderos a cielo abierto. Por su parte, el 30% que no se recolecta se abandona en calles y lotes baldíos, se tira en basureros clandestinos o en cauces de ríos y arroyos (Poder Ejecutivo Federal, 1996).

5.2 Los Plásticos

Los plásticos, son materiales que se derivan del petróleo o del gas natural. El término plástico se refiere al material que puede hacerse fluir. Conforme la humanidad ha ido progresando de la era de los metales a la era de los plásticos, se ha incrementado nuestra calidad de vida. Los plásticos realmente son materiales fantásticos que pueden hacerse tan fuertes como el acero, o tan ligeros como una pluma, tan claros como el vidrio, o simplemente tan a la medida que se pueden fabricar productos que satisfagan las más exigentes demandas de nuestra sociedad moderna (American Plastics Council, 1994).

Sin embargo, los desechos de material plástico que se generan a lo largo de su trayectoria de fabricación hasta su consumo final, ocasionan graves problemas si no se les trata debidamente. Los plásticos que ocupan el 74% del consumo total del plástico en México son el polietileno de alta y baja densidad, el cloruro de polivinilo (PVC), el poliestireno y el polipropileno. El consumo de plásticos en México durante 1987 fue de un millón de toneladas de las cuales, el 52% se encuentran en vida útil, el 16% equivale a la recuperación de desperdicios que se produjeron durante el ciclo de producción de diversos artículos de plástico y el 32 % del consumo después de su uso fue directamente a la basura.

Los residuos plásticos, son generados en un 60% por casas habitación, los comercios generan el 10%, otro 10% es generado por la Industria de Alimentos, Cosméticos y productos para Limpieza, La Industria Transformadora genera el 15%, y el 5% restante se genera cuando se extrae la materia prima.

El material que genera mayor cantidad de basura es el polietileno de baja densidad, siguiéndole el polipropileno. Se calcula que diariamente los barcos descargan 450,000 envases plásticos que representan más de 25 millones de kilogramos al año, causando la muerte de más de 2 millones de aves marinas y alrededor de 100 000 ballenas (Conde, 1989).

Debido a que los plásticos se encuentran en muchos productos diferentes, éstos, así como la mayoría de los materiales, pueden ser reusados, reformados, remodelados, o

reprocesados; sin embargo grandes cantidades terminan en tiraderos de basura (rellenos sanitarios), así como en otros lugares tales como las playas, los arroyos, etc.

En México, de la producción total de residuos sólidos reportada por el INEGI para el año de 1998, el 4.37 % (en peso , estimando un volumen del 12%¹) correspondía a materiales plásticos, esto es 1, 338, 100 toneladas. En el año 2000, se reporto un incremento al 6 %, generándose 2 116 000 toneladas de plásticos, del volumen total de residuos, que fue de 35,383,000 toneladas.

Además la generación per cápita/día, de residuos sólidos, incremento en nuestro país, de 0.843 kg/hab/día en 1997 a 0.900 kg/hab/día en el 2004.

La generación de residuos sólidos del estado de Nuevo Leon, reportada por el INEGI en el 2000, fue de 1,752,000 toneladas; siendo el Area Metropolitana de la Cd de Monterrey la generadora de 974,640 ton, de las cuales el 37.5% fueron generadas en el municipio de Monterrey, con 365,400 toneladas, y el 21.8% en el municipio de Guadalupe con 212,760 toneladas de residuos sólidos generados.

De los plásticos encontrados en los tiraderos de basura (rellenos sanitarios), el 27% corresponde a polietileno de baja densidad, el 21% a polietileno de alta densidad, un 16% a polipropileno, 5% a policloruro de vinil (¹American Plastics Council, 1994; Koenig y Huang, 1992).

En Estados Unidos, según un reporte de la Environmental Protection Agency (EPA), en el año de 1993, se generaron más de 8 millones de toneladas de residuos plásticos provenientes de empaques (Cunningham *et al.*, 2000).

El volumen de desecho plástico ha llegado a convertirse en el problema mas serio dentro del manejo de residuos sólidos, reportándose en 1994 que constituían el 40% del volumen total de los residuos sólidos municipales en los Estados Unidos cuando en 1992 eran el 20% y en 1986 el 11.6%, y se estima que para el año 2000 se dirijan hacia disposición final 55 mil millones de libras de desperdicio plástico post consumo.

En ambientes marinos, existe un especial interés en controlar la contaminación ocasionada por desechos plásticos, debido al daño que éstos han ocasionado en un amplio rango de especies incluyendo aves marinas, tortugas, mamíferos marinos y peces; por una parte al verse atrapados en redes, aros de plástico tipo six pack y por otra parte ingiriendo el material ó fragmentos de éste, ocasionando serios problemas en su desarrollo ó inclusive la muerte (Andrady, 1990).

En segundo lugar, existe también una emergente crisis energética. Al crecer la población mundial, se incrementara la demanda de recursos no renovables provenientes del petróleo.

En años pasados todos nosotros nos hemos hecho más conscientes de la necesidad de manejar mejor nuestros recursos naturales. El recicló es una forma de administrar los recursos. Sin embargo, el recicló de grandes cantidades de materiales, es un tema muy complejo, ya que, para reusar o reciclar materiales ya usados por los consumidores, éstos deben ser recolectados, clasificados, lavados y reprocesados. Todos estos pasos son costosos. Las comunidades normalmente pagan cerca de 3 centavos por libra (US\$60 / tonelada) a los tiraderos de basura; y para recolectar, separar, lavar y reprocesar los plásticos el costo puede variar de 70 a 80 centavos por libra (US\$1400 a US\$1600 / tonelada), lo que hace que el material recuperado sea dos o tres veces más costoso que el material virgen (American Plastics Council, 1994; Bayer, 1997).

5.3 Plásticos Biodegradables

Actualmente están emergiendo diversas tendencias que afectarán a la industria del empaque: cuestiones ambientales; cambios demográficos; aumento de la globalización y competencia; conveniencia en salud y seguridad; y avances tecnológicos. Una de las tendencias más importantes es la emergencia del “consumidor verde”. Algunas compañías han respondido a las necesidades de éstos consumidores y han adoptado medidas para hacer sus productos “ambientalmente amigables”. Uno de los desarrollos más significativos en los últimos años, ha sido la investigación de los derivados biológicos, plásticos biodegradables (Schmidt-Hansen 1997; Han 2000).

Los polímeros degradables son aquellos en los que, ya sea por su naturaleza, o por la adición de ciertos materiales, se aceleran los procesos de foto degradación o biodegradación. Los polímeros degradables pueden entonces ser categorizados como fotodegradables o como biodegradables. Los primeros poseen grupos sensibles a la luz incorporados directamente al esqueleto polimérico o como aditivos. La foto degradación lleva a la ruptura del esqueleto del polímero en pequeños fragmentos, lo cual tiene como resultado la pérdida de la integridad estructural de material. Por otro lado, la biodegradación se estipula no solamente como la degradación que ocurre en ambientes biológicos: en términos más precisos, la biodegradación es la descomposición gradual de un material a través de una actividad biológica específica (Velásquez, 1995).

Entre los principales biopolímeros utilizados para la elaboración de películas se encuentran el almidón, la celulosa, las proteínas como la caseína, el ácido poliláctico y los polihidroxicanoatos. De igual forma por sus propiedades de no tóxico y ser considerado un biopolímero natural, se han realizado estudios con quitosan (No *et al.*, 2000).

El principal objetivo de los empaques alimenticios, es el de proteger el alimento de factores ambientales debido a que tales interacciones pueden afectar su calidad, su higiene ó ambas. Las interacciones alimento-empaque pueden ser clasificadas en tres tipos: migración, permeación y sorción. Entender tales interacciones desde un punto de vista

físico químico, es uno de los intereses de los estudios científicos, del área de películas (Hotchkiss, 1997).

Los llamados empaques activos, se definen como aquellos a los que además del material de barrera, se les incorporan agentes antimicrobianos, antioxidantes ó cualquier agente que mejore la calidad, para que lentamente sean liberados en la superficie del alimento contenido, donde permanecen por largos períodos de tiempo. Aunque los polímeros sintéticos, pueden ser utilizados para este propósito, subproductos de la agroindustria (polisacáridos, proteínas) han sido utilizados para elaborar películas y empaques activos (Ouattara *et al.*, 2000; Choi and Han, 2001; Rayas, 1997; Ahvenainen, 1997; Arvanitoyannis y Biliaderis 1999).

Los biopolímeros son en sí polímeros biodegradables disponibles y renovables. Las tres principales clases de biopolímeros son las proteínas, los ácidos nucleicos y los polisacáridos. Sin embargo, el mayor problema de su uso directo como materiales reside en el hecho de su gran sensibilidad al agua - lo cual incide negativamente sobre sus pobres propiedades mecánicas- y a los ataques microbianos tempranos. Entre las principales características a considerar, para la selección de materiales de empaques se encuentran la permeabilidad al oxígeno, la permeabilidad al dióxido de carbono y la permeabilidad al vapor de agua; películas elaboradas a partir de materiales biológicos cambian sus propiedades mecánicas y de barrera, en ambientes con elevada humedad (Gontard, *et al.*, 1996; Brody, 2005).

Según La Enciclopedia de Ciencia y Tecnología de los Polímeros, de John Wiley and Sons, Inc. 1967, Vol. 6, pag. 764, "Films", se define, como "plásticos formados que son comparativamente delgados en relación a su ancho y extensión y tienen un grosor máximo de 0.010 pulgadas"

Los plásticos biodegradables han sido propuestos como una parte de la solución a la crisis de los rellenos sanitarios, especialmente para uso en ciertas aplicaciones tales como empaques desechables para alimentos, pañales, desechos médicos, etc. Para avanzar debidamente en la tecnología de los materiales degradables, hay, por lo tanto, una urgente

necesidad por desarrollar métodos para evaluar la degradabilidad de los materiales nuevos y de los ya existentes (McCarthy *et al.*, 1992).

5.4 Materia prima para elaboración de plásticos biodegradables

Actualmente, para la elaboración de películas comestibles y/o biodegradables. Se utilizan diferentes materias primas, las cuales se describen a continuación.

5.4.1. Polisacáridos

-Almidón. Los almidones, se han utilizado en la industria de alimentos como espesantes, estabilizantes e ingredientes de postres congelados. Los almidones entrecruzados se utilizan para dar resistencia al almidón frente a los tratamientos térmicos y para evitar la desintegración de los geles durante el procesado mecánico. Formación de las películas: las películas comestibles se producen por vaciado o moldeo de una dispersión acuosa gelatinizada de amilosa, seguida por evaporación del solvente, lo que da lugar a la formación de una película transparente. En compuestos de almidón tales como las mezclas de almidón-polietileno, son procesadas vías extrusión-inyección-moldeado o soplado de películas para la producción de películas o botellas. Propiedades y usos de las películas:

Las películas de amilosa, el almidón hidroxipropilado y dextrinas han sido utilizadas como coberturas comestibles de los alimentos para suministrar una barrera al oxígeno y a los lípidos y para mejorar la apariencia en al textura. La influencia de la humedad sobre la estabilidad de las películas de almidón limitan su utilidad, son barreras pobres para la humedad, además, las propiedades mecánicas son generalmente inferiores a las películas de polímeros sintéticos. El almidón mezclado con el alcohol polivinílico (PVOH) que es un polímero sintético biodegradable, ofrece una amplia gama de propiedades superiores a las del almidón solo. La mezcla de almidón-PVOH es usada para

reemplazar películas de polietileno de baja densidad donde las propiedades mecánicas son críticas para el uso que se pretende y donde las propiedades de buena barrera para la humedad no son necesarias. Otras mezclas de almidón-PVOH se han investigado para reemplazar el poliestireno en artículos desechables de uso en los servicios de alimentación.

-Alginato. La fuente principal de alginato comercial es el alga gigante *Macrocystis Pyrifera*. El alginato reacciona con varios cationes polivalentes para formar geles que se usan para la formación de películas. Los iones de calcio son los agentes más efectivos en la gelificación. La fuerza y permeabilidad de la película puede ser alterada por la concentración del catión polivalente; la velocidad de adición y tiempo de exposición; el pH; la temperatura y; la presencia de otros constituyentes. Formación de películas: se forman mediante la evaporación de una solución acuosa de alginato, seguido de un ligamento entrecruzado iónico con una sal de calcio. Se ha encontrado que son más fuertes las cubiertas o películas con CaCl_2 . Propiedades y usos: Las coberturas de alginato de calcio se han usado en productos cárnicos. La cobertura de gel actúa como un agente sacrificante, es decir, la humedad se pierde de la cobertura antes que el alimento se deshidrate significativamente. Son buenas barreras para el oxígeno, retardan la oxidación de los lípidos, mejora la textura, el sabor y disminuye el recuento microbiano en la superficie.

- Carragenanos. Se extraen industrialmente de diversas especies de algas rojas Rodofíceas, se utilizan en industrias alimentarias como espesantes y agentes gelificantes. El mecanismo de gelificación no se conoce totalmente, sin embargo, se ha visto que las moléculas de carragenina desarrollan estructuras helicoidales que a veces reaccionan entre sí creando una red tridimensional. Formación de películas: el carragenano se disuelve en agua caliente formando una solución acuosa del polímero, esta gelificación ocurre probablemente por la formación de una estructura de doble hélice en forma de red, que se origina mediante la adición de una sal específica y conlleva a la formación de puentes intercadena de gran importancia. Propiedades y usos: El gel de carragenanos se usa en coberturas para alimentos, al igual que otros geles de polisacáridos, las coberturas actúan como sacrificantes, retardando la pérdida de humedad de los alimentos cubiertos, aumenta la estabilidad contra el crecimiento de microorganismos en la superficie, debido a que son portadores de agentes antimicrobiales. Evitan la oxidación de los alimentos ya que son

buenas barreras para el oxígeno. En unión con pectinas de bajo metoxilo goma xantán, goma arábica, pueden satisfacer los últimos requerimientos de las películas.

- Pectina. Es un carbohidrato purificado, obtenido del extracto diluido en ácido, de la porción interna de la corteza de los frutos cítricos. Las pectinas se usan por su capacidad de gelificar, propiedad determinada por factores intrínsecos, como su peso molecular y su grado de esterificación, que depende de la materia prima y condiciones de su fabricación. Factores extrínsecos, como pH, las sales disueltas y la presencia de azúcares, la viscosidad de sus dispersiones al igual que la de otros polisacáridos, se incrementa a medida que aumenta el peso molecular y el grado de esterificación. Formación de películas: una solución acuosa de pectina de bajo metoxilo se aplica en la superficie, seguido por tratamiento con una solución de calcio que favorece la gelatinización, seguido de la evaporación del agua, dando lugar a la formación de la película. Propiedades y usos: La permeabilidad al vapor de agua de las películas de pectina es muy elevada en el mismo orden de magnitud como para el celofán y otras películas de carbohidrato. Las coberturas de pectina han sido investigadas en relación a su capacidad para retardar la pérdida de humedad y migración de lípidos y para facilitar la manipulación de los alimentos.

La pectina es subdividida de acuerdo a su grado de esterificación, que es el porcentaje de grupos carboxilo que han sido esterificados con metanol. Las pectinas con un grado de esterificación o metilación mayor de 50, son llamadas pectinas de alto metoxilo o altamente esterificadas. Cuando el grado de esterificación es menor de 50, son llamadas de bajo metoxilo o baja esterificación. Generalmente las pectinas de cascara de naranja y residuos de manzana son las principales fuentes de pectinas de alto metoxilo (Kar y col. 1999).

La cascara de naranja después de la extracción de jugo, contiene 2-4 % de pectina y en forma seca contiene 20-40% , en la cascara de limon se reporta 3-4%, mientras que en los residuos de manzana es de 10-20%.

- Quitosan. Producido comercialmente de la quitina, obtenida por los desechos de mariscos, es biodegradable, pero aún no ha sido aprobado como un ingrediente alimenticio

en Estados Unidos. Las películas de quitosano son claras, fuertes y flexibles y buena barrera al oxígeno y se forman por moldeo de solución acuosa. Las películas basadas en quitosano protegen los alimentos de la degradación por hongos y modifican la atmósfera de frutos frescos. Las cubiertas de quitosano se usan en peras, naranjas, melocotón y ciruelas como barrera para el dióxido de carbono y el oxígeno.

- Celulosa y derivados. Es el más abundante de todos los materiales orgánicos, forma parte de los tejidos fibrosos de las plantas. Además está presente en vegetales y otros alimentos. La carboximetilcelulosa (CMC) es un éter de celulosa que se obtiene por reacción de la celulosa en medio básico con el ácido monocloroacético. La celulosa es soluble en agua, su solubilidad aumenta mediante tratamiento con álcalis que hincha la estructura, seguida por la reacción con ácido tricloroacético, cloruro de metilo u óxido de propileno produciendo la carboximetilcelulosa (CMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) o hidroxipropilcelulosa (HPC). Formación de películas: La CMC aniónica y la MC no aniónica, HPMC y HPC poseen excelentes características formadoras de películas. La HPC derivada de la celulosa, es un polímero termoplástico que puede ser moldeado por inyección o extrusión, es comestible y biodegradable. La MC es la menos hidrofílica, de los éteres de celulosa no es buena barrera para la humedad, posee una excelente barrera para la migración de grasas y aceites. Propiedades y usos: Las películas de acetato de celulosa no son buenas barreras para la humedad y los gases, pero son excelentes para ciertos productos con humedades altas a causa de su respiración, debido a que no forman condensados. Es buena barrera a las grasas y aceites, aunque la sustitución química de celulosa es generalmente de biodegradación lenta.

- Celofán. Es una forma regenerada de celulosa, fue el primer empaque flexible y transparente con la introducción de las películas de empaques termoplásticas sintéticas en el año 1950. Es biodegradable pero no comestible, es un empaque fuerte debido a que tiene fuerza de tensión y elongación buenas. Se rompe fácilmente cuando se corta. Otros atributos incluyen excelente impresión y buena maquinabilidad. Como otros polímeros naturales el celofán es sensible a la humedad y no es buena barrera para esta por causa de su naturaleza hidrofílica inherente.

- Acetato de celulosa. Diferente al celofán, el acetato de celulosa es un material termoplástico. Las películas se pueden obtener por fundido con solventes, por extracción o ambas. Las películas de acetato de celulosa son cristalinas, duras y transparentes. Las propiedades de barrera contra la humedad y los gases no son buenas, pero si son para ciertas humedades altas en productos a causa de su respiración y no forman niebla sobre ellos. Es también buena barrera a las grasas y aceites, aunque la sustitución química de celulosa generalmente disminuye la biodegradación.

5.4.2. Proteínas

- Colágeno. Este componente contribuye de modo significativo a la dureza de la carne, abunda en los tendones, piel y huesos. Las fibrillas de colágeno se organizan en forma paralela, para conseguir una gran resistencia como ocurre en los tendones o puede estar altamente ramificadas y desordenadas como ocurre en la piel. A medida que se forman los enlaces cruzados del colágeno disminuye su solubilidad en diversos solventes tales como soluciones salinas y ácidos. La desnaturalización parcial del colágeno es la “gelatina”. Formación de películas: el colágeno se convierte en películas comestibles y biodegradables, las cuales se hacen por extrusión y dispersión de un ácido coloidal viscoso en un baño neutralizado, seguido por un lavado y secado. Propiedades y usos: Las envolturas de colágeno han reemplazado casi completamente a las envolturas de intestino de animales, excepto para embutidos de mayor grosor que requieren envolturas gruesas, esta películas en carnes ahumadas como el jamón previenen el estiramiento externo por el hecho de estar embebidas en la carne durante la cocción. Provee integridad mecánica y funciona como barrera al oxígeno y a la humedad. Las películas de colágeno a diferencia de las películas sintéticas, se adhieren al producto cocido y es consumido con este, disminuyendo los desperdicios.

- Gelatina. Es un producto obtenido por hidrólisis parcial del colágeno derivado de piel blanca o tejido conectivo y huesos de animales. La gelatina comestible se prepara de tres materias primas cuidadosamente seleccionadas: huesos limpios frescos o congelados, de piel de cerdo y tejido conectivo. Propiedades y usos: Las cubiertas de gelatina se aplican a carnes frías para almacenarlas, la cubierta provee un grado de protección limitado contra el desarrollo de la rancidez oxidativa, sin embargo se incrementa la efectividad por la incorporación de antioxidantes y antimicrobianos. Las cubiertas de gelatina encapsulan productos alimenticios y farmacéuticos de baja humedad y de fase aceitosa. La encapsulación protege contra el oxígeno y la luz.

- Zeína. Son aislados de proteína de maíz y se produce mediante el proceso de filtración en frío, es una crema coloreada con un contenido proteico entre 92 - 98%, ha sido promovida comercialmente como película o cobertura comestible.

La barrera, adhesión de vitaminas y las propiedades como portador antimicrobial de las películas de zeína, se han utilizado en una variedad de alimentos. La zeína se usa en productos farmacéuticos, para las cápsulas de cobertura para protección, liberación controlada y para enmascarar sabores y aromas. El papel de la cubierta con zeína es semejante al papel de polietileno laminado para usos en los restaurantes de comidas rápidas con el fin de empacar alimentos grasosos y se ha encontrado que tiene buenas características de sellamiento al calor.

- Gluten de trigo. El gluten de trigo se ha estudiado como un reemplazo en plantas para el colágeno en la manufactura de recipientes para salsas y también como un medio para mejorar la adherencia de la sal y los sabores a las nueces y pastas para las carnes y otros alimentos.

Estudiando las propiedades mecánicas y de barrera de las películas de proteínas de trigo y de maíz, se ha hallado que las películas de estos cereales tienen baja resistencia a la tensión; las películas de maíz eran quebradizas pero más elásticas que las de celofán. Ambas películas presentan baja permeabilidad a las grasas pero alta permeabilidad al vapor de agua.

- Aislados de proteína de soya. Estos productos son la forma más purificada de la soya, ya que contienen 90% o más de proteínas. La proteína de soya se ha estudiado para la manufactura de cubiertas para salsas y en la producción de bolsas solubles en agua. La proteína de soya en aplicación de coberturas comestibles, mejora la adhesión de la pasta y reduce la migración de humedad en uvas pasas y arvejas secas.

- Proteínas de la leche. Las proteínas de la leche se clasifican en dos grandes fracciones: La caseína y las proteínas del suero. Se han realizado ensayos mediante los cuales se analiza las resinas sintéticas como recubrimiento de grasas duras y semiduras con productos lácteos (caseína, caseínato y proteínas del suero), obteniendo así un película comestible, biodegradable y soluble en agua. Esta solubilidad facilita su renovación del equipo que se utiliza para aplicar la película.

Recubrimientos con caseína: se han desarrollado cubiertas protectoras para brownies, cubos de chocolate y donuts a partir de caseínato de sodio, aceite de algodón, soya o maíz y un

plastificante. Los caseínatos forman fácilmente películas en soluciones acuosas debido a su estructura desordenada y a la capacidad para formar gran número de puentes de hidrógeno e interacciones y puentes hidrofóbicos. La naturaleza anfílica de los caseínatos hace de ellos excelentes candidatos para la formación de películas emulsionadas.

Las películas de caseinato puro son atractivas para uso en alimentos debido a su transparencia, flexibilidad y naturaleza blanda. Las películas de caseinato también son solubles en agua. El potencial de las emulsiones comestibles para películas basadas en caseína han sido estudiadas en la preservación de frutas y vegetales frescos.

La proteína matriz mejora resistencia, integridad, característica de barrera al oxígeno y adherencia a la superficie de los alimentos.

Recubrimientos con proteínas del suero: se ha hallado que el aislado de proteínas de suero se podría utilizar en la producción de películas obtenidas por calentamiento de soluciones con 8 – 12 % de proteínas de suero en solución a 75°C -100°C. Las películas se formaron secando la solución toda la noche sobre una superficie suave a temperatura ambiente. El calentamiento fue esencial para la formación de puentes disulfuro intermoleculares necesarios para producir películas intactas. Si no se aplica calor la película se rompe en pedazos pequeños durante el secado.

Con calentamiento resultan películas extremadamente quebradizas por lo que requiere la adición de plastificantes grado alimenticio para impartir flexibilidad a las películas. En contraste con las películas de caseinato, las películas de proteínas del suero son insolubles en agua debido a la presencia de enlaces covalentes de puentes de disulfuro.

5.4.3. Lípidos

-Acetoglicéridos. La acetilación del monoestearato de glicerol con anhídrido acético, produce un monoglicérido acetilado, el cual presenta la característica de solidificar a partir del estado fundido en un sólido flexible con apariencia de cera.

La mayoría de los lípidos pueden estirarse en un estado sólido hasta un 102% de su longitud original antes de su ruptura. Sin embargo, el monoestearato de glicerol acetilado se puede estirar por encima de 800% de su longitud original, antes de su ruptura. Las propiedades de barrera de los monoglicéridos acetilados se incrementan al aumentar el grado de acetilación, debido a la remoción de grupos hidroxilo libres, ya que estos interactúan directamente con la migración de moléculas de agua.

-Ceras. Las ceras comestibles son significativamente más resistentes al transporte de humedad que la mayoría de películas de otros lípidos o no lípidos. Las ceras son más efectivas en el bloqueo de la migración de humedad, siendo la parafina la más resistente, seguida por la cera de abejas.

Las coberturas de cera se pueden usar para el mantenimiento de altas concentraciones de conservantes en la superficie de los productos alimenticios. Las coberturas de cera tradicionalmente se han aplicado a frutos y vegetales frescos para prolongar períodos de almacenaje en la poscosecha. La aplicación de una capa de lípidos como suplemento en la superficie de frutas reemplaza las ceras naturales de la cutícula, las cuales pueden haber sido parcialmente removidas durante el lavado.

Las ceras que se aplican a productos perecederos frescos para retardar la desecación son: cera de abejas, cera carnauba, cera candelilla y cera de salvado de arroz. Es importante que las coberturas de ceras en frutos frescos o perecederos no sea totalmente impermeable, lo cual ocasiona la anaerobiosis favoreciendo los desordenes fisiológicos que acortan la vida media.

- Surfactantes. Las coberturas de alimentos con agentes surfactantes para reducir la actividad acuosa fue estudiada por Roth y Loncin. La actividad acuosa superficial es la actividad del agua directamente en la superficie de un alimento; está correlacionada con la velocidad de pérdida del vapor de agua en el producto alimenticio. Roth y Loncin redujeron la actividad acuosa superficial y por lo tanto la velocidad de desecación de un alimento modelo, mediante la aplicación de una capa delgada de lípido surfactante.

Los alcoholes grasos de 16-18 carbonos no son tan efectivos como los monoglicéridos y monoestearato de glicerol en la reducción de la actividad acuosa. La actividad acuosa superficial tiene influencia en otros mecanismos de deterioro además de la pérdida de agua por evaporación. Una baja actividad acuosa superficial retarda el crecimiento microbiano como también las reacciones enzimáticas en la superficie. Por lo tanto, recubrir un alimento con surfactantes ayuda a controlar estos tipos de deterioro.

5.4.4. Poliesteres de origen microbiano.

Se pueden producir por una fermentación limitada en nutrientes de material alimenticio azucarado. Mediante la manipulación del medio de cultivo, se obtiene un copolímero aleatorio que contiene tanto el hidroxivalerato (HV) e hidroxibutirato (HB). El copolímero restante poli-3-hidroxibutirato-CO-3-Hidroxi/valerato (PHB/V) el cual es termoplástico y completamente biodegradable. Mediante el cambio de la relación HV/HB, el copolímero resultante puede fabricarse para que se asemeje bien sea al polipropileno o al polietileno con relación a la flexibilidad, fuerza de tensión y punto de presión. El polihidroxibutirato (PHB) es fuerte, rígido y quebradizo, pero el contenido de HV mejora la flexibilidad y la dureza. El PHB/V posee una buena resistencia química y a la humedad, posee buenas propiedades como barreras al O₂, humedad y aromas. Los usos que han sido considerados para el PHB/V incluyen botellas de bebidas, cajas de papel cubierto para leches y películas.

- Acido poliláctico El ácido poliláctico (APL) es un polímero termoplástico y biodegradable basado en el ácido láctico producido por la fermentación de azúcares simples. Los materiales basados en APL se han comportado bien en aplicaciones médicas, comerciales, tales como suturas e implantes bioabsorbibles. El APL puede hidrolizarse fácilmente a ácido láctico, mediante la utilización únicamente de agua y entonces puede ser repolimerizado. Esto podría suministrar algunas ventajas en el reciclaje del APL. Avances recientes han producido polímeros de APL más económicamente y de suficiente peso molecular por poseer otras propiedades útiles. El APL tiene propiedades mecánicas similares al poliestireno. La modificación del peso molecular resulta en propiedades que pueden imitar el polipropileno, polietileno y el PVC. Varias empresas de Estados Unidos y japonesas están desarrollando polímeros basados en APL. Los productos en la mira, incluyen contenedores para servicios de alimentos y utensilios, bolsas para víveres y bolsas para desechos incorporados en el compost.

- Pululano, levano, elsinano. Son polisacáridos microbiales extracelulares que son comestibles y biodegradables. Las películas de pululano formadas en solución acuosa son claras, inoloras, insaboras y buenas barreras al oxígeno. Las coberturas de pululano se han usado exitosamente como barrera para el oxígeno y para prolongar la vida de anaquel de los alimentos. El levano y elsinano también se pueden usar como materiales comestibles de coberturas para alimentos y productos farmacéuticos debido a su baja permeabilidad al oxígeno. Las películas comestibles se preparan usando una combinación de proteína de arroz concentrada y el polisacárido pululano. La mezcla proteína-pululano con un 50% de proteína concentrada y 50% de pululano se utiliza en el recubrimiento de recipientes de vidrio, la película es resistente a la fuerza del vapor de agua, la cual se mejora por adición de pequeñas cantidades de alginatos de propilenglicol en condiciones alcalinas. También se incorporaron aceites en las películas para mejorar la resistencia al vapor de agua.

5.4.5. Desechos de cítricos

La naranja es un fruto de sabor dulce y es rica en Vitamina C, la corteza o cáscara tiene diversos usos farmacéuticos. La producción nacional de naranja, en el año agrícola de 1990-1991 fue de 1 503 555 ton. En el año 2005 fue de 1,788,226 toneladas.

Este importante cítrico se produjo en todo el territorio nacional. (Veracruz, 52%; S.L.P., 13%, Tamps. 7% y Sonora, 6%.)

Del contenido total del peso, de las naranjas mexicanas, el 45-50% se considera cáscara (Cervera y Mejía, 1993).

Una de las principales fuentes de pectina, lo constituyen los residuos cítricos tanto pulpa como cáscara (Kar y Aislan 1999).

5.5 Fundamento de la Biodegradación de los Plásticos Biodegradables.

La biodegradación es el rompimiento de materiales por la acción de organismos vivos.

Para los plásticos, los organismos más importantes son las bacterias, los hongos y los actinomicetos.

El rompimiento causado por microorganismos puede ser de tres diferentes tipos un efecto biofísico, en el cual el crecimiento de la célula puede causar daño mecánico; un efecto bioquímico, en el cual las sustancias de los microorganismos pueden actuar en el polímero, y por acción directa de enzimas, en la cual las enzimas de los microorganismos atacan los componentes de los productos plásticos, iniciando la desintegración o rompimiento oxidativo (Maddever y Chapman, 1989).

La sociedad microbiológica del suelo está constituida por un gran número de poblaciones individuales (bacterias, actinomicetos, hongos, levaduras, algas y protozoarios), generalmente en rangos desde 500×10^3 a 500×10^6 por g de suelo. Normalmente éstos microorganismos son heterotróficos y requieren de sustancias nutritivas para su fuente de carbono, nitrógeno y energía.

Por lo tanto, la distribución de los microorganismos en suelo, depende de la presencia y distribución de las fuentes orgánicas de carbono y nitrógeno en el suelo. Una confirmación de lo anterior, es el hecho de que las actividades enzimáticas, las cuales son esenciales en la transformación de las sustancias orgánicas en suelo, están directamente relacionadas con el número de microorganismos del suelo.

Los microorganismos de suelo están involucrados en la síntesis de moléculas orgánicas simples y complejas, las cuales llegan a constituir la biomasa celular o diferentes productos extracelulares. Por ejemplo, los hongos forman compuestos fenólicos de una molécula alifática simple, la cual puede ser polimerizada ya sea abióticamente o llegar a ser unida con aminoácidos, péptidos, amino azúcares y otros compuestos orgánicos hasta finalmente formar polímeros tipo ácido en el humus.

Estos procesos son catalizados por fenoloxidasas microbianas, pero analógicamente también pueden ser catalizados por otras enzimas tales como hidrolasas, transferasas y ligasas (Dalev *et al.*, 2000).

Existen cuatro mecanismos sinergistas mediante el cual los materiales plásticos se degradan en ambientes acuáticos y terrestres.

Los mecanismos de degradación son: La degradación microbiana, la degradación por macroorganismos y la fotodegradación.

1. Degradación microbiana, en la cual las enzimas secretadas por hongos y bacterias, degradan los plásticos bajo condiciones aeróbicas o anaeróbicas.

La velocidad de degradación, es sensible o depende de la población microbiana, la humedad, la temperatura y el oxígeno presentes en el ambiente.

Plásticos basados en compuestos tales como poly (hydroxi butirato valerato) (PHBV), alcohol polivinílico (PVOH), policaprolactona (PCL), almidón, celulosa, los cuales son degradados por este mecanismo, se espera que sean biodegradables. Los plásticos que son susceptibles a ser invadidos por microorganismos, son también susceptibles a la degradación por macroorganismos.

2. La degradación por macroorganismos, es aquella donde invertebrados e insectos tales como grillos, babosas y caracoles consumen plásticos como alimento.

Los peces y grandes animales también consumen plásticos, con frecuencia provocándose daños en su organismo.

La degradación por macroorganismos, involucra tres etapas (a) masticación, (b) digestión, y (c) degradación exocorporal.

Con la masticación se deteriora la estructura física y química del plástico; la digestión en los macroorganismos, elimina o remueve los componentes digeribles mediante enzimas y acción mecano-química.; la degradación exocorporal involucra el destino final de materia fecal no digerida y piezas de plástico oralmente contactadas.

Se pueden añadir estimulantes del apetito a plásticos para que sean atractivos para ciertos macroorganismos ó de igual manera retardadores alimenticios en plásticos que se desee acelerar o retardar su degradación.

3. La fotodegradación, es aquella en la cual las moléculas de un plástico se descomponen por medio de la absorción de rayos ultravioleta del sol.

Normalmente los plásticos como el polietileno, poliestireno y polipropileno contienen aditivos para prevenir su degradación mediante la luz solar.

La fotodegradación puede incrementarse mediante la incorporación en una cadena polimérica de grupos químicos fotoactivos ó mediante aditivos fotoactivos. La fotodegradación posee el potencial de facilitar la biodegradación, reduciendo el peso molecular e introduciendo grupos de oxígeno en la cadena, lo cual también facilita la degradación química (Wool *et al.*, 2000).

5.6 Diversos Estudios Sobre Plásticos Biodegradables

En 1972, se inició un proyecto en la Universidad de Brunel, en el Reino Unido, a pedido de la compañía *Coloroll Ltd.*, para buscar un método económico de conferir al polietileno de baja densidad una textura parecida a la del papel. El examen de varios tipos de partículas de almidón dio lugar a la idea de utilizar el almidón como un rellenedor, apoyada por el conocimiento de que es en sí mismo un polímero orgánico cristalino con propiedades físicas y ópticas muy similares a las del polietileno.

Las pruebas indicaron que el plástico compuesto de almidón / polímero sintético, era parcialmente biodegradable en los residuos sólidos en proceso de compostaje, pero no en enterramiento en suelo común. Esta situación llevó a plantear los criterios para la degradación del polietileno y a formular un producto funcionalmente biodegradable de polietileno, con un 7% de almidón de maíz hidrofóbico junto con un pequeño porcentaje de ester oleico puro de octanol.

Los plásticos hechos con el sistema *Ecostar* incorporan almidón modificado para hacer hidrofóbica la superficie normalmente hidrofílica del almidón.

Aunque el almidón de maíz es ampliamente disponible, el almidón de arroz puede utilizarse para productos que requieren un tamaño de partícula fino.

Ecostar, al tratarse de la forma expuesta, es un polvo blanco (que fluye libremente), disponible en tamaños granulares de 15 micrones para el maíz, 5 micrones para el arroz, y 80 micrones para la papa. La densidad del almidón de maíz es de 1.28 g/cc. Es estable a 230 °C y su contenido de humedad es menor al 1%. La sustancia grasa -o bien un antioxidante- se añade al sistema para facilitar el rompimiento del polímero.

En el sistema *Ecostar*, la degradación procede debido a dos mecanismos interactuantes. El almidón presente en el polímero es atacado por microorganismos, como hongos y bacterias, hasta que es completamente removido. Esto debilita la matriz

polimérica al mismo tiempo que aumenta el área superficial del polímero. El segundo mecanismo es resultado de la formación de peróxidos por el antioxidante cuando el polímero se pone en contacto con sales metálicas presentes en el suelo, el agua dulce o el agua de mar. Estos peróxidos comienzan a romper la cadena polimérica.

Este segundo mecanismo es tremendamente mejorado por el incremento en el área superficial causado por el mecanismo. El rompimiento de la cadena polimérica no sólo debilita el material, sino que reduce la longitud de la cadena, y por tanto el peso molecular, a tal grado que el polímero puede ser metabolizado por los microorganismos, produciéndose así CO₂ y H₂O.

En 1989, se desarrolló *Ecostarplus*, en el cual, además del antioxidante, se agregan aceleradores para mejorar el segundo mecanismo. Ésto resultó no sólo en una mayor biodegradabilidad, sino también en una fotodegradabilidad mejorada. Los polímeros hechos con *Ecostarplus*, tenían un valor entre US 1.30-1.60/lb en 1993.

Stoll Papierfolien una compañía alemana, ha desarrollado su propio polímero biodegradable, Bio-Stoll, para fabricar bolsas para compostaje en Alemania y Holanda. Las bolsas son hechas de almidón, polietileno de baja densidad (PEBD) y un 25% del aditivo *Ecostarplus*. La compañía afirma que el polímero se degrada en tres meses bajo condiciones óptimas de humedad, calor y luz solar, dejando solamente un polvo de polietileno que es posteriormente consumido por microorganismos para producir CO₂, agua y humus. La compañía admite que la bolsa puede romperse, pero su temperatura de fusión está arriba de los 100°C. Las bolsas se vendían a US\$ 0.77 a principios de 1995.

En 1987, los periódicos suizos y alemanes reportaban un trabajo realizado en Zurich, describiendo un proceso de moldeo para el almidón, sin adición alguna de materiales sintéticos, como si fuera un material termoplástico. Con ello se daba inicio a la segunda generación de polímeros biodegradables. La tecnología de este producto fue favorecida por la existencia de un mercado para cápsulas medicinales no basadas en proteína animal -como en el caso del moldeo tradicional a partir de gelatina- y por ello el patrocinio vino de *Capsugel Co.*, parte de *Warner Lambert Co.*, formándose la compañía

Novon Specialty Products. Alrededor de 1992 se comercializaron los primeros productos hechos con Novon. La compañía fabricaba sus polímeros con almidón, aditivos biodegradables de su propiedad (gomas y proteínas) y minerales naturales. Las aplicaciones industriales de los plásticos de Novon incluían cápsulas farmacéuticas, rellenos de cojines, aplicadores de tampones, empaques para comida, cartones para huevo y películas para pañales.

Los poliésteres son polímeros formados por la condensación de alcoholes polihídricos, tales como el glicol o propilenglicol, y ácidos polibásicos, como el maléico o tereftálico.

Los biopoliésteres son poliésteres derivados de fuentes bacteriales, exclusivamente basados en ácidos hidroxialcanoicos. Actualmente, los biopoliésteres sólo son económicamente viables a partir de tecnología de fermentación. El más simple y común de la familia de los poli (α -hidroxialcanoatos) (PHA) es el polihidroxibutirato (PHB). Los cuerpos de PHB normalmente son esféricos, con cerca de 0.5 μm en diámetro, y juegan el rol de disminuyentes del exceso de poder reductor desarrollado en una bacteria aeróbica bajo condiciones de limitación de oxígeno. La cantidad de PHB que acumulan algunas especies de *Azotobacter* y *Alcaligenes* bajo condiciones controladas de fermentación donde se limite el oxígeno o el nitrógeno, puede ser da hasta en un 90% de su peso seco.

Añadiendo glucosa y ácido propiónico a cultivos limitados en nitrógeno y fósforo de *Alcaligenes eutrophus*, la compañía Zeneca Ltd. en Billingham Inglaterra, desarrolló y patentó un proceso para producir un copolímero aleatorio de propiedades mejoradas al PHB, éste es el poli (hidroxibutiratovalerato) o PHBV, conocido comercialmente como *Biopol*.

El PHB, es un termoplástico duro y relativamente frágil. El PHB y sus copolímeros se degradan en un amplio rango de condiciones ambientales, con la velocidad de degradación siendo más rápida en basureros anaeróbicos y más lenta en el agua de mar. En una planta industrial de compostaje, la combinación de altas temperaturas y el rompimiento mecánico del compost llevan a una rápida degradación de las botellas hechas con el PHBV,

con un 80% de pérdida de peso observada en 15 semanas. En contraste, bajo condiciones simuladas para un relleno sanitario, se observó una pérdida de peso de sólo un 50% para el mismo material, durante un período de 40 semanas. Una de las aplicaciones actuales del PHBV es ser un sustituto biodegradable de contenedores, películas de plástico y bolsas basadas en poliolefinas.

En 1995, la ciudad alemana de Wilhelmshaven y el condado vecino de Friesland comenzaron a utilizar Biopol para recubrir bolsas de compras. Estas bolsas se compran en US\$ 0.32 y compiten con las bolsas de PEBD (US\$ 0.13-0.19) y las de yute (US\$ 0.64). La resistencia de las bolsas es comparable a la del PEBD y se descompone en 14 días.

Frente al costo de muchos plásticos sintéticos, como el Polipropileno (PP) y el Poliestireno (PE), abajo de US\$0.50/lb, los copolímeros de PHA y la mayoría de los plásticos biodegradables son demasiado costosos para la mayoría de los productos de consumo de bajo valor. A los niveles de producción de 1993 (660,000 lb/año), el precio fluctuaba entre US\$ 8-10/lb. A principios de 1995, con una producción de 22 millones de lb/año o más, el escenario más optimista sería un costo de US\$ 2.3/lb, que es el rango de precios de los otros grupos principales de plásticos biodegradables: alcohol polivinílico, ácido poliláctico y los polímeros basados en almidón.

Los ácidos polilácticos (APL) y poliglicólicos son los mejores ejemplos conocidos de poli (α -hidroxiácidos). El ácido láctico natural se produce por fermentación bacterial de azúcares derivados de productos de la industria agrícola, como maíz, papas, granos, leche.

Los polímeros del ácido láctico actualmente representan una de las áreas más activas de investigación. Como otras resinas biodegradables, el interés en los APL es guiado grandemente por una actividad creciente en el compostaje municipal y por la preocupación sobre la eliminación en el mar de los desperdicios de los barcos.

Las primeras bolsas de plástico con el propósito de ser biodegradables fueron comercialmente introducidas en 1980, presentando algunas dificultades, como la

mercadotecnia empleada, al mencionar “bolsas biodegradables para basura”, ya que la degradación completa, ocurría solo en condiciones ideales.

Para diseñar productos más efectivos, el desafío se relacionó con la naturaleza misma de los plásticos. Los plásticos son construidos con polímeros – cadenas muy largas de moléculas unidas entre sí mediante reacción química. La mayoría de los polímeros son hechos a base del petróleo y son tan complejos para los microorganismos del suelo, para que éstos puedan degradarlos. Mientras tales aditivos, trabajaron en plásticos para productos agrícolas como sistemas de acolchado en lugares con climas soleados, se requirió pruebas de ensayo y error para incorporar tecnología en los procesos de manufactura con costo-efectivo, en la elaboración de bolsas de composteo, encontrando que algunos productos finales trabajaron mejor que otros (Rigle, 1995).

Selke et al en 1989, estudiaron 5 aditivos en compuestos de polietileno de alta densidad (PEAD) y fibra de madera, para obtener una mejor adhesión de las fibras en el PEAD, y optimizar sus características. Trabajó con 5 aditivos (Ionomero, polietileno clorado, ácido estearico, propileno modificado con anhídrido maleico y polietileno de baja densidad), encontrando que tanto el ionómero como el polipropileno modificado anhídrido maleico, mostraron potencial para mejorar la adhesión entre las fibras de madera y el polietileno (Selke *et al.*, 1989).

Uno de los primeros productores en el mercado de aditivos degradables fue una división de St. Lawrence Starch Co. Ellos desarrollaron un patrón basado en almidón conocido como EcoStar, el cual después fue modificado y reformulado como EcoStarPlus. En 1990, se creó una compañía aparte—Eco Star International L.P. – y una empresa manufacturera fue construída en Tonawanda, N.Y. Además de unos pocos compradores de Estados Unidos como Petosky, la mayoría de los clientes de EcoStar estuvieron en Europa y Países Orientales, debido, en parte, a la legislación requiriendo algunos usos de plásticos biodegradables en países como Italia y Sur Corea. Pruebas adicionales e investigaciones, desde el inicio, le han permitido a la compañía entender mejor los procesos de degradación y refinar su aditivo patrón, acertadamente.

Al mismo tiempo que el desarrollo e investigación de aditivos degradables, otras compañías investigaron el potencial de polímeros elaborados con materiales degradables. Se comercializaron varios productos, de nuevo, principalmente en Europa y países del lejano oriente, más que en Norte América. Novon Products, previamente división de Warner – Lambert, introdujo al mercado varios gradientes hechos a partir de almidón de maíz y papa, en 1991 llegando a ser el líder productor de “biopolímeros”. Bolsas para composteo y utensilios de cuchillería fueron algunos de los productos desarrollados. En un sitio de composteo de Township, New Jersey, se encontró que después de cuatro semanas de composteo, el material de Novon, se había desintegrado al punto de que pasaba a través de una malla de 0.039 pulgadas de abertura.

En 1995, Warner – Lambert, concentró su producción al área farmaceutica y EcoStar International adquirió su División Especial de Polímeros de Novon. Las dos formaron Novon International, la cual fue adquirida por Churchill Technology Inc,. Esta compañía está confiada en cubrir el vasto potencial en esta creciente industria (Rigle, 1995).

En 1993, Trimble, M.G. estudió los efectos del tiempo de exposición a la luz U.V. en las propiedades mecánicas de dos tipos de polímeros biodegradables, resinas basadas en almidón de maíz y resinas de PVOH; Un grupo control de resina de PVOH y de resina de almidón de maíz fue probado después de 40 horas de exposición a 23°C y 55% de H.R., encontrando que los resultados en las pruebas de resistencia para los índices de tensión y de Izod de los PVOH, son parecidos a los de resistencia vistos para el polipropileno, mientras que los resultados obtenidos para las resinas de almidón de maíz fueron muy comparables a los del polietileno de baja densidad. Muestras adicionales de PVOH fueron sometidas a cinco diferentes ambientes (intemperie, invernadero, enterradas en suelo, en una maceta, enterradas en suelo de bosque y en condiciones de temperatura fría), se midieron 4 diferentes parámetros físico mecánicos como fuerza final, tensión de impacto y punto de rompimiento (Trimble, 1993).

Lawton, en 1996 evaluó las propiedades de elongación y tensión de películas elaboradas a base de almidón, alcohol polivinílico, glicerol y acido polietilen co acrilico,

encontrando que el porcentaje de elongación disminuyó después de 168 días mientras que la resistencia a la tensión se incrementó con el tiempo, excepto los elaborados con almidón de maíz de elevada concentración de amilosa

En 1996 se prepararon por extrusión y moldeado por compresión, compuestos basados en Acido poliláctico (APL) y material de fibras de celulosa, con el fin de estudiar las propiedades mecánicas y de biodegradabilidad, encontrando que los compuestos basados en APL y compuestos de celulosa, poseen un rango de biodegradabilidad más rápido y propiedades físico mecánicas igual o mejores, en comparación con el APL solo (Levit *et al.*, 1996).

Lourdin y colaboradores, estudiaron el efecto del glicerol en las propiedades de películas elaboradas a base de almidón, encontrando que el glicerol no mejoró las propiedades de las películas (Lourdin *et al.*, 1995).

Otros compuestos como el dodecyl sulfato, sorbitol, polietilenglicol y el glicerol han sido estudiados, por sus propiedades de plastificantes (Farley *et al.*, 1996).

Chen y Hwa, estudiaron el efecto del peso molecular del quitosan, en las propiedades mecánicas y de permeabilidad de películas, elaboradas mediante la técnica de casting, encontrando que la fuerza de tensión y la elongación de las membranas preparadas con quitosan de mayor peso molecular, mostraron valores más altos que las que fueron elaboradas con quitosan de menor peso molecular (Chen y Hwa, 1996).

En 1998, se prepararon películas a base de gelatina y quitosán, mediante casting, para evaluar el efecto de plastificantes como polioles, en sus propiedades físicas, encontrando que la resistencia a la tensión disminuyó conforme se incrementaba el contenido de plastificantes., mientras que el porcentaje de elongación se incrementó. (Arvanitoyannis *et al.*, 1998)

Yue y colaboradores, investigaron la influencia del polioxido de etileno y el polietilenglicol mezclados con el APL, para determinar si su miscibilidad afectaba las

propiedades físicas y de biodegradación, encontrando que, ambos, influyen en el grado de biodegradación significativamente.

Actualmente hay mucho interés en el uso de ácido poliláctico como un material plástico debido a su biocompatibilidad y biodegradabilidad.

Para mejorar las propiedades del APL, se ha intentado hacer mezclas con otros polímeros tales como ácido poliglicólico, polietilenvinilacetato, polycaprolactona, Copolímero triple de poly oxido de etileno/polioxido de propileno/polioxido de etileno, poliacetato de vinyl y polioxido de etileno (Yue *et al.*, 1996).

En un estudio realizado con películas elaboradas a base de almidón, mediante extrusión, se encontró que los aminoácidos, tanto naturales como sintéticos, presentaron una amplia gama de grado de plastificación. Los aminoácidos cíclicos similares a la prolina fueron los que presentaron mejor efecto como plastificantes (Stein *et al.*, 1999).

En 1994 , en China, The Shanghai Chemical Industry Research Institute, the Shanghai Starch Technology Research Institute y The Shanghai Chang Hong Plastics Products Factory, desarrollaron un plástico biodegradable para acolchado, a base de almidón y polietileno. Para producir el film, el almidón fué primero injertado, copolimerizado y expuesto a un tratamiento hidrofóbico con radiación, después se mezcla con polietileno para su soplado. El plástico fue expuesto a suelo por un año, disminuyendo en un 26-40% su resistencia a la tensión y de un 50-90% su elongación. Además de ser aplicado a la producción agrícola, el film puede ser usado en empaques y para bolsas de compras o industriales.

En Japón, se midió la eficacia de los plásticos biodegradables como sistema de acolchado (mulching), mediante Termografía, la cual es un efectiva forma de visualizar inmediatamente mapas de temperatura de una superficie dada.

Los perfiles termográficos, verifican las imágenes térmicas en color del mapa y los niveles de temperatura de todos los objetos en el. En dicho estudio, las imágenes térmicas y

los experimentos en campo, confirmaron la efectividad de los plásticos biodegradables para absorber y conservar el calor. Aunque la capacidad de los plásticos biodegradables fue de 0.5°C menos que los films de polietileno, ésta disparidad no causó diferencia en el crecimiento y producción entre ambos acolchados, las plantas que no tuvieron acolchado, registraron una desventaja de 2.5°C (Nagata *et al.*, 1998).

Existen reportes de plásticos biodegradables para acolchado no basados en almidón, a los cuales además de polietileno de baja y alta densidad, se les han agregado fotosensibilizadores, estabilizadores, así como agentes antibacteriales y fungicidas, con la finalidad de mejorar su resistencia y aumentar su vida útil (Han *et al.*, 1997).

En 1991, se evaluaron plásticos biodegradables procedentes de China, Corea, Israel, Alemania, Estados Unidos y Taiwán en diversos cultivos hortícolas, dando como resultado que, no se observaron diferencias en el tamaño, producción, peso, sólidos solubles totales y el contenido de metales pesados de los frutos melón y sandía cultivados tanto en camas con acolchado de varios tipos de polietileno degradable, como con polietileno tradicional.

Además se observó que los cambios macro y microambientales en diferentes estaciones del año, afectan el tiempo de degradación de los plásticos degradables evaluados.

El film plata/negro bio-fotodegradable de polietileno conteniendo 20% de almidón de USI Far East Corporation, se degradó después de 56, 83, 38 y 33 días cuando fueron usados en acolchado en otoño (Octubre 1991), invierno (Diciembre 1991), primavera (Abril, 1992) y verano (Agosto de 1992), respectivamente. Después de colocar 6 piezas (de 10 cm² cada una) en pozos de 8 pulgadas de profundidad de los plásticos Bioplastics, Bioflex y Green, se plantaron cabezas de lechuga.

No se encontró diferencia en el peso y calidad (contenido de vitamina C, sólidos solubles totales y fibra cruda) de las lechugas tanto en los tratamientos como en el control.

Los plásticos presentaron una pérdida en peso del 58.4%, 47.9% y 11.3% respectivamente después de 40 días (Yang *et al.*, 1998).

La gelatina es un polímero natural frecuentemente utilizado en varias aplicaciones de productos farmacéuticos, películas de rayos X y en el desarrollo de films de fotografías y de procesos alimenticios. Sin embargo, los desechos de gelatina generados en diferentes áreas de producción, constituyen un problema al ambiente.

En Pisa Italia, se formularon films biodegradables para acolchado a base de mezclas y compuestos utilizando desechos de gelatina, bagazo de caña de azúcar y alcohol polivinílico (PVOH). Las películas fueron producidas por método de casting o esparido en la superficie del suelo. Los compuestos fueron sometidos a pruebas de biodegradación. Los resultados mostraron que los films fueron biodegradables y que el entrecruzador puede retrasar y predeterminar su velocidad y límite de biodegradación (Albertsson *et al.*, 1998).

En Hokkaido, Japón, se evaluaron plásticos biodegradables elaborados a partir de almidón de maíz, como acolchado en cultivos de repollo. Los PBD mostraron un desempeño igual que los films de polietileno usados como control. La disponibilidad de los PBD se mantuvo durante todo el cultivo de repollo desde Mayo 1999 a Agosto de 1999, aunque mediante escaneo con el microscopio electrónico, se logró observar que dos meses después de la aplicación en campo, comenzaba su deterioro biológico.

En conclusión, los plásticos biodegradables pueden ser utilizados para aplicaciones prácticas como acolchados en la ciudad en estudio (Tamura, *et al.*, 2001).

En Japón, se investigaron las propiedades físicas, absorción y conservación del calor, variaciones de biodegradabilidad semanales y los efectos en la morfología y producción de arroz, al utilizar un sistema de cultivo mediante acolchado con plástico biodegradable, para evitar contaminación ambiental. El plástico biodegradable mostró menos resistencia a la tensión y al corte, que el polietileno. La retención del calor y la reflectancia del plástico biodegradable fueron de 0.3-0.8°C menor y 2-5% más que la del plástico de polietileno, respectivamente. Por otra parte, la biodegradación fue lenta durante la etapa importante de crecimiento del arroz, y acelerada después de tres meses. Con lo anterior, se confirma la efectividad del uso de plástico biodegradable en acolchado en la etapa inicial del cultivo de arroz (Tadeo *et al.*, 2000).

Ramsay y colaboradores, realizaron un estudio de las propiedades mecánicas de formulaciones elaboradas a partir de almidón y poly-B hidroxybutirato co-B hidroxicvalerato, encontrando que al incrementar el contenido de almidón, se disminuyó la resistencia a la tensión de 18MPa a 8 MPa (Ramsay, 1992).

Un film elaborado mediante soplado ó blowing, a base de EAA, PE y almidón (32.5:32.5:30%), presentó una resistencia a la tensión de 2000 psi, 62% de elongación.

Mediante extrusión y después soplado ó blowing, se preparó un film a base de almidón, PVOH, sorbitol EAA, y glicerol (25:25:18:30:2%), presentando una resistencia a la tensión de 3500 psi y una elongación de 300%. De igual manera que el anterior, se preparó un film a base de almidón, PVOH, EAA y PE (30:10:30:30), presentando una resistencia a la tensión de 2096 psi y 25.5% de elongación. Mientras que un film elaborado únicamente a base de almidón y EAA (40:60%), presentó una resistencia a la tensión de 2404 psi y una elongación del 82% (Otey *et al.*, 1974).

Las fibras de alcohol polivinilico (PVOH), fueron manufacturadas y usadas por primera vez, en Japón en 1939. En aquel tiempo, la principal aplicación era en la fabricación de ropa. A finales de los 70's, el proceso de "gel-spinning" desarrollado por DSM Corp., fue aplicado en la manufactura de fibras de polietileno de alta resistencia mejorando la orientación molecular y la extensión de la cadena.; éste proceso, también ha sido aplicado a otros polímeros flexibles polares, tales como polyamidas, poliacrilonitrilo y PVOH. Actualmente, fibras de alta resistencia de PVOH, se usan en materiales de construcción en lugar de asbestos (ejemplo, cemento reforzado), plástico reforzado y otros tipos de materiales.

Para aplicaciones industriales, las propiedades mecánicas son uno de los factores importantes en la determinación de las propiedades totales de un material. Sin embargo es bien conocido, que una de las principales desventajas de las fibras de PVOH es sus pobres propiedades mecánicas a elevadas temperaturas y en agua caliente, especialmente la sensibilidad a la humedad.

Huang y Wang, estudiaron los cambios de las propiedades en las fibras de alta resistencia de PVOH encontrando que después de tratamiento en aire caliente, las fibras poseen una excelente estabilidad de sus propiedades tensiles abajo de los 200C, pero en agua, especialmente en agua caliente, las propiedades obviamente disminuyen, el aceite de motor tiene una influencia significativa en las propiedades de las fibras, especialmente cuando la temperatura de las fibras es mayor a 120C, donde las propiedades tensiles disminuyen drásticamente. Los cambios en las propiedades de tensión de las fibras de alta resistencia de PVOH, después del tratamiento con aire caliente, agua y aceite de motor, están relacionadas con los cambios en la estructura de las fibras (Huang y Wang, 2000).

Para examinar el efecto del añejamiento en las propiedades mecánicas del polietileno de baja densidad reforzado con fibra de madera, fibra de vidrio y mica, se expusieron los plásticos a 105°C por 7 días; inmersión en agua a punto de ebullición por 4 horas, encontrándose que las muestras con fibra de vidrio, mostraron los mejores resultados en lo relacionado a la resistencia a la tensión, elongación y energía de fractura. Mientras que el polietileno de baja densidad, relleno con mica produjo menores resultados comparados con las rellenas con fibra de madera (Raj *et al.*, 1990).

Mediante la técnica de casting, se reporta un plástico elaborado a base de dextrina y almidón de papa, PVOH y glicerol (30:50:20), la cual presentó propiedades de impermeabilidad al agua y con capacidad para ser utilizada como una barrera en aplicaciones tales como pañales desechables y toallas sanitarias.

En 1998, Pavlath y colaboradores reportaron que productos agrícolas tales como la pectina puede ser utilizada como fuente de materiales para empaque, con el beneficio de la Biodegradabilidad. Ellos mezclaron la pectina y un ácido polisacárido (acidic polysaccharide) y obtuvieron mediante casting, diversas películas claras. Aunque los films que obtuvieron eran flexibles, su fuerza y resistencia al agua fueron inferiores que las de los productos comerciales. Sin embargo, los films de pectina llegaron a ser insolubles en soluciones de cationes multivalentes, dependiendo del cation, y su resistencia a la tensión llegó a ser comparable o mayor que la de algunos materiales comerciales de envoltura en el caso de tratamiento con calcio, cobre y zinc.

Ho y colaboradores, en 1999, evaluaron plásticos elaborados a partir de ácido láctico, observando que la velocidad de degradación, se incrementa dependiendo del incremento de la temperatura y la humedad relativa.

Shin y colaboradores, en 1997, estudiaron y compararon la biodegradabilidad de polímeros naturales y sintéticos bajo condiciones de simulación de un relleno sanitario y utilizando lodos de digestión anaeróbica, como un sistema de cultivo, encontrando que a los 20 días de cultivo, el poliéster natural poly (hidroxy-butyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHB/HB, 92:8 w/w), mientras que los poliésteres alifáticos sintéticos (tales como el ácido poliláctico, el poly (butylene succinate) y el poly (butylene co-ethylene succinate), no se degradaron en 100 días. Bajo condiciones de simulación de un relleno sanitario, el PHB/HV se degradó en 6 meses, y los poliésteres sintéticos tardaron un año. El ambiente ácido, dentro del simulador del relleno sanitario, generado por la degradación de los desechos de comida, que comprenden el 34% de los desechos sólidos municipales, al parecer fue la causa de la pérdida en peso de los poliésteres sintéticos.

El ácido poliláctico es un polímero poliéster producido por condensación del ácido láctico, que es un derivado de la fermentación microbiana de recursos agrícolas renovables como la glucosa del maíz, la sacarosa de la caña de azúcar, la lactosa del suero de la leche y de la celulosa de desecho de papel. Comúnmente el PLA es utilizado en aplicaciones médicas tales como suturas, implantes ó prótesis, y liberación de drogas; como soporte para herbicidas y pesticidas; y como un incrementador del crecimiento de plantas. Se tiene un estimado del mercado en Estados Unidos, para plásticos biodegradables a partir del PLA (cast-films, blown films y contenedores rígidos), de 2.5 a 3.4 millones de toneladas por año (volumen de ventas de US\$3.1 a 4.4 billones / año) y competirá con termoplásticos a base de hidrocarburos tales como el poliestireno, el propileno, el polietileno y el tereftalato de polietileno en cuanto al costo y desempeño (Ho *et al.*, 1990).

Los plásticos biodegradables basados en ácido poliláctico, están disponibles en versiones flexibles y rígidas, y ofrecen características equivalentes a aquellos de cristal de poliestireno. Los productos están certificados para el contacto con alimentos, en Japón. Los de grado rígido poseen propiedades mecánicas similares a las de los poliestirenos,

presentando elongación del 4% y módulos de alta extensibilidad. Los de grado flexible tienen propiedades mecánicas similares a los del polietileno de baja densidad y una elongación del 300% .Un reporte, de Febrero de 1998, indica que en Alemania, la compañía *Danone* utilizaba un envase de yogurt a base de ácido poliláctico producido por Cargill Dow Polymers LLC (Minneapolis, MN); y en donde se menciona que este tipo de envase se degrada en un ambiente de composta en aproximadamente 60 días (Cargill, 1998).

El acolchado mediante el uso de plásticos, que es usado para controlar malezas, conservar la humedad del suelo y para reducir la lixiviación de los nutrientes, es aplicado al campo después de que el suelo es preparado, colocando las plantas sobre la película por medio de inserción.

Dennenberg y colaboradores, desarrollaron un plástico biodegradable a base de inserción de almidón en un copolímero de polimetil acrilato, presentando propiedades de tensión y elongación propias para ser utilizadas como acolchado (Dennenberg *et al.*, 1978).

En 1995 Lourdin y colaboradores, realizaron un estudio en el cual encontraron que el contenido de glicerol no mejoró las propiedades mecánicas de las películas elaboradas a base de almidón, mientras que la resistencia y la tensión así como la elongación incrementaron a medida que incrementaron el contenido de amilosa (Lourdin *et al.*, 1995).

5.7 Comercialización de los plásticos biodegradables

Los polímeros naturales, como recursos biotecnológicos o biomédicos han sido investigados debido a sus propiedades únicas de no tóxicos, degradables y biológicamente compatibles (Kweon *et al.*, 2001).

El uso de polímeros naturales renovables para la manufactura de productos plásticos han sido enormemente buscados, y la investigación fue intensificada después de la crisis del petróleo a principios de los setentas.

El uso de almidón como aditivo con costo efectivo, fue desarrollado en los setenta, pero entonces se dieron cuenta de que era inadecuada. Esto avanzó con el descubrimiento de los beneficios de modificar los polímeros de almidón haciendo la superficie normal del almidón de hidrofílica a hidrofóbica y la necesidad para reducir el contenido húmedo del almidón de manera tal que pudiera ser procesado en polímeros fundidos típicamente sobre los 160°C.

Posteriormente, el desarrollo resultó en un sistema de aditivo el cual pudiera dar a los polímeros comunes tales como el polietileno, el polipropileno, el poliestireno y el poliuretano, biodegradabilidad.

Uno de los principales obstáculos para el desarrollo de la tecnología fue la falta de interés en sistemas de polímeros degradables, con la excepción de algunos trabajos en el área de películas fotodegradables para cubrir áreas en agricultura. Esta situación ha cambiado radicalmente en los últimos años. Numerosas jurisdicciones, desde ciudades hasta federaciones, en los Estados Unidos, han propuesto legislaciones que registran el uso de productos de plásticos no degradables desde bolsas de compras hasta empaques de comida rápida y pañales (Maddever y Chapman, 1989).

Existen cuatro grandes grupos de polímeros biodegradables comercializados actualmente. Estos son:

- Polímeros biodegradables basados en almidón. Se subdivide en productos basados en almidón en partículas, en almidón gelatinizado y en productos con alto contenido en almidón.

- Poliesteres alifáticos. Constituido por los biopoliesteres o polihidroxialcanoatos (PHA), el ácido poliláctico (PLA), la policaprolactona (PCL) y el poliéster sintético japonés *Bionolle*.

- Alcohol Polivinílico (PVOH). El PVOH, derivado de la hidrólisis del acetato polivinílico, es un polímero ampliamente utilizado. Air Products & Chemicals comercializa con su serie Vinex resinas sintéticas biodegradables de PVOH para aplicaciones en película, recubrimiento por extrusión, fibras, tuberías, botellas y partes moldeadas por inyección.

Las aplicaciones comerciales se dan en áreas donde la solubilidad del material hace que los productos sean más fáciles o seguros de usar. Las botellas de Vinex proveen la barrera necesaria para proteger pesticidas, tintas y otros químicos. En 1992, la serie Vinex 2000 exhibe el esfuerzo tensil más alto (5200 psi).

Polímeros basados en acetato de celulosa y otros. El acetato de celulosa secundario, con un 53 a un 56% de grupos acetilo, es adecuado para un procesamiento termoplástico, y con los plastificantes apropiados puede obtenerse un material plástico de transparencia y texturas agradables.

Este plástico, a menudo se utiliza para mangos de herramientas, peines y marcos. Una taza de acetato de celulosa combinada con plastificantes como ésteres específicos y otros componentes de bajo peso molecular, enterrada en lodos residuales pierde más del 70% de su peso original en 18 meses. A mediados de 1994 apareció en el mercado una versión de acetato de celulosa para moldeo por inyección y extrusión de láminas, lanzada por la compañía Eastman Chemicals, producto para el cual se estima un precio a largo plazo de aproximadamente US\$ 1.25 – 1.50/lb.

De los cuatro grupos químicos de polímeros biodegradables comercializados o en vías de comercialización, dos de ellos abarcan la mayor parte de productos: los polímeros

basados en almidón y los poliésteres alifáticos. Todos oscilan en un rango de precios mayor a los US\$ 0.50 / lb, que es el precio de una resina petroquímica convencional. Esta situación junto con sus deficientes propiedades, es la que está impidiendo en la actualidad su efectiva penetración en aplicaciones de alto volumen.

En 1992 los polímeros biodegradables totalizaban cerca del 1.8% de la producción total de plásticos en los Estados Unidos. Cinco de las diez mayores compañías mundiales productoras de petroquímicos están involucradas en el área de los polímeros biodegradables. Estas compañías son BASF, Bayer, Mitsubishi, DuPont a través de Ecopol e ICI a través de ICI Japan LTD.

Frost & Sullivan, una firma investigadora de mercados, emitió un estudio en plásticos degradables en Japón y E.U.A., que analizó ambos, tanto los plásticos biodegradables como los fotodegradables. De acuerdo al reporte, el mercado total para los plásticos degradables se espera que incremente de 20 millones de libras en 1997 a 167 millones de libras para el 2004. Con unas ganancias correspondiente de US\$23 millones en 1997, proyectada a incrementarse a US\$187 millones en el 2004. El estudio identificó a más de 27 participantes en los mercados de EUA y Japón que venden resinas. La mayoría son compañías grandes que poseen una fuerte capacidad en investigación y desarrollo, dice Frost & Sullivan, agregando que los principales retos a encarar por todos los competidores son el precio y el desempeño.

Con un esfuerzo agresivo, las ventas de polímeros biodegradables podrían alcanzar los 6 mil millones de libras anuales para el año 2010; es decir, cerca del 8% del mercado total de polímeros.

Sin embargo, antes deben resolverse retos tales como desempeño, costos competitivos e infraestructuras para su biodegradación ya sea en compostaje o de reciclaje, para que estos productos alcancen su potencial completo de comercialización.

En Enero del 2000, la empresa Cargill, Inc and Dow Chemical Co. anunció el lanzamiento a gran escala de la producción de un plástico natural, elaborado a base de plantas, en lugar de petróleo, el cual podrá ser usado para ropa, empaques y envases (con

una inversión de más de 300 millones de dólares), lo anterior como un primer paso hacia el desarrollo de productos sustentables.

6. METODOS

6.1 Selección y Acondicionamiento de los Materiales a Usar

Para la preparación de las formulaciones se utilizó cáscara de naranja, molida y seca, la cual fue proporcionada por una empresa productora de jugo de la Ciudad de Monterrey, N.L.

Se utilizó un molino de acero inoxidable para su molido y posteriormente uno de perlas de porcelana para obtener un tamaño de partícula menor.

Posteriormente procedió a tamizarse, en tamiz de 50, 100, 120 y 140 mallas consecutivamente.

La pectina (grado alimenticio) utilizada fue obtenida comercialmente.

Se utilizó alcohol polivinílico, marca Air Products and Chemical, en presentación de perlas y se procedió a disolverlo en agua destilada a una temperatura de 90°C para su mezclado. Se preparó una solución al 10% peso:volumen.

6.2 Establecimiento de las Condiciones de Proceso en la Técnica de Casting.

Para la elaboración de las películas, se utilizó el método conocido como *casting* (colada). Este proceso es aquel mediante el cual un líquido es vertido en un molde y dejado para su curado o endurecimiento para formar un objeto rígido que reproduce la cavidad del molde.

El método de casting ha sido empleado por diversos autores para elaborar películas a base de materiales tanto sintéticos como de origen natural, encontrando diversas características que se ven influenciadas por la composición y condiciones de proceso tales como pH y temperatura (Roy *et al.*, 1999; Hasegawa *et al.*, 1992; Cunnigham *et al.*, 2000; Pérez – Gago *et al.*, 1999).

Muchos sistemas de resinas pueden ser utilizados en este proceso, por ejemplo, acrílico, dietilenglicol, epoxi, fenol formaldehído, poliestireno, etc. Sin embargo, debido a que no se encontraron reportes de películas elaboradas a base de cáscara de naranja, pectina y alcohol polivinílico, se procedió a probar diversas condiciones de proceso para determinar aquellas a las cuales se pudieran obtener películas con los materiales mencionados.

Para conocer la temperatura, tipo de molde y tiempo de curado, necesarios para la elaboración de los castfilms o películas, se probaron diferentes condiciones para cada uno de los parámetros anteriores.

Una vez pesados los distintos componentes, las formulaciones fueron preparadas, en matraces erlenmeyer mezclando los componentes de la mezcla mediante agitación manual y a temperatura ambiente. (Figura 1)

Una vez preparada la formulación, se procedió a verterla en los diferentes moldes a probar, siendo éstos, caja de Petri, tazón de vidrio, desecador de gel de electroforesis, placa de vidrio cubierta de papel encerado y placa de vidrio sin recubrimiento.

Posteriormente se colocaron en la incubadora para su curado a diferentes temperaturas (55°C, 40°C, 37°C y temperatura ambiente) y tiempos de curado (5h, 3h y 24 h).

Para la recuperación de las películas, se procedió a retirarlas manualmente con ayuda de una espátula de acero inoxidable acanalada, procurando retirar la película completa. (Figura 1)

6.3 Selección de las Cinco Formulaciones a Evaluar.

Se procedió a elaborar un diseño de diferentes concentraciones de los polímeros utilizados en la preparación de las películas, procurando utilizar el mayor porcentaje posible de cáscara de naranja y en menor proporción la pectina y el alcohol polivinílico; lo anterior con la finalidad de buscar una mayor aplicación ó uso de la cáscara de naranja.

Se probaron 20 diferentes formulaciones seleccionándose 5 de éstas, en base a la consistencia, apariencia y factibilidad de elaboración.

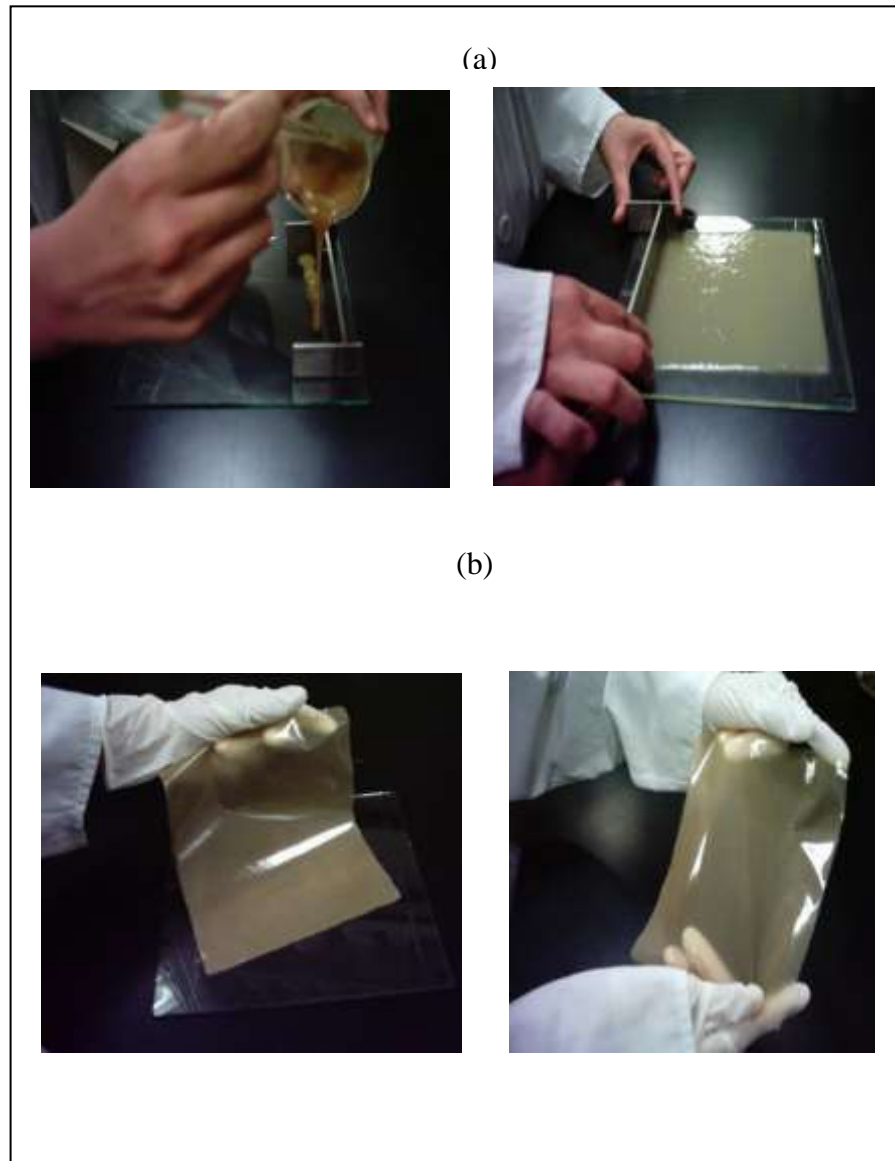


Fig. 1 Preparación de las formulaciones de plásticos biodegradables (a) y recuperación de las películas elaboradas a base de cáscara de naranja, pectina y alcohol polivinílico (b).

6.4 Recuperación y Acondicionamiento de las Muestras a Evaluar.

Después de elaborar las películas y ser recuperadas de las placas de vidrio, se almacenaron entre hojas de papel kraft previamente etiquetado con clave de la muestra y fecha de elaboración, se colocaron en una incubadora a 20°C y a humedad relativa de 40-50%, para sus análisis posteriores. (Figura 2)

6.5 Determinación de las Propiedades Físico Mecánicas.

Para la determinación de la elongación (%) y resistencia a la tensión, las muestras fueron cortadas en forma de tirillas con una longitud que fluctuó de los 120-130 mm y 20 ± 2 mm de ancho. Posteriormente se midió el grosor promedio de cada una de las tiras.

Las películas fueron analizadas en un Instron Machine Modelo 1122 Marca Mazal, de acuerdo al método estándar para medir propiedades tensiles en plásticos delgados en forma laminar (ASTM-D-1623), el cual presenta una precisión en Velocidad de $\pm 0.1\%$, así como una precisión en el resultado del análisis de $\pm 0.25\%$. Las condiciones de operación del Instron fueron una velocidad del cabezal de 2.5 mm/min. (Fig. 3)

Las mediciones se realizaron a una temperatura de 25°C y una humedad relativa del 40 %.

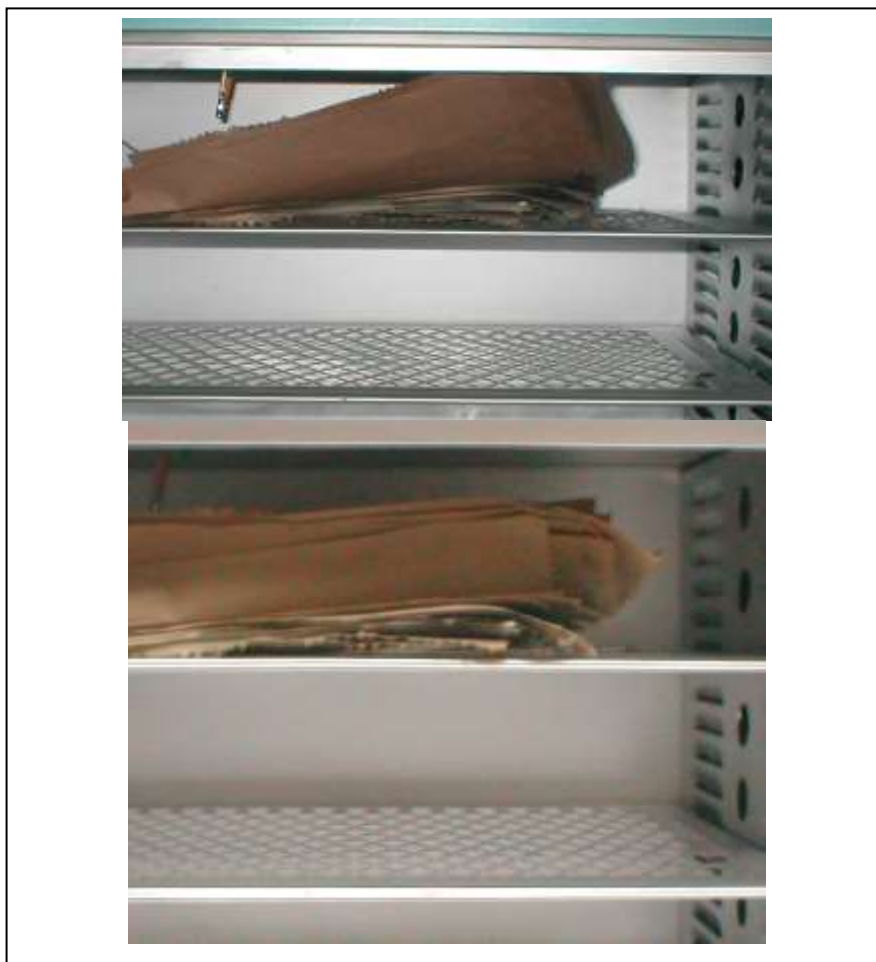


Fig. 2 Almacenamiento de las películas elaboradas a base de cascara de naranja, pectina y alcohol polivinílico.



Fig. 3 Instron Universal Testing Machine, Modelo 1122 Marca Mazal, utilizado en la determinación de las pruebas físicomecánicas.

6.6 Determinación de Solubilidad

6.6.1. Solubilidad en Agua de mar y agua destilada, prueba inicial.

Para conocer el comportamiento de las películas elaboradas en ambientes acuáticos, se procedió a colocar una tira de peso conocido de cada uno de los formulados seleccionados en un vaso de precipitados conteniendo 100 ml de agua destilada, después de 45 minutos, se retiraron las películas del agua y se colocaron en cajas de Petri a temperatura ambiente (25-27°C) por 48 horas hasta registrar un peso constante. Posteriormente se determinó por diferencia de peso, la solubilidad de las películas elaboradas. De la misma forma que para el agua destilada, se realizaron pruebas en agua de mar, preparada con el producto comercial *FRITZ, Supersalt Concentrate* Marca Fritz Pet Products, el cual fue proporcionado por el Laboratorio de Maricultura del Departamento de Ecología Pesquera de la Facultad de Ciencias Biológicas de la U.A.N.L.

6.6.2. Solubilidad en Cloruro de Sodio

De igual forma, con la finalidad de evaluar el efecto de la concentración del NaCl, en la solubilidad de las películas, se realizaron pruebas en Cloruro de sodio, en soluciones de concentraciones 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 M para lo cual, se introdujeron fragmentos de las películas elaboradas, partiendo de un mismo peso, en todos los experimentos, y determinando solubilidad como el tiempo al cual la película ó fragmentos de ésta, no puede ser recuperada manualmente, con una espátula de acero inoxidable. Las pruebas se realizaron a una temperatura de 25°C y por triplicado. Se utilizó agua desionizada como testigo.

6.6.3. Efecto Del Tiempo y Concentración de Agua Salada en la Soubilidad de las películas en estudio.

Para la evaluación de solubilidad en agua de mar a diferentes concentraciones (25%, 50%, 75% y 100%), se introdujeron películas de peso conocido en las diferentes soluciones, a diferentes intervalos de tiempo (20, 30 y 60 minutos), retirando las películas después del tiempo determinado, y registrando el peso de las películas hasta peso constante, evaluando solubilidad como porcentaje de pérdida en peso.

Se procedió a leer en un espectrofotómetro de UV Visible, a una longitud de onda de 281 nm. la solución, después del tiempo de prueba.

Las pruebas se realizaron por triplicado a una temperatura de 25°C.

6.6.4. Prueba de Absorción de humedad

Para evaluar la capacidad de retención de agua de la película en estudio, se procedió a colocar un fragmento de la película, de peso inicial conocido, y se registró el peso de la misma después de diferentes intervalos de tiempo. Se registró el peso final de la película después de 1,4, 18, 30, 35, 60, 180 y 1320 minutos de haberse introducido en agua desionizada.

El experimento se llevó a cabo a una temperatura de 25°C.

6.7 Biodegradabilidad de las Películas.

6.7.1. Respirometría.

La respirometría es una técnica que se utiliza para monitorear el comportamiento de sustancias que pueden ser mineralizadas a CO₂ y agua, mediante el consumo de oxígeno, lo anterior mediante la acción de microorganismos capaces de utilizar dichas sustancias como fuente de carbono.

Para el análisis de las muestras, se colocaron 0.5 g de cada una de ellas en frascos de vidrio conteniendo 50 g de compost cuya humedad y pH eran de 50% y 6.8-7.2, respectivamente, los frascos se encontraban conectados a detectores electrónicos y registradores analíticos tanto para CO₂ como para el Oxígeno, a una temperatura de 20°C.

El Respirómetro utilizado fue Columbus Instruments Micro-Oxymax v6.05, programándose el equipo para realizar mediciones de ambos gases por intervalos de 6 horas y una duración total del experimento de 340 horas.

6.7.2 Prueba de Biodegradabilidad en Suelo de Jardín

Con la finalidad de conocer el comportamiento de los plásticos elaborados a base de cáscara de naranja, pectina y PVOH, se procedió a colocar tiras de cada una de las formulaciones, entre rejillas de plástico para su soporte (Arévalo, 1997).

Se realizaron pozos de 30 cm de profundidad y se colocaron las muestras previamente pesadas y marcadas. (Figura 5 y Fig 10)

Las muestras se recolectaron por intervalos de 15 días durante un período de 4 meses.

Se realizaron observaciones de la proporción encontrada tanto de las películas elaboradas a base de cáscara de naranja, pectina y PVOH como de las muestras de polietileno utilizadas como control negativo.

6.8 Prueba de Añejamiento

Con la finalidad de conocer el cambio en las propiedades físicomecánicas de las películas después de almacenarlas a 3 y 6 meses a condiciones de temperatura de 20°C y una humedad relativa de 40-45%, se colocaron muestras de las películas en hojas de papel kraft a una temperatura de 20°C y humedad relativa de 40%, midiendo la resistencia a la tensión y la elongación a tiras de $2 \times 10 \pm 2$ cm de longitud a tres tiempos de almacenamiento. Las muestras se analizaron por triplicado.

6.9 Caracterización Química de las Películas

6.9.1. Análisis de las Películas Mediante Espectroscopía de Infrarrojo

Con la finalidad de realizar una caracterización química de las películas elaboradas, se procedió a realizar un análisis mediante espectroscopía de infrarrojo. Los materiales con los cuales se elaboraron las películas previamente se pulverizaron, en un mortero de porcelana, y posteriormente se mezcló con bromuro de potasio seco en una proporción peso-peso.

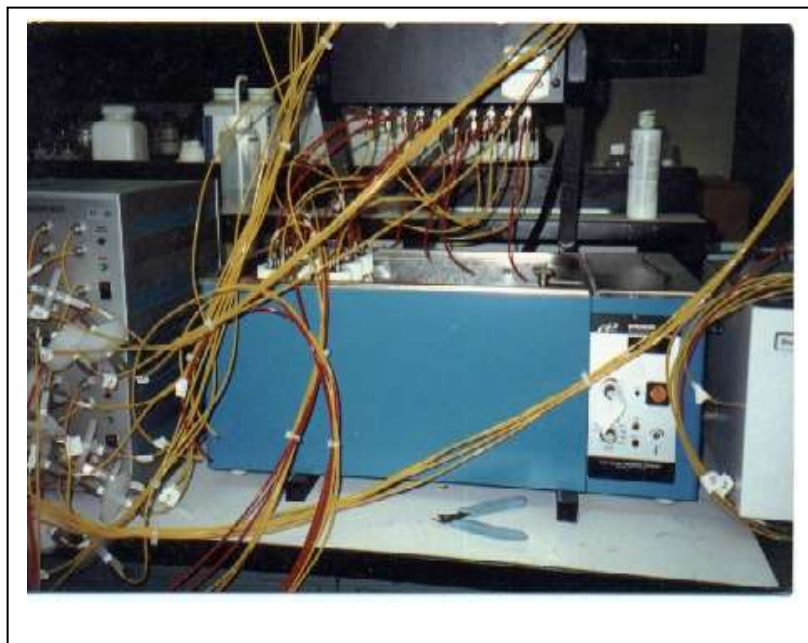


Fig. 4 Respirómetro Columbus Instruments Micro-oxymax v6.05, utilizado para la determinación de la biodegradabilidad de las películas elaboradas a base de cáscara de naranja, pectina y PVOH.

Fig. 5 Ubicación geográfica del lugar utilizado para la prueba de biodegradación a nivel campo.

película: KBr, de 1:10 aproximadamente. Posteriormente se colocó en el Espectrofotómetro y se registraron los picos característicos. Se utilizó un espectrofotómetro Láser precisión Analytical, Modelo RFX-75.

6.9.2. Análisis de las Películas Mediante Calorimetría

La técnica calorimétrica llamada DSC (Differential Scanning Calorimetry), mide los cambios que ocurren a los materiales en estudio, durante incrementos ó decrementos controlados en la temperatura, el DSC es usado para estudiar un amplio rango de transiciones termicas en sistemas biológicos, para determinar temperatura de fundido así como para determinar parámetros asociados con estos cambios. Además éste análisis es uno de los métodos convenientes para evaluar compatibilidad de polímeros en formulaciones ó mezclas (Hasegawa, *et al.*, 1992).

En el presente estudio se realizaron estudios de las películas elaboradas, con la finalidad de conocer el comportamiento de las formulaciones al someterlas a diferentes rangos de temperatura, para posteriormente analizar los termogramas e identificar los picos característicos de los polímeros con los cuales se elaboraron las películas., así como los picos presentes en los termogramas de las películas en estudio.

6.10 Diseño Experimental

Para la presente investigación, se utilizó un diseño experimental de bloques al azar con 15 tratamientos de tres repeticiones cada uno, dando un total de 45 unidades experimentales.

Los resultados de las pruebas correspondientes a los análisis físico mecánicos, solubilidad en agua salada y agua destilada, así como los de la prueba de añejamiento, fueron evaluados mediante un análisis de varianza (ANOVA) y una prueba de comparación de rango múltiple de Tuckey, con el uso del programa estadístico SPSS (Statistical Program for Social Sciences).

7. RESULTADOS

7.1 Condiciones de proceso y obtención de las películas

Después de probar diferentes tamaños de partícula de la cáscara de naranja (Tabla 1), se decidió trabajar con la cáscara seca, molida y tamizada en una malla #140, lo anterior debido a que al utilizar cáscara de naranja de partículas mayores, era imposible completar la miscibilidad, obteniendo soluciones heterogéneas y películas con precipitados.

Para las películas elaboradas a base de cáscara de naranja, pectina y PVOH, las condiciones de proceso utilizando la placa de vidrio como molde, temperatura de 40°C y un tiempo de 3 horas de curado, dieron como resultado películas que pudieron ser recuperadas (desprendibles) manualmente para su posterior cortado, etiquetado y pruebas físico mecánicas y de Biodegradabilidad.

Se encontró que la placa de vidrio sin cubierta de cera fue el molde adecuada para la recuperación de las películas. (Tabla2)

Después de probar 20 diferentes formulaciones, se seleccionaron 5 en base a su factibilidad de elaboración y recuperación. (Tabla 3)

Antes de realizar las pruebas físico mecánicas, se midió el espesor a cada una de las tiras, encontrando un grosor que fluctuó entre 0.04 y 0.1 mm.

TABLA 1

Tamaño de partícula de la cáscara de naranja y apariencia final de las películas elaboradas.

# Tamiz utilizado	Abertura (μm)	Apariencia de la película (cast-films)
100	(200 μm)	Rugosa y heterogénea
120	(125 μm)	Rugosa
140	(106 μm)	Homogénea y lisa

TABLA 2

Tipos de molde probados para la preparación de las películas elaboradas por casting.

Tipo de molde	Característica de la película
Caja de Petri	No desprendible
Tazón de vidrio	No desprendible
Secador de gel de electroforesis	Inconsistente
Placa de vidrio con papel cubierta de papel encerado	No desprendible
Placa de vidrio*	Consistencia aceptable, desprendible

* molde seleccionado

TABLA 3

Composición química de las formulaciones de las películas evaluadas

Componentes	Formulación				
	MPB-12	MPB-17	MPB-21	MPB-23	MPB-26
PVOH	4.45%	4.76%	2.65%	2.36%	2.75%
C. de N.	47.77%	47.61%	53.09%	48.81%	48.62%
Pectina	47.77%	47.61%	44.24%	48.81%	48.62%
Glicerol	4.2g	1g	3.0g	2.3g	2.3g
Agua	80ml	80ml	80ml	100ml	100ml
Etanol	20ml	20ml	20ml	0ml	0
Tween 80	0	0	0	0.4ml	0
NH ₄ Cl	0	0	0	0.25g	0

C. de N. : cáscara de naranja. Las concentraciones expresadas en % corresponden a % peso:volumen.

7.2 Solubilización de las películas

En la prueba inicial de solubilidad encontramos que en agua destilada las películas presentaron mayor facilidad de solubilización, siendo los rangos desde 30 hasta 78% de pérdida en peso en intervalos de tiempo de 45 minutos. (Tabla 4).

De la misma forma, aunque en menor rango, (desde 5 hasta un 52 % de pérdida en peso) las películas elaboradas con pectina, cáscara de naranja y PVOH, presentaron buenos rangos de solubilización al ser introducidos en agua salada. (Tabla 4)

Como parte complementaria de los estudios de solubilidad, se realizaron pruebas de solubilidad en diferentes concentraciones de agua de mar, así como en diferentes concentraciones de NaCl, encontrando que la solubilidad de las películas presentada en la solución al 25% de agua de mar, fue mayor que la presentada en agua de mar al 100%, mientras que en la solución de Cloruro de sodio de menor concentración, 0.1 M, la solubilidad presentada fue menor que la presentada en la solución de cloruro de sodio de mayor concentración (0.5M). (Fig. 6, 7 y 8)

En la prueba de absorción de agua, la película en estudio presentó su máxima capacidad de absorción a los 18 minutos. (Fig 9)

7.3 Elongación y Resistencia a la Tensión

La elongación que presentaron las diversas formulaciones fluctuó entre el 4.2 y el 18.9%; correspondiendo los valores más altos a la muestra mpb-26 siendo estadísticamente diferente que el resto de las formulaciones, mientras que las restantes cuatro no se encontró diferencia significativa entre ellas, a pesar de que los valores fluctuaron desde 4.2 hasta 9.2% (Tabla 5 y 6).

TABLA 4

Solubilidad (% de pérdida en peso) de las películas elaboradas a partir de cáscara de naranja, pectina y PVOH^a.

Formulación	Tratamiento	
	Agua destilada	Agua de mar
MPB-12	71 \pm 4.2	17.98 \pm 10.1
MPB-17	71.64 \pm 2.3	5.6 \pm 3.4
MPB-21	66.09 \pm 0.49	52.81 \pm 0.5
MPB-23	31.81 \pm 24.6	18.03 \pm 11.4
MPB-26	78.46 \pm 4.79	32.22 \pm 6.6
PEBD	0.06	0

Se colocó una tira de peso conocido de cada una de las películas en estudio, en un vaso de precipitado conteniendo agua de mar y agua destilada, sin agitación, durante un período de 45 minutos, posteriormente se sacaron las películas y se colocaron en cajas Petri a 25°C por 48 horas para su pesado, hasta registrar un peso constante.

^aLos valores representan la media del % de pérdida en peso \pm desviación estándar de las determinaciones, por triplicado por tratamiento.

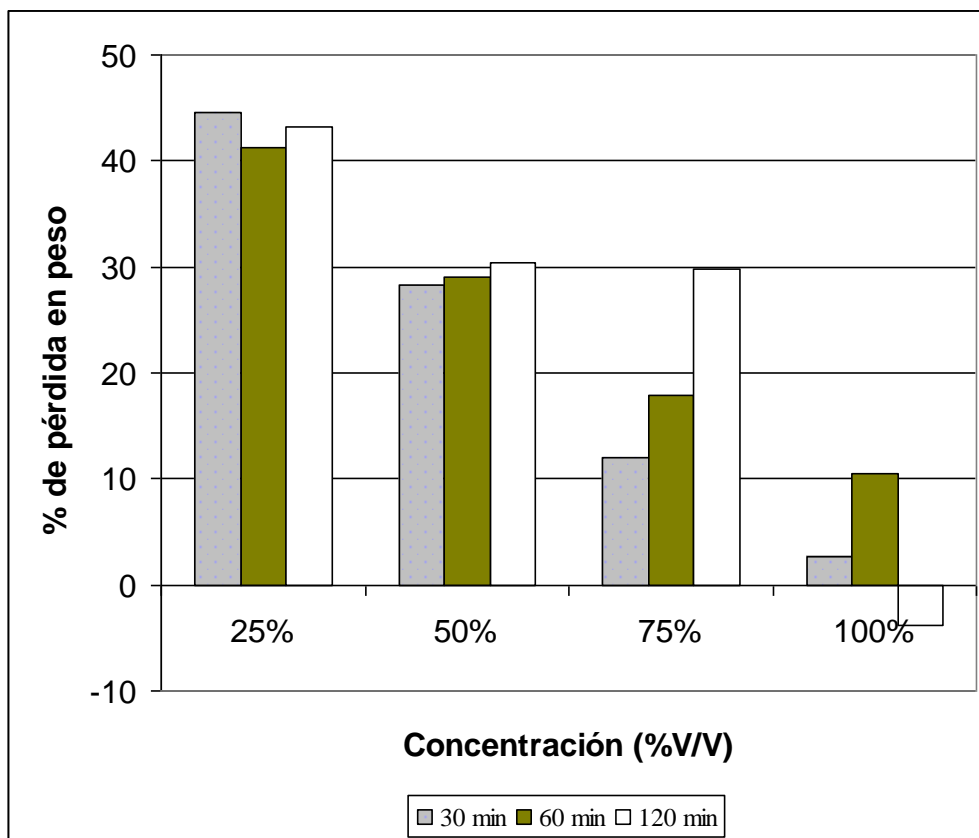


Fig. 6 Solubilidad de las películas en agua de mar a diferentes concentraciones.

Se determinó el porcentaje de pérdida en peso de las películas, después de introducirlas en soluciones de agua de mar a diferentes concentraciones. Los datos representan la media de tres repeticiones.

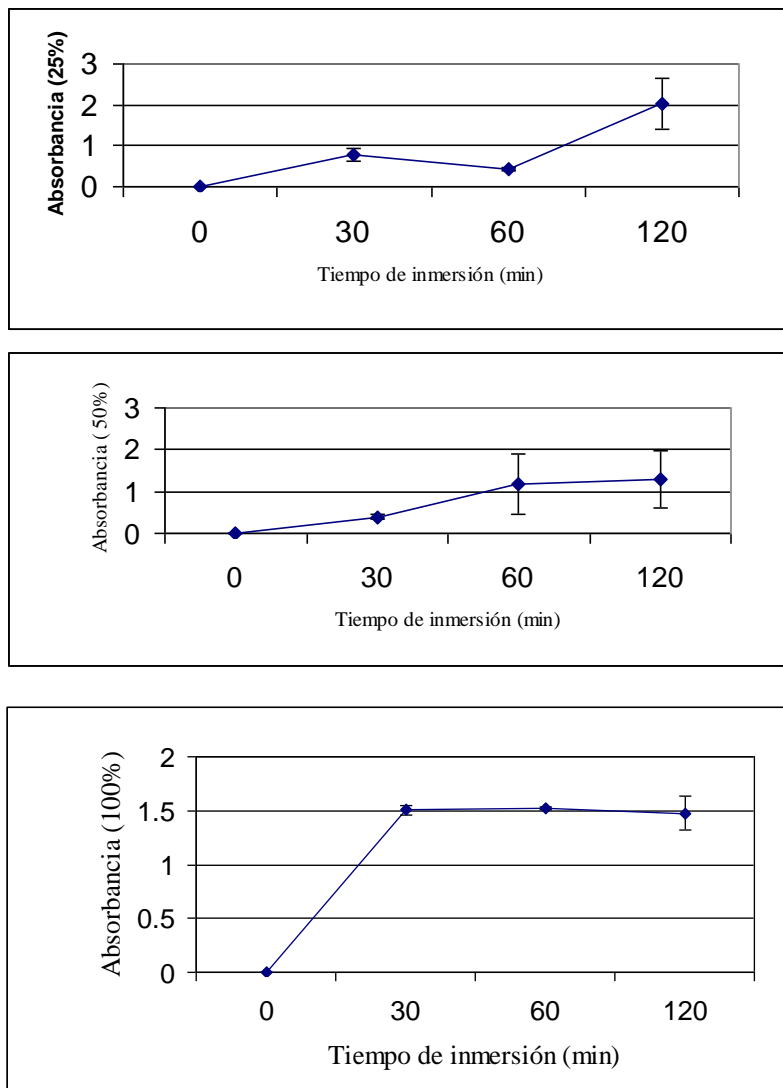


Figura 7 Cinética de solubilidad de las películas en agua de mar a diferentes concentraciones a) 25%, b)50% c) 100%. ($\lambda=281$ nm)

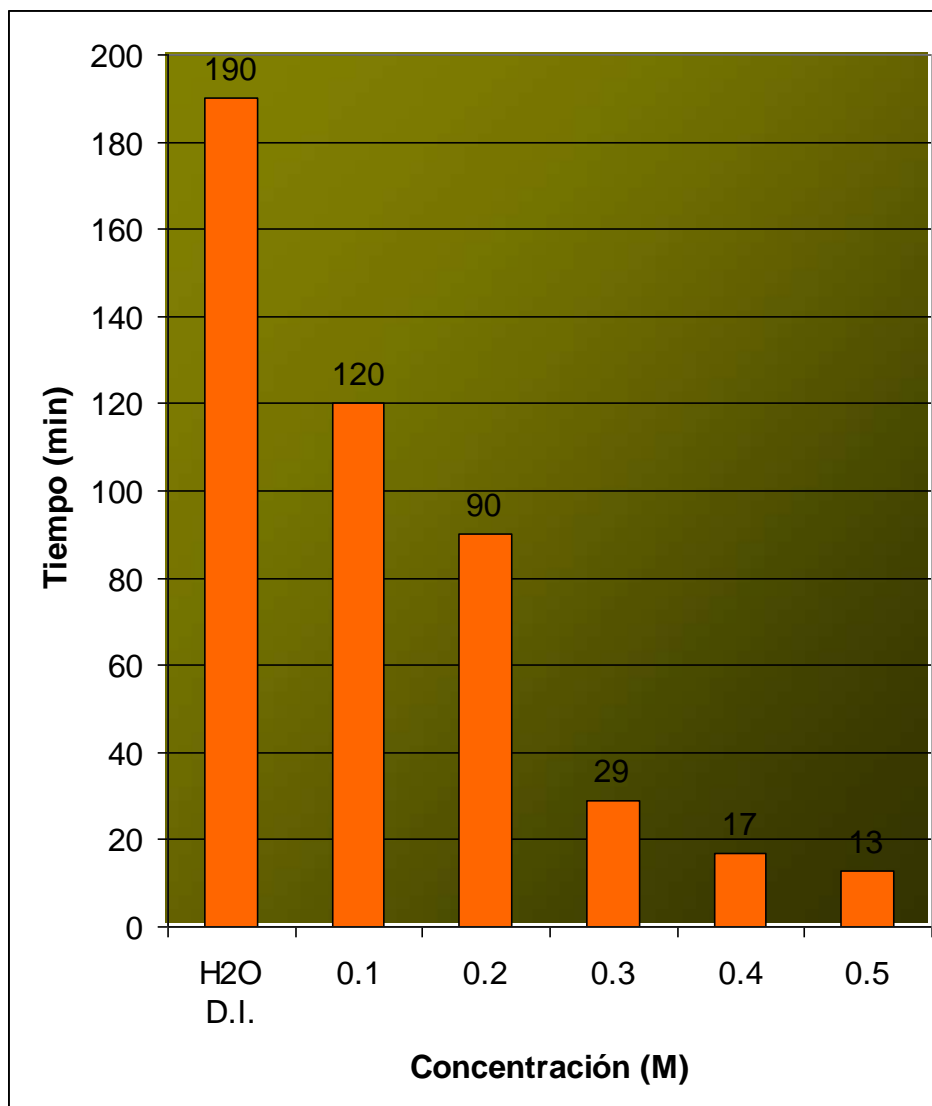


Fig. 8 Efecto del cloruro de sodio en la solubilidad de las películas en estudio. Se midió el tiempo necesario para la solubilidad de las películas en estudio (tiempo al que la película ó fragmento (s) de ésta no puede (n) se recuperados manualmente), a diferentes concentraciones de cloruro de sodio en agua desionizada. Los experimentos se llevaron a cabo a 25°C. Los datos representan la media de tres repeticiones.

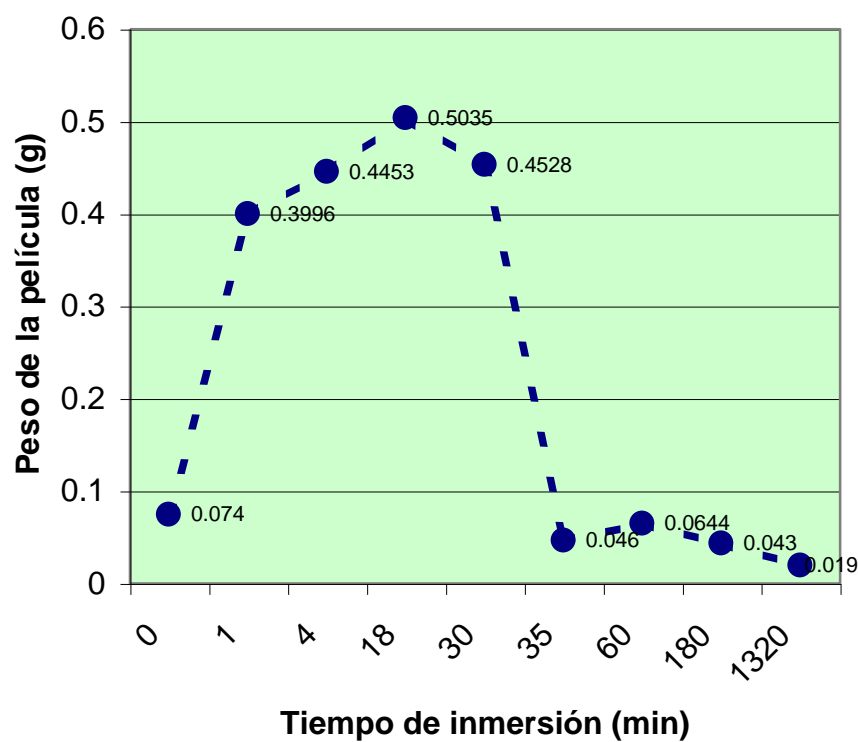


Fig. 9 Absorción de humedad de las películas biodegradables en agua desionizada. Se colocó una película de peso conocido en el interior de un vaso de precipitado conteniendo agua desionizada a una temperatura de 25°C y se registró el peso ganado (ó perdido) después de diferentes períodos de tiempo.

En los resultados de resistencia a la tensión, se obtuvieron valores que fluctúan en un rango desde 629 hasta 1896 psi, encontrando diferencia significativa en la MPB-17, siendo ésta la que presentó el valor más grande, cuyo contenido de glicerol es menor que las restantes (Tabla 7 y 8).

En el caso de las formulaciones en estudio, se encontró que no presentaron diferencia significativa los resultados de resistencia a la tensión obtenidos después de 12 y 25 semanas de almacenamiento, con respecto a la 1er semana (Tabla 7 y 8).

De igual manera que para la elongación, algunas de las formulaciones tales como la mpb-12 incrementaron su valor, de resistencia a la tensión, después de 12 semanas de almacenamiento.

7.4 Biodegradabilidad de las películas

En la prueba de biodegradación realizada en suelo de jardín, se observó fragmentación de las películas a partir de los quince días y progresivamente a los 30, 45 y 60 días para todas las películas, no pudiendo ser recuperadas a los 90 días, las cuales fueron sometidas a un ambiente de temperatura promedio de 25-35°C, un pH de 5.8 y humedad de suelo de 21%. (Fig. 10)

TABLA 5

Elongación (%)* de las películas elaboradas a partir de cáscara de naranja, pectina y PVOH. Análisis en base al tiempo de almacenamiento.

Formulación	ELONGACION (%)		
	1 semana	3 meses	6 meses
MPB-12	4.26 ± 1.1a	9.26 ± 0.848b	2.7 ± 0.49a
MPB-17	5.23 ± 1a	4.16 ± 1.106a	4.33 ± 0.97a
MPB-21	7.2 ± 1.5a	6.56 ± 3.05ab	7.79 ± 3.52a
MPB-23	7.13 ± 2.5a	8.62 ± 2.25ab	4.82 ± 2a
MPB-26	18.9 ± 2.6b	12.56 ± 3.55b	4.23 ± 1.1a

Se colocaron 9 tiras de cada una de las formulaciones a una temperatura de 20-24°C y una humedad relativa de 40-50% durante 6 meses, para medir su elongación después de 1 semana, 3 y seis meses. *Los valores representan la media del porcentaje de elongación ± desviación estándar de determinaciones por triplicado por tratamiento.

Las comparaciones entre tratamientos se hacen dentro del mismo renglón. Valores seguidos por letras minúsculas diferentes son significativamente diferentes. $P < 0.05$

TABLA 6

Elongación (%)* de las películas elaboradas a partir de cáscara de naranja, pectina y PVOH. Análisis en base a la formulación.

Formulación	ELONGACION (%)		
	1 semana	3 meses	6 meses
MPB-12	4.26 ± 1.1a	9.26 ± 0.848ab	2.7 ± 0.49a
MPB-17	5.23 ± 1a	4.16 ± 1.106a	4.33 ± 0.97a
MPB-21	7.2 ± 1.5a	6.56 ± 3.05ab	7.79 ± 3.52a
MPB-23	7.13 ± 2.5a	8.62 ± 2.25ab	4.82 ± 2a
MPB-26	18.9 ± 2.6b	12.56 ± 3.55b	4.23 ± 1.1a

Se colocaron 9 tiras de cada una de las formulaciones a una temperatura de 20-24°C y una humedad relativa de 40-50% durante 6 meses, para medir su elongación después de 1 semana, 3 y seis meses. *Los valores representan la media del porcentaje de elongación ± desviación estándar de determinaciones por triplicado por tratamiento.

Las comparaciones entre formulaciones se hacen dentro de la misma columna. Valores seguidos por letras minúsculas diferentes son significativamente diferentes. P<0.05

TABLA 7

Resistencia a la tensión* de las películas elaboradas a partir de cáscara de naranja, pectina y PVOH. Análisis en base al tiempo de almacenamiento.

Formulación	RESISTENCIA A LA TENSIÓN * (psi)		
	1 semana	3 meses	6 meses
MPB-12	829.3 ± 35.27ab	1074 ± 67.83b	629.7 ± 266.8a
MPB-17	918.3 ± 292.89a	1238.6 ± 862.9a	1896.5 ± 378.3 ^a
MPB-21	979.6 ± 493.65a	703.7 ± 375.6a	1354.7 ± 503a
MPB-23	1442 ± 189.28a	1690 ± 185.7a	1084.7 ± 334.4a
MPB-26	1156 ± 38.88a	1058 ± 104.5a	1084.7 ± 334.4a

Se colocaron 9 tiras de cada una de las formulaciones a una temperatura de 20-24°C y una humedad relativa de 40-50% durante 6 meses, para medir su resistencia a la tensión después de 1 semana, 3 y seis meses. *Los valores representan la media de la resistencia a la tensión ± desviación estándar de determinaciones por triplicado por tratamiento.

Las comparaciones entre tratamientos se hacen dentro del mismo renglón. Valores seguidos por letras minúsculas diferentes son significativamente diferentes. P<0.05

TABLA 8

Resistencia a la tensión de las películas elaboradas a partir de cáscara de naranja, pectina y PVOH. Análisis en base a la formulación.

Formulación	RESISTENCIA A LA TENSIÓN *(psi)		
	1 semana	3 meses	6 meses
MPB-12	829.3 ± 35.27a	1074 ± 67.83a	629.7 ± 266.8a
MPB-17	918.3 ± 292.89a	1238.6 ± 862.9a	1896.5 ± 378.3b
MPB-21	979.6 ± 493.65a	703.7 ± 375.6a	1354.7 ± 503ab
MPB-23	1442 ± 189.28a	1690 ± 185.7a	1084.7 ± 334.4ab
MPB-26	1156 ± 38.88a	1058 ± 104.5a	1084.7 ± 334.4ab

Se colocaron 9 tiras de cada una de las formulaciones a una temperatura de 20-24°C y una humedad relativa de 40-50% durante 6 meses, para medir su resistencia a la tensión después de 1 semana, 3 y seis meses.

*Los valores representan la media de la resistencia a la tensión ± desviación estándar de determinaciones por triplicado por tratamiento.

Las comparaciones entre formulaciones se hacen dentro de la misma columna. Valores seguidos por letras minúsculas diferentes son significativamente diferentes. P<0.05

Al someter las diferentes películas a la prueba de respirometría, para monitorear su capacidad de biodegradabilidad, se encontró que las cinco formulaciones se degradan en un 100% en un lapso no mayor a 306 horas (menos de quince días), presentando la muestra mpb-26 la mayor velocidad de producción de CO_2 máxima, siendo de 4.5 ml CO_2/h , siguiéndole en orden descendiente, la muestra mpb-23, con un valor de 4 ml CO_2/h , la muestra mpb-12, con una velocidad de 3.2 ml/h, mientras que para la mpb-17 fue de 2.2 ml CO_2/h , para la mpb-21 de 1.7 ml CO_2/h , de igual manera, que para todas las anteriores formulaciones, presentada en las primeras 34 h de iniciada la prueba. Se pudo apreciar que la mpb-26 posee un rango de velocidad de degradación mayor que las restantes cuatro formulaciones. (Figura 11, 12 y 13).

7.5 Caracterización química de las películas mediante espectroscopía de infrarrojo

Los espectros obtenidos mediante el análisis de Infrarrojo de los materiales empleados en la elaboración de las películas, nos muestran algunos picos característicos.

El espectro obtenido tanto para la cáscara de naranja, como para la pectina, (Fig. 14) se pueden apreciar tres regiones características, la primera ubicada entre la región de 3500cm^{-1} y 1800cm^{-1} , en la cual se aprecian dos picos correspondientes uno de ellos (alrededor de 3455cm^{-1}) a la absorción debido al encogimiento de los grupos hidroxilo, y el pico presente en la región de 2920cm^{-1} , correspondiente al encogimiento del enlace C-H de los grupos metil.

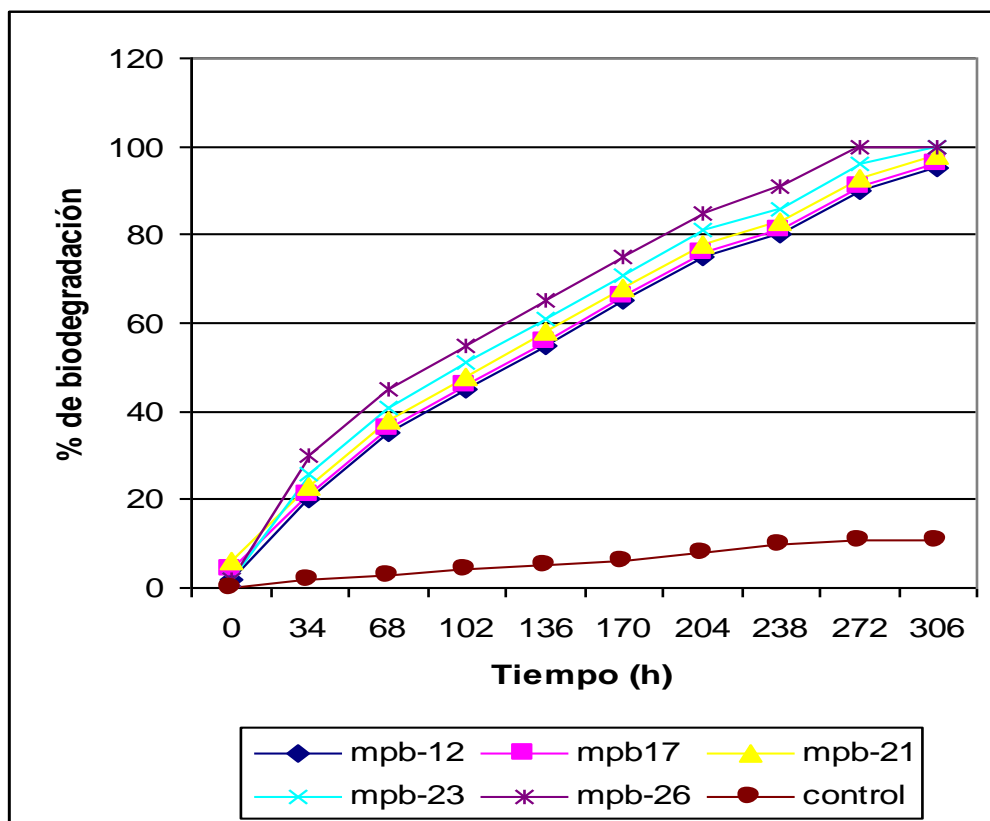


Fig. 11 Biodegradación de las películas elaboradas a partir de cáscara de naranja, pectina y PVOH.

Se colocaron 0.5 g de cada una de las películas en frascos de vidrio conteniendo 25 g de suelo de composta a un pH de 6.8-7.2, un porcentaje de humedad del 50% y una temperatura de 20°C, en un respirómetro Columbus Instruments Micro-Oxymax v6.05i, con detectores analíticos de oxígeno y CO₂, para monitorear su producción durante 3 meses. Se monitoreó cada 34 horas. Los datos representan la media de tres repeticiones. Se utilizó como control el suelo de compost solo.

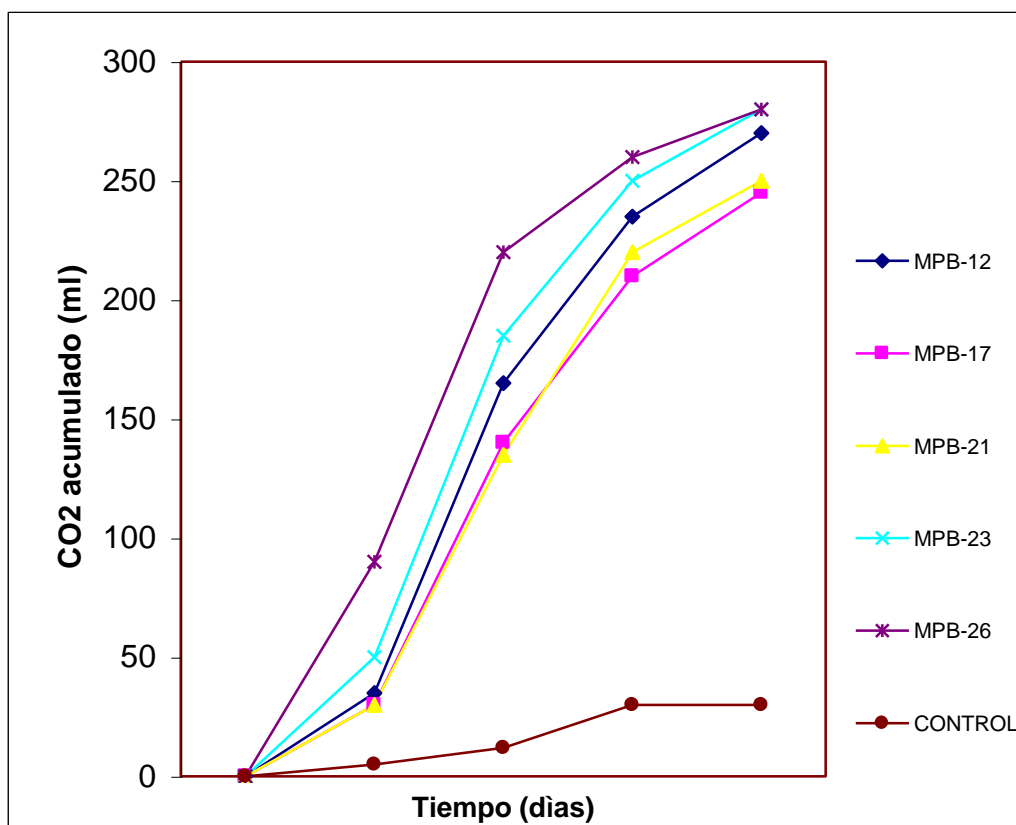


Fig. 12 Cantidad de CO₂ acumulado, de las películas en estudio, en la prueba de respirometría.

Se colocaron 0.5 g de cada una de las películas en frascos de vidrio conteniendo 25 g de suelo de composta a un pH de 6.8-7.2 , un porcentaje de humedad del 50% y una temperatura de 20°C, en un respirómetro Columbus Instruments Micro-Oxymax v6.05i, con detectores analíticos de oxígeno y CO₂, para monitorear su producción durante 3 meses. Los datos representan la media de tres repeticiones.. Se utilizó como control el suelo de compost solo.

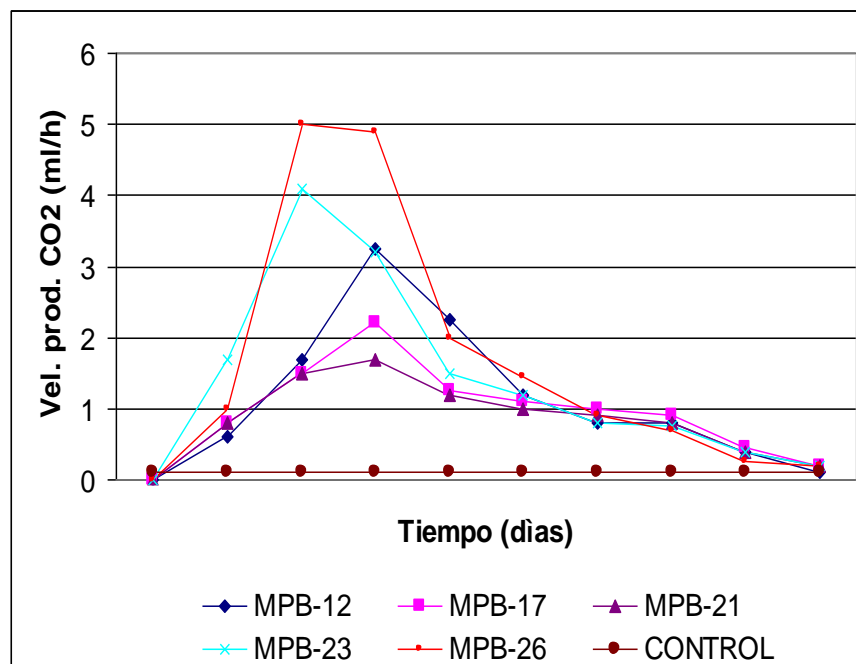


Fig. 13 Velocidad de producción de CO_2 de las películas elaboradas a partir de cáscara de naranja, pectina y PVOH.

Se colocaron 0.5 g de cada una de las películas en frascos de vidrio conteniendo 25 g de suelo de composta a un pH de 6.8-7.2 , un porcentaje de humedad del 50% y una temperatura de 20°C, en un respirómetro Columbus Instruments Micro-Oxymax v6.05i, con detectores analíticos de oxígeno y CO_2 , para monitorear su producción durante 3 meses. Los datos representan la media de tres repeticiones.. Se utilizó como control el suelo de compost solo.

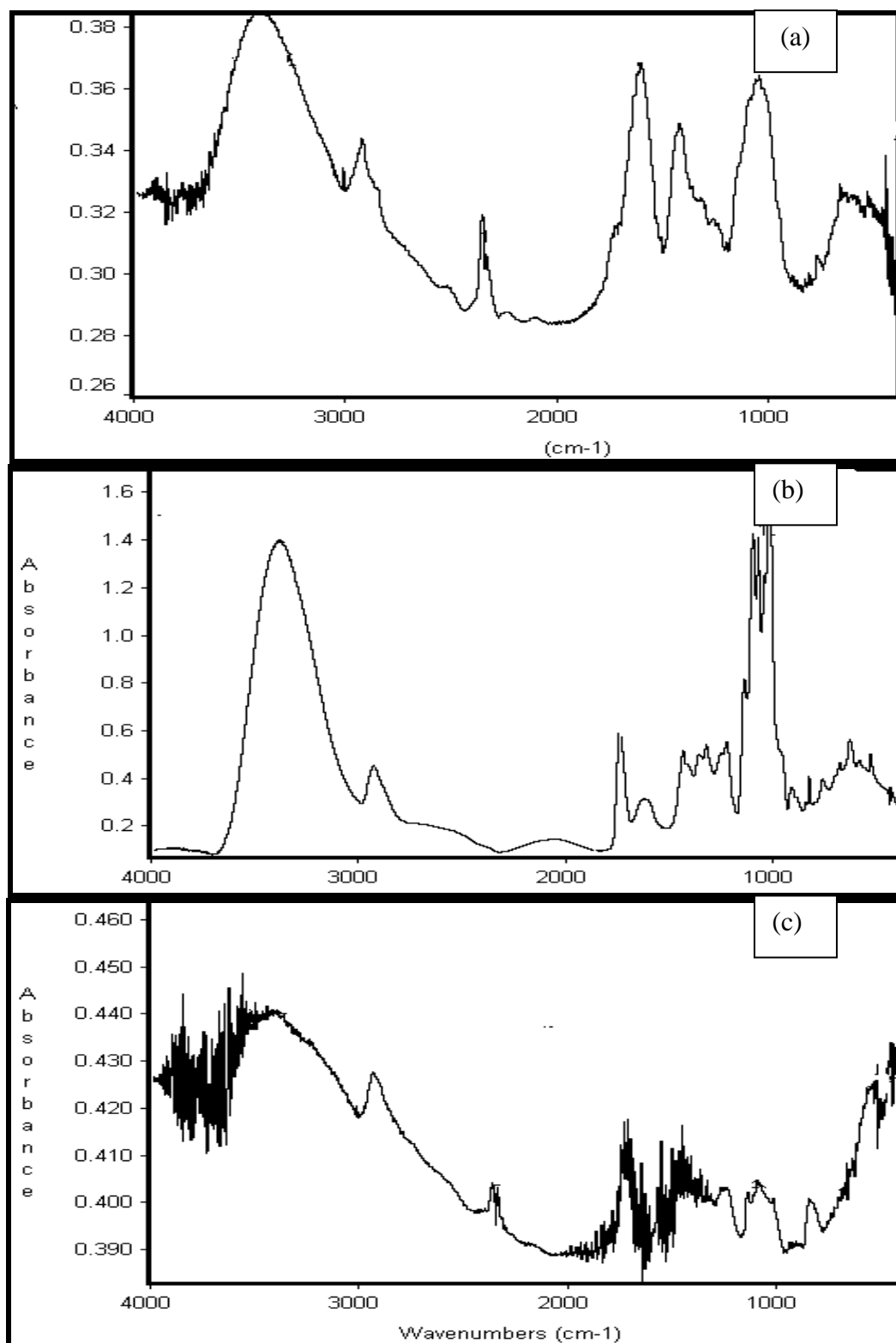


Fig. 14 Espectros de IR de la cáscara de naranja (a), pectina (b) y PVOH (c)

La región abajo de los 1500 cm^{-1} , que se observa en los espectros, tanto de las películas como de la materia prima, corresponde a la región de la huella dactilar y las absorciones de esa región no pueden ambigualmente ser asignadas a alguna vibración en especial, debido a que corresponden a un complejo sistema de vibraciones.

En los espectros de las películas, así como en el de la pectina y la cáscara de naranja, podemos apreciar una tercer región ubicada entre 1800 y 1500 cm^{-1} , región carboxílica, En los espectros de las películas podemos apreciar que en ésta zona los picos presentan una disminución y aumento, respectivamente en los picos de 1749 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} , en relación al presentado tanto para la pectina como para el de la cáscara de naranja.

En la región de los 1900 cm^{-1} se aprecia un hombro característico de los espectros de la cáscara de naranja, el cual se aprecia también en el de las películas. (Fig, 15,16,17,18 y 19)

7.6 Termogramas de las películas en estudio

La técnica calorimétrica llamada DSC (Differential Scanning Calorimetry), mide los cambios que ocurren durante incrementos ó decrementos controlados en la temperatura, el DSC es usado para estudiar un amplio rango de transiciones termicas en sistemas biológicos, para determinar temperatura de fundido así como para determinar parámetros asociados con estos cambios.

En el presente estudio se realizaron estudios de las películas elaboradas, con la finalidad de conocer el comportamiento de las formulaciones al someterlas a diferentes rangos de temperatura así como analizar los termogramas e identificar los picos

Fig. 16 Espectro de IR de la formulación MPB-12

Fig. 16 Espectro de IR de la formulación MPB-17

Fig. 17 Espectro de IR de la formulación MPB-21

Fig. 18 Espectro de IR de la formulación MPB-23

Fig. 19 Espectro de IR de la formulación MPB-26

característicos de los polímeros con los cuales se elaboraron las películas., así como los picos presentes en los termogramas de las películas en estudio.

Los termogramas correspondientes a la cáscara de naranja, utilizada para la elaboración de las películas, muestran mucho ruido (picos muy pequeños durante la corrida), sin embargo a lo largo del Termograma se puede observar que la liberación de agua ocurre después de los 100° C, y al mismo tiempo se pueden apreciar otros picos los cuales pueden ser agua, u otros compuestos que son liberados por este proceso calorífico lo anterior debido a la compleja naturaleza de la muestra, ya que la cáscara de naranja que se utilizó no fue tratada con algún proceso químico de purificación ó extracción. (Figura No. 20,)

El termograma obtenido para la pectina que se utilizó en la preparación de las películas, se muestra en la figura No. 21, en el cual se aprecia una “aparente” Tg poco después de los 75° C. Esta transición vítrea (Tg) no es observada en los termogramas correspondientes a las películas, de manera clara.

Al igual que para los termogramas de la cáscara de naranja, el termograma de la pectina muestra una transición, atribuible a la liberación de agua (humedad de la muestra), la cual se representa por un pequeño pico ó por uno más amplio en algunos de los termogramas. Esta transición es el cambio de estado del agua, de líquida a vapor. La amplitud y la altura de estos picos (señalados con flechas) poco después de los 100°C, representan la energía requerida para llevar a cabo esta transición; en otras palabras el área bajo esa curva representa la cantidad de energía requerida para esa transición de fase.

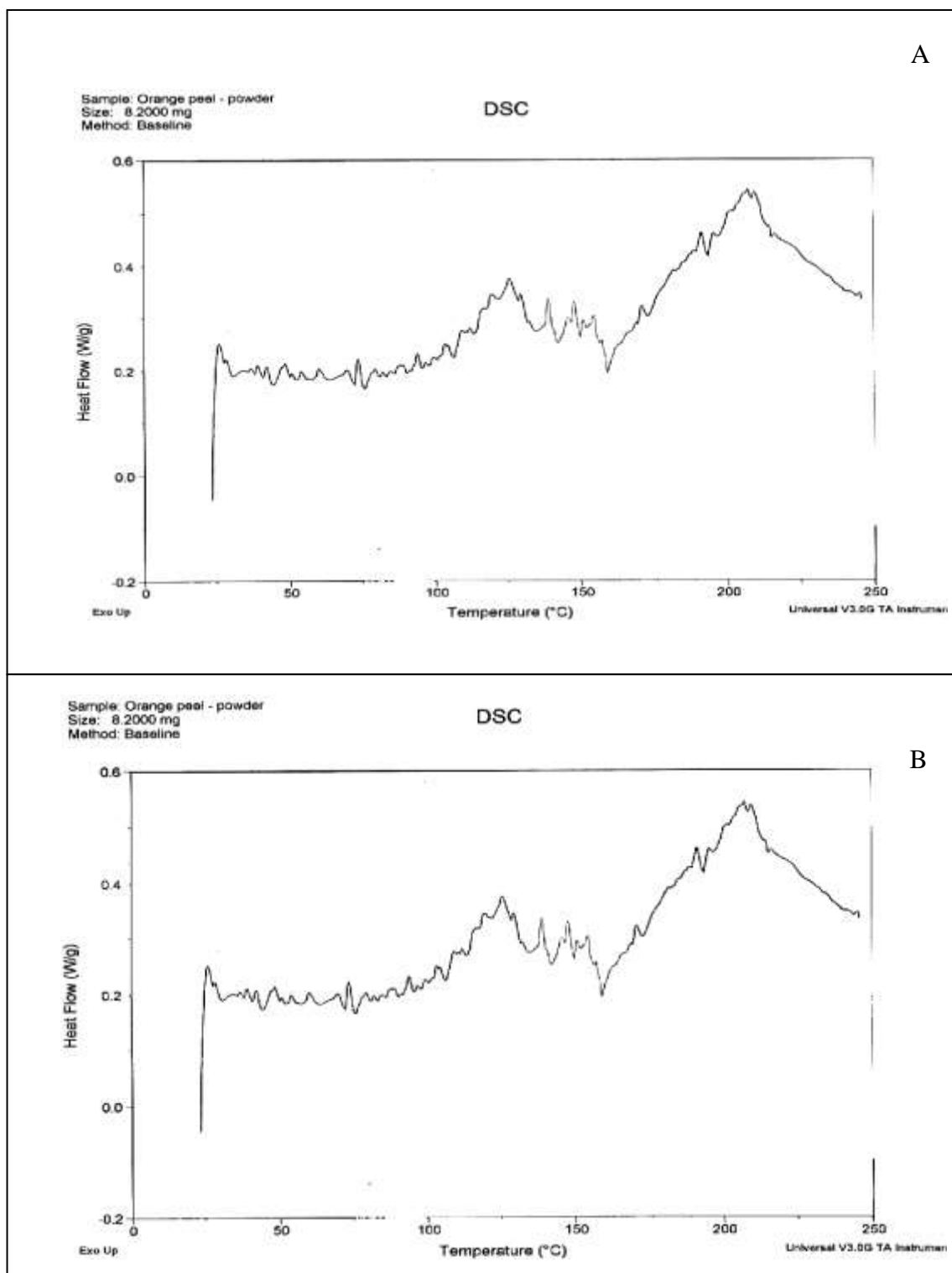


Fig. 20 Termogramas de la cáscara de naranja, utilizada en la elaboración de las películas en estudio.

Tanto los termogramas de la cáscara de naranja como el de la pectina (Fig. 20 y 21), y uno de los termogramas de la película (Fig. 22) muestran un pico a los 200° C que puede ser de descomposición de algún componente.

7.7 Análisis Estadístico

Los resultados de las pruebas fisicomecánicas tanto elongación como resistencia a la tensión, fueron analizados estadísticamente mediante un análisis de ANOVA y una prueba de rangos múltiples de Tuckey, arrojando diferentes grupos de homogeneidad tanto en las formulaciones como entre los tiempos de almacenamiento (Tabla 5, 6, 7 y 8)

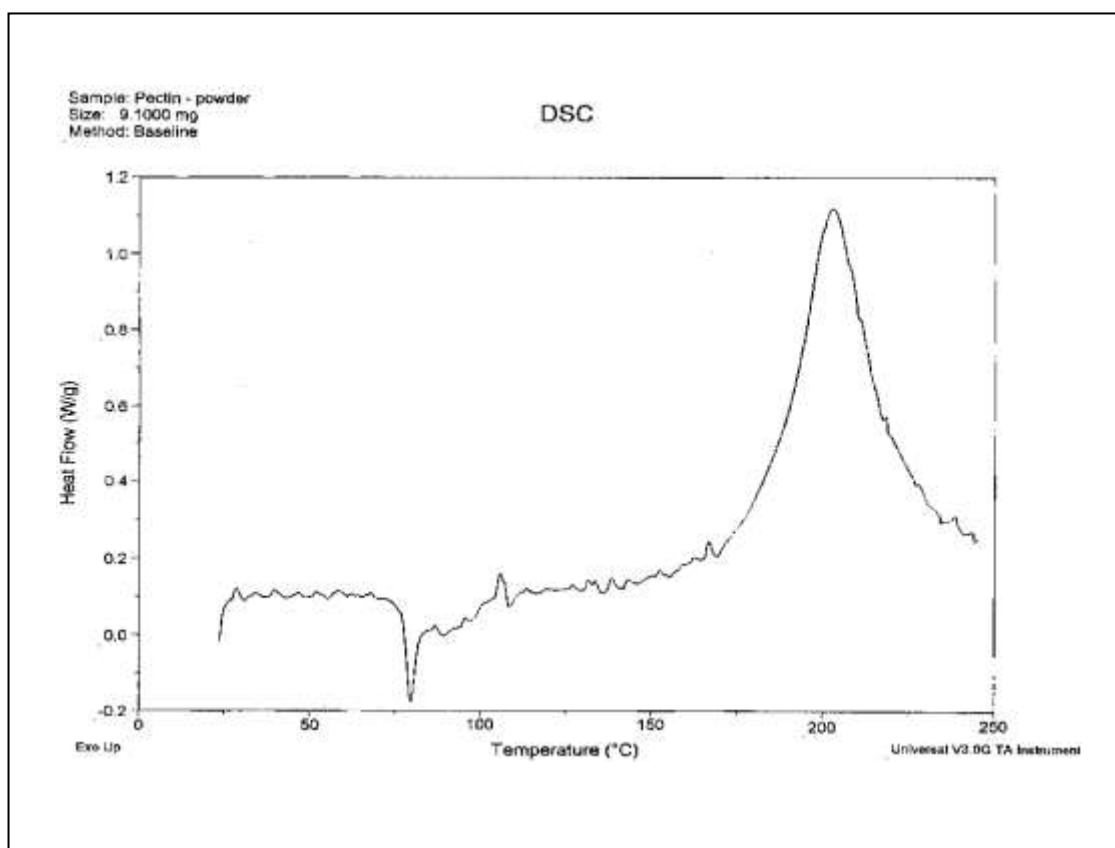


Fig. 21 Termograma de la pectina utilizada en la elaboración de las películas en estudio.

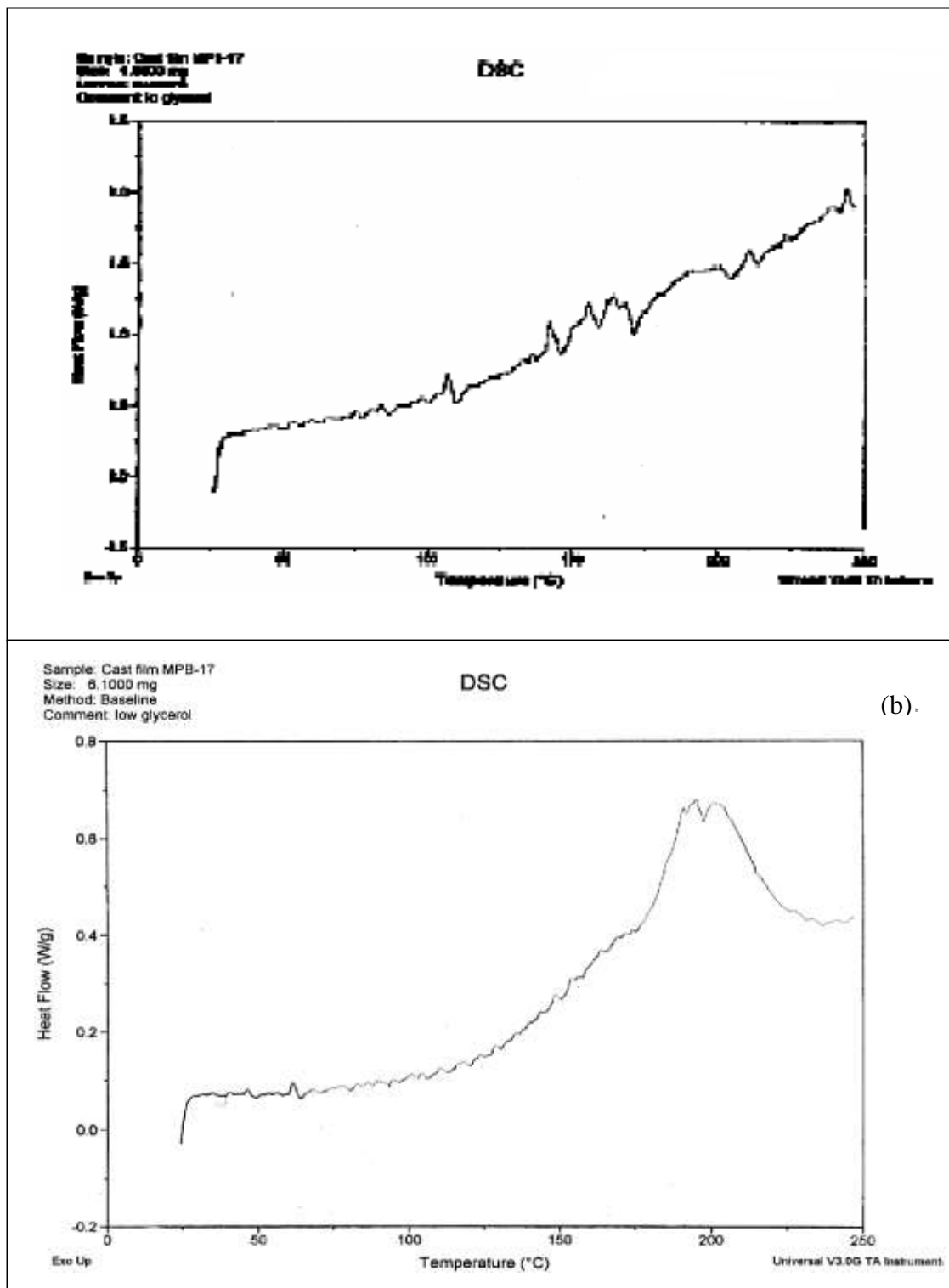


Fig. 22 Termograma de la película biodegradable MPB-17

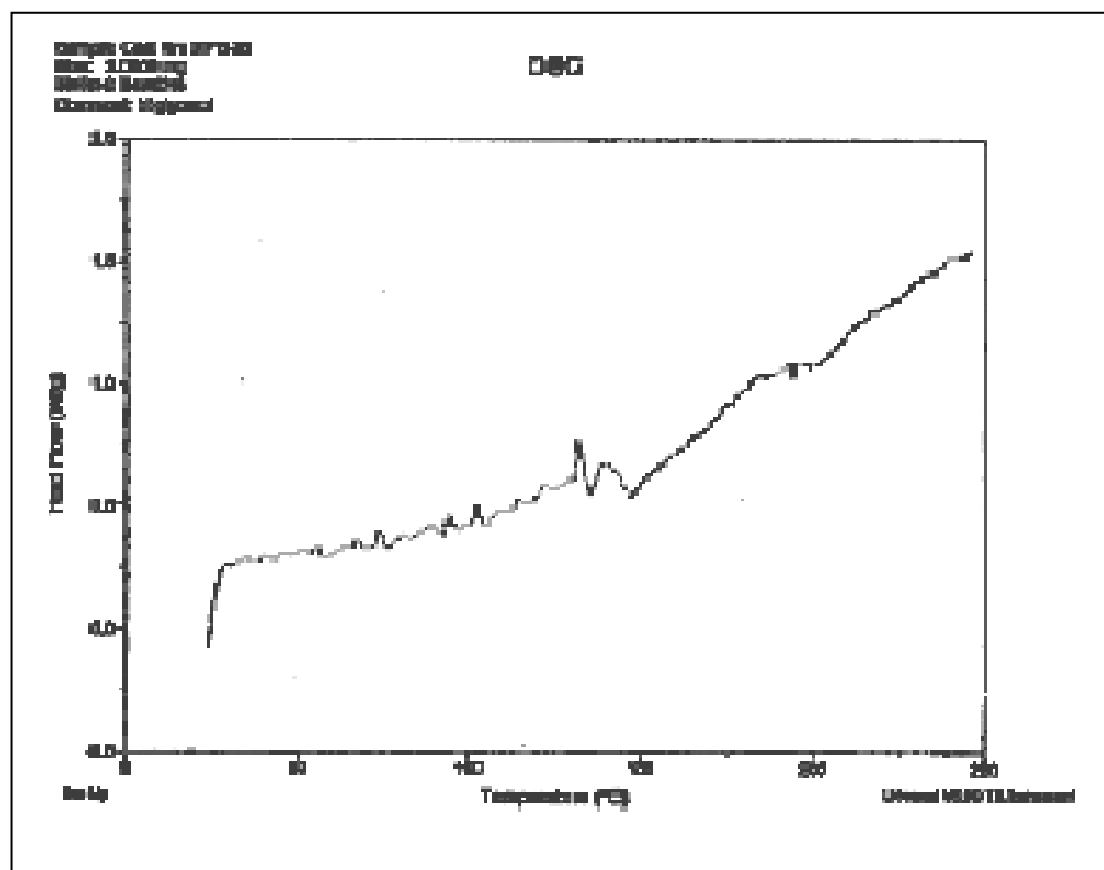


Fig. 23 Termograma de la película biodegradable correspondiente a la formulación MPB-26.

8. DISCUSION

Los plásticos son materiales útiles y deseables debido a su amplia diversificación de usos. El empleo de plásticos en el área comercial, médica y agrícola, puede ser aprovechada mediante la sustitución de materiales no biodegradables por aquellos que sí lo sean, es decir que puedan ser reincorporados al ambiente en un marco del desarrollo sustentable, tomando en cuenta que el factor poblacional en México constituye un elemento crucial en el diseño de las estrategias de desarrollo del país, más aún considerando que el país se ubica entre las 11 naciones más pobladas del planeta.

La celulosa es el compuesto orgánico más abundante en la naturaleza y por ello, es reconocido como uno de los polímeros que están siendo utilizados como materia prima para el desarrollo de plásticos biodegradables. Una de las fuentes de celulosa, lo constituye la cáscara de naranja, residuo importante de la industria de extracción de jugo, que, en México, es un material poco utilizado para su aprovechamiento como subproducto de la agroindustria.

El análisis químico realizado a la cáscara de naranja empleada en el presente estudio, nos indica que el 21.57% del peso seco está constituido por celulosa, por lo que es posible utilizar dicho polímero en la preparación de formulaciones compuestas de polímeros.

En 1996, Levit y colaboradores utilizaron material celulósico proveniente de desechos de la industria del papel, impregnado de cloroformo y lo combinaron con ácido poliláctico (PLA), para elaborar plásticos biodegradables, pudiendo obtenerlos mediante el método de extrusión y moldeo por compresión. En el presente trabajo, se planteó el reto de utilizar la cáscara de naranja, y se observó que no fue necesario realizar una extracción de la celulosa para poder dar lugar a la formación de películas.

En 1996, Mikhail y colaboradores emplearon harina de madera en la preparación de plásticos biodegradables, mediante el método de extrusión, utilizando material con un tamaño de partícula ≤ 200 mallas, lo cual coincide con lo encontrado en el presente estudio..

Para la elaboración de las películas (cast-films), después de probar diferentes formulaciones y diferentes tipos de molde, pudimos apreciar la importancia de la consistencia para la formación de las películas, ya que utilizando el método de casting, en diferentes molde, fue necesario contar con soluciones de consistencia aceptable que nos permitiera el vaciado, curado y desprendimiento o recuperación de las películas, para su posterior evaluación (cortado, etiquetado, acondicionamiento y pruebas de laboratorio y campo) .

Una forma de optimizar el aprovechamiento de un subproducto de la industria citrícola (cáscara de naranja) en la producción de películas biodegradables, consiste en seleccionar aquella (s) formulaciones en las cuales la concentración de cáscara de naranja presente en dicha formulación, es la máxima posible utilizada, bajo las condiciones de elaboración descritas anteriormente. Encontrándose que para la obtención de películas, con las características deseadas, correspondió al 53%, ya que al incrementarse ésta proporción era imposible obtener mezclas homogéneas y por lo tanto, películas de apariencia y flexibilidad aceptable.

Para el establecimiento de las técnicas de proceso se requirió observar diversas características de las películas las cuales constituyeron la fase inicial en el desarrollo de formulaciones de películas biodegradables, tal como lo comentaron Wu y colaboradores al elaborar películas a base de proteína de soya, quitosan y gluten de trigo en donde dichas características aparentes se relacionaron con las propiedades de barrera (Wu, 2000).

Las concentraciones de los polímeros que principalmente favorecieron la formación de las membranas, se asemejan a las encontradas por Otey, en 1974, para la elaboración de plásticos a partir de almidón y alcohol polivinílico, encontrando una proporción de 62:15% y 64:16%, respectivamente, en las películas de mejores propiedades mecánicas.

La recuperación de las películas se realizó cuidadosamente, de forma manual, para después colocarlas entre papel kraft, previamente etiquetado, y acondicionarse a temperatura de 20-23°C y una humedad relativa del 40-45% .

Las películas obtenidas presentaron características muy diversas, tales como, quebradizas, porosas, rígidas, incompletas, así como, desprendibles, flexibles y manejables para su cortado y etiquetado, lo anterior es debido a que, como lo señala Marquie y colaboradores, la formación de las películas involucra asociaciones tanto intermoleculares como intramoleculares ó entrecruzamientos de las cadenas de los polímeros para formar un matriz tridimensional semirígida que atrae e inmoviliza el solvente, además mencionan que, el grado de cohesión del film, depende de la estructura del biopolímero, el método de preparación, diversos parámetros físicos (temperatura, presión, tipo de solvente y dilución, técnica de evaporación del solvente, etc) y la presencia de plastificantes y aditivos entrecruzantes (Marquie *et al.*, 1995).

Se requirió realizar pruebas preliminares para obtener las formulaciones definitivas, lo cual se asemeja por lo reportado por Marquie y colaboradores, quienes reportaron que las condiciones para obtener los films, a base de harina de algodón fueron difíciles de determinar, debido a la complejidad de la materia prima, la cual contenía proteínas, lípidos, cenizas, celulosa y carbohidratos (Marquie *et al.*, 1995)

Las formulaciones encontradas, fueron similares a las proporciones obtenidas, reportadas por Lawton, el cual elaboró películas en una proporción de 41%:41%:15, para elaborar películas, a base de alcohol polivinílico, almidón y glicerol respectivamente (Lawton, 1996).

El grosor de las películas fluctuó entre 0.04 y 0.1 mm. lo cual es una consecuencia de la homogeneidad de la solución preparada antes de vaciar en las placas, así como el estado de la cuchilla con que se realizaron las películas.

Yamada y colaboradores encontraron que el solvente utilizado influyó en el grosor de las películas biodegradables elaboradas, al utilizar etanol y acetona (Yamada *et al.*, 1995).

Una de las pruebas que se le realizó a las películas fue capacidad de solubilidad, ya que como comentan Chen y Hwa, entre los parámetros que deben ser considerados para la

selección correcta de una película usada en una determinada aplicación, se encuentran propiedades mecánicas, permeabilidad, puntos de descomposición térmica y estabilidad en solventes (Chen and Hwa, 1996).

En las pruebas de solubilidad encontramos que en agua destilada las películas presentaron mayor facilidad de solubilización, siendo los rangos desde 31 hasta 78% de pérdida en peso en intervalos de tiempo de 45 minutos, a temperatura ambiente y sin agitación, lo anterior nos presenta unas películas muy factibles de ser fragmentadas y/o solubilizadas en ambientes acuáticos naturales, de tal forma, que puedan estar disponibles a degradar por los microorganismos presentes en dichos ecosistemas

De la misma forma, aunque en menor rango, (desde 5 hasta un 52% de pérdida en peso) los plásticos elaborados con pectina, cáscara de naranja y PVOH, presentaron buenos rangos de solubilización al ser introducidos en agua salada, lo anterior pudiendo atribuirse a la concentración saturada de sales y compuestos presentes, que minimizaron, la solubilización, en comparación con el agua destilada.

Las pruebas de solubilidad se realizaron sin agitación y a temperatura ambiente, con la finalidad de limitar los factores y observar el comportamiento que tendrían en ambientes acuáticos naturales en condiciones extremas pudiendo establecer que las membranas poseen características que les permitirán ser solubilizadas en los ambientes acuáticos naturales evitando contaminación de los mismos, debido a acumulación de residuos.

Los resultados obtenidos para solubilidad en agua salada, se asemejan a lo reportado por Pavlath y colaboradores al reportar una tendencia a la insolubilidad debido a la influencia de cationes de Ca, Cu y Zn en soluciones acuosas, en la solubilidad de membranas elaboradas a partir de pectina (Pavlath, 1998).

La influencia de la concentración de humedad presente en el suelo, es un factor determinante en la degradación de películas biodegradables, como pudo observarse en la prueba realizada en campo por Rutiaga, Q. al someter las películas elaboradas a base de cáscara de naranja, pectina y PVOH a suelo de jardín, de la Cd de San Nicolás de los Garza, N.L. el cual tenía saturación de humedad debido a las lluvias y en el que las películas no pudieron ser recuperadas al 3er. día de expuestas al sistema (Rutiaga, 2001). Por lo anterior las películas elaboradas en el presente estudio, deberán ser propuestas como una alternativa de acolchado en lugares donde la humedad relativa sea baja; ambientes áridos o semiáridos en los cuales se requiera de un sistema que permita optimizar la

humedad presente en el subsuelo, así como evitar la pérdida por evaporación, tal como lo reporta Haruto y colaboradores, que en el año de 1999, evaluaron plásticos biodegradables elaborados con almidón de maíz, obteniendo los mismos rendimientos en el cultivo de repollo, que al utilizar plástico sintético.

De igual forma, en 1991, Yang, S.R. y colaboradores, encontraron que el uso de plásticos biodegradables como sistema de acolchado en diversos cultivos hortícolas, no afecta el rendimiento de éstos, en comparación con el uso de plásticos sintéticos.

La biodegradación, como lo mencionan Maddever y Chapman puede ser evaluada midiendo los cambios en las propiedades físicas del producto estudiando los cambios químicos en las películas o midiendo la actividad biológica. La prueba en campo nos permite monitorear el comportamiento que los plásticos tendrán en ambientes naturales a los cuales, comúnmente, son arrojados los residuos sólidos. En la prueba de biodegradación realizada en suelo de jardín, se observó fragmentación de las películas a partir de los quince días y progresivamente a los 30, 45 y 60 días para todas las películas, no pudiendo ser recuperadas a los 90 días las cuales fueron sometidas a un ambiente de temperatura promedio de 25-35°C, un pH de 5.8 y humedad de suelo de 21%. dicho período es menor que el reportado por Imam y colaboradores, para películas de materiales semejantes (Imam et al., 2005)

Lo anterior nos indica que los plásticos elaborados no impactarán negativamente en la acumulación de desechos sólidos, ya que éstos pueden ser reincorporados por completo al subsuelo. En México, se consideran pocas y en algunos casos inadecuadas e insuficientes las instalaciones dedicadas al manejo y tratamiento de los residuos sólidos generados.

La biodegradación depende, de la compleja y balanceada biosociedad del suelo en el cual se esté realizando el estudio, bajo condiciones a las cuales dicho balance no se altere.

Los experimentos de biodegradación en suelo realizados en campo, le confieren condiciones ambientales reales a las muestras analizadas; sin embargo, existen factores, Dalev, que no pueden ser controlados tales como posibles daños por personas ó animales, cambios climáticos, etc, que evitan su reproducibilidad.

Las muestras de películas elaboradas en el presente estudio, a base de cáscara de naranja, pectina y PVOH, fueron sometidas a suelo de jardín natural presentando pérdida de su contorno desde los primeros 15 días de exposición, lo cual se asemeja a lo encontrado

por Dalev y colaboradores, en el 2000, en lo realizado en experimentos en suelo a nivel laboratorio con condiciones de humedad y temperatura controladas, además de esterilidad, comprobando la degradabilidad de films elaborados a base de gelatina, completándose la biodegradación en un lapso de 10 días para las muestras expuestas a suelo sin esterilizar, mientras que para las muestras introducidas en suelo esterilizado a 125°C por 6 horas, no se observaron cambios en la morfología de las películas.

Otros factores tales como la acción mecánica, el viento y la lluvia pueden deteriorar los polímeros. El nivel de degradación que sufra el polímero, dependerá del ambiente en el cual éste halla sido depositado, así como del tipo de polímero de que se trate (Wool, 2000). Al someter las diferentes películas a la prueba de respirometría, para monitorear su capacidad de biodegradabilidad, se pudo apreciar que la mpb-26 posee un rango de velocidad de degradación mayor que las restantes cuatro, lo anterior puede ser atribuido a la presencia de glicerol, el cual se ha reportado como un agente plastificante y que además es capaz de reblandecer el plástico y colocar de manera más disponible los polímeros y componentes en una formulación.

El efecto de los plastificantes, puede describirse como lo comentan Gilleland y colaboradores: un plastificante, se define como una substancia la cual cuando es añadida a otro material, incrementa la suavidad y flexibilidad de dicho material; se cree que los plastificantes incrementan la flexibilidad de los materiales poliméricos incrementando el volumen libre en el material. Distribuidas en el material y entre las cadenas del polímero, las moléculas del plastifiacnte interfieren con la capacidad del polímero para alinear sus cadenas y formar estructuras (Gilleland *et al.*, 2000; Yilmaz *et al.*, 1999). La velocidad ó tasa de degradación varía con los componentes de las formulaciones y en las condiciones del medio, como lo comentan Solaro y colaboradores, en relación al PVA, el alcohol polivinílico, el cual, se considera biodegradable aunque su biodegradación es lenta en suelo ó composta, mientras que en medio acuoso y con la presencia de poblaciones microbianas adaptadas es extremadamente más rápida (Solaro *et al.*, 1998).

La oxidación de polímeros naturales como la pectina y la celulosa (presente en la cáscara de naranja), puede llevarse a cabo por medio de organismos presentes en suelo como bacterias del género *Erwinia*, y de Actinomicetos y bacterias del género *Clostridium*, respectivamente (Brock, 1998).

Se cree que al añadir un polímero biodegradable a una formulación con polímeros sintéticos (ej. polietileno con almidón ó con poly hidroxy butiratovalerato), los microorganismos crean poros al consumir el biopolímero e incrementan el área superficial del plástico formulado, provocando que se den las reacciones a base de saturación por oxígeno, lo cual podría incrementar la oxidación de la cadena de PE así como incrementar su degradación biológica (Wool *et al.*, 2000).

El contenido de humedad en el suelo es un importante factor en la velocidad de degradación de los polímeros presentes; como lo indican diversos estudios de biodegradación en suelo, los cuales señalan que el alcohol polivinílico es considerado el único polímero de vinil, verdaderamente biodegradable, presentando una relativamente lenta biodegradación en suelo o composta, mientras que su mineralización es mucho más rápida en medios acuosos en presencia de poblaciones microbianas aclimatadas o estandarizadas (Solaro, 1998).

Por otra parte existen reportes en los que el porcentaje de humedad presente en películas elaboradas a partir de almidón, presentaron tanto un efecto como plastificante así como de antiplastificante, en las propiedades físico mecánicas de las mismas (Chang *et al.*, 2000).

El tamaño de la cadena polimérica individual, la cristalinidad, la naturaleza química y los puntos de ramificación son algunos de los factores que determinan la Biodegradabilidad de un polímero (Wool, 2000).

Dalev, y colaboradores en el año 2000, encontraron que, la velocidad de biodegradación en films elaborados a base de gelatina depende del tipo de agente entrecruzante, siendo los aldehídos los entrecruzantes que le confieren mas estabilidad, biodegradandose en un tiempo de 10 días, encontrando, además, que la velocidad de degradación, depende de la densidad del entrecruzante .

Según Gordon y colaboradores, aunque el almidón y el Poly- (α -hidroxybutirato-co- α -hidroxyvalerato) también denominado PHBV, son biodegradables, la velocidad a la cual ellos se degradan en una formulación plástica depende de muchos factores, incluyendo área superficial, temperatura, densidad y composición microbiana, percolación de enzimas,

infiltración de microorganismos, represión de actividades enzimáticas por la glucosa, etc. La manera en la cual éstos factores interactúan para producir perfiles de degradación particulares observados para los compuestos plásticos de almidón-PHBV, así como para muchos otros, debe ser estudiada con mayor profundidad para poder entenderla. Una manera de hacerlo es mediante las predicciones y revelaciones de un apropiado modelo matemático semiempírico, que nos permita obtener los perfiles de biodegradación específicos para cada tipo de formulación (Gordon *et al.*, 2000). También afirma que para poder predecir mediante un modelo matemático, el comportamiento de diversos plásticos biodegradables en ecosistemas naturales, es necesario elaborar un modelo para cada tipo de formulaciones, basado en un estudio específico con las variables específicas a monitorear en cada ambiente natural, así como establecer una cinética con los parámetros específicos de cada nuevo material en cada ambiente en estudio (Gordon *et al.*, 2000).

La disposición final de los residuos sólidos municipales, es la última etapa del sistema de aseo urbano de cualquier ciudad y está íntimamente relacionada con la preservación del ambiente, así como con la salud de la población, por lo que su control y tratamiento debe ser mediante un sistema adecuado que minimice los impactos negativos hacia los ecosistemas (INEGI,2000).

Las ventajas de utilizar un plástico biodegradable en la aplicación de sistemas de acolchado, consiste no únicamente en el impacto ambiental positivo al contar con materiales que pueden reincorporarse al ecosistema, sino también, los costos que implican la recolección y disposición final de los residuos plásticos sintéticos de los campos de cultivo, año con año, disminuiría considerablemente con el uso de películas biodegradables.

Por otra parte, la solubilidad presentada por los plásticos elaborados con cáscara de naranja, pectina y PVOH, nos indica que las películas deberán ser almacenadas bajo condiciones de humedad bajas, para su posterior uso, ya sea en ambientes externos como internos (empaques, películas para cubierta, etc).

Las propiedades físico mecánicas determinadas a las diferentes formulaciones elaboradas en el presente estudio, como lo son elongación, resistencia a la tensión y grosor, son útiles para conocer el nivel de desempeño que los plásticos pudiesen tener en una aplicación determinada. La resistencia a la tensión es la característica más común utilizada para expresar la fuerza y ductilidad de los plásticos y metales (Han and Floros, 1997); y

dependiendo de las características que presenten los plásticos elaborados serán las posibles aplicaciones, ya sea en el área comercial, industrial, agrícola, etc.

La elongación que presentaron las diversas formulaciones fluctuó entre el 4.2 y el 18.9%; correspondiendo los valores más altos a la muestra mpb-26 siendo estadísticamente diferente que el resto de las formulaciones, mientras que las restantes cuatro no se encontró diferencia significativa entre ellas, a pesar de que los valores fluctuaron desde 4.2 hasta 9.2% .

La elongación, es una propiedad que se ve directamente influenciada por el contenido de glicerol, en el caso de la formulación mpb-26, con contenido de 18 % de glicerol como plastificante, observamos el mismo efecto que el reportado por Otey en el año de 1974, al realizar pruebas con películas biodegradables elaboradas a base de almidón y PVOH , obteniendo los valores más altos para aquellas formulaciones con un contenido de 19 y 22% del plastificante.

El % de elongación no varió con el tiempo de almacenamiento para las formulaciones mpb-17, 21 y mpb-23, pero, sin embargo se presentó un aumento en la elongación con el tiempo, con las formulación mpb-12, para el período de 3 meses. Lo anterior coincide con los resultados obtenidos por Butler, y colaboradores, cuando sometió a prueba de almacenamiento películas elaboradas a base de quitosan y glicerol, obteniendo resultados constantes en los valores de elongación, para las formulaciones con concentraciones de 0.25g de glicerol, en un tiempo de 2, 8 y 12 semanas; y, contrario a lo esperado, obteniendo los valores de elongación más bajos para las formulaciones con una concentración mayor de glicerol (0.5g).

La formulación mpb-26 se mantuvo constante a los tres meses y disminuyó a los 6 meses.

En la determinación de elongación intervienen diversos factores externos a la composición química de los mismos, tales como el grosor de la película, el manejo de la muestra, el lote de producción, la temperatura y la humedad relativa al momento de la medición, así como el almacenaje, acondicionamiento y traslado de la misma. Al mismo tiempo, tenemos que el sistema de agitación es un factor que influye en las propiedades de las películas a obtener, como lo indica Cunningham y col. en el año 2000, quien evaluó diferentes velocidades de agitación en la preparación de plásticos ó membranas elaboradas a partir de aislados de proteínas de soya y glicerol, encontrando que a mayor agitación, se

obtenía una elongación mayor, aumentando los valores desde un 96% hasta un 245%, utilizando mezclado manual con un mortero y una agitación intensa a 42 rpm en un Brabender Plastic Corder PL 2000 con una cabeza de mezclado tipo rodillo, respectivamente.

Para mejorar las propiedades mecánicas de las películas biodegradables, Gontard y colaboradores utilizaron lípidos para preparar multicapas y disminuir la permeabilidad al vapor de agua, encontrando valores menores a los presentados por los del polietileno de baja densidad (Gontard *et al.*, 1995).

En el proceso de elaboración y evaluación de las películas biodegradables deben tomarse en cuenta los factores que afectan los valores obtenidos, ya que de ellos dependen las características de desempeño, aunque para comprender el comportamiento de las formulaciones es necesario estudiar más a fondo el tipo de interacciones químicas que repercuten en las propiedades físico mecánicas.

Algunas de las técnicas analíticas de utilidad en el estudio de la estructura química y propiedades de mezclas de polímeros, son las determinaciones de birrefringencia y cristalinidad, las cuales fueron empleadas para conocer la estructura de las fibras de alcohol polivinílico por Huang y Wang en el año 2000; mientras que para el estudio de las interacciones moleculares entre los componentes de películas elaboradas a base de celulosa y quitosan se emplearon las técnicas de difracción de rayos X y análisis de Raman. (Huang and Wang, 2000; Hasegawa *et al.*, 1992).

En el presente estudio, se compararon las propiedades fisicomecánicas de las formulaciones elaboradas, después de un período de 3 y 6 meses de almacenamiento, lo cual es importante monitorear, ya que el desempeño de una película depende de sus propiedades, así mismo, el diseñar una formulación de plástico biodegradable con un tiempo de vida predeterminado, es esencial para muchas aplicaciones prácticas, ya sea en acolchado para la agricultura, así como materiales compostables y utensilios desechables.

El tiempo de vida de las partículas de almidón, en condiciones aeróbicas puede ser horas, pero cuando está integrado en una matriz de polietileno su tiempo de vida incrementa de días a años, dependiendo de la fracción de almidón y de la conexión entre las partículas (Wool, 2000).

En los resultados de resistencia a la tensión, se obtuvieron valores que fluctúan en un rango desde 629 hasta 1896 psi, encontrando diferencia significativa en la MPB-17, siendo ésta la que presentó el valor más grande, cuyo contenido de glicerol es menor que las restantes .

La resistencia a la tensión, al igual que otras propiedades fisicomécanicas se encuentran influenciadas por la cantidad de glicerol en la mezcla, como lo reporta Butler y colaboradores, al realizar estudios con membranas biodegradables elaboradas a base de quitosan y glicerol, encontrando los valores mayores en aquellas cuya concentración del plastificante era menor, es decir, a una concentración de 0.25 g de glicerol, se obtuvieron valores de resistencia a la tensión de 19-36 MPa y a una concentración de 0.5g valores de 15 – 22 MPa (Butler *et al.*, 1996; Stuchell and Krochta, 1994).

En el caso de las formulaciones en estudio, se encontró que no presentaron diferencia significativa los resultados de resistencia a la tensión obtenidos después de 12 y 25 semanas de almacenamiento, con respecto a la 1er semana .

De igual manera que para la elongación, algunas de las formulaciones tales como la mpb-12 incrementaron su valor, de resistencia a la tensión, después de 12 semanas de almacenamiento. Lo anterior coincide con los resultados encontrados por Butler y colaboradores, al someter películas biodegradables elaboradas a base de quitosan y glicerol a una prueba de almacenaje, reportando un aumento en la resistencia a la tensión, y no disminución, como se esperaba.

Diversos reportes señalan que algunos de los factores que afectan las propiedades de un plástico biodegradable son su composición y estructura química, el tipo de elaboración y las diversas condiciones a las cuales se procesa (Temperatura, presión, tiempo de curado, etc). Existen métodos como el de extrusión y moldeo por compresión, que requieren equipos con elevada presión y temperatura controladas, cuando la metodología es manual, por ejemplo mediante la técnica de casting a nivel laboratorio, existen condiciones de elaboración como la agitación, el vaciado y el desprendimiento o recuperación de las películas, en las cuales se dificulta el control de las mismas y por lo tanto pueden ser

consideradas como factores responsables en la variación en los valores de las propiedades fisicomécanicas encontradas para las formulaciones en estudio.

Virtualmente, todas las propiedades de los plásticos son afectadas por un incremento en la temperatura, pero en diferentes formas y para diferentes grados. Por lo tanto, se requiere de un enfoque diferente en cada caso, desde el punto de vista del comportamiento de los plásticos y de la aplicación que se le desee dar al material seleccionado (Raj *et al.*, 1990).

El uso intensivo e indiscriminado de los recursos naturales está implicando su agotamiento y la puesta en riesgo de su reproducción, sea que se trate de los recursos renovables o de los no renovables. Es preciso entonces adoptar estrategias de desarrollo que armonicen la expansión productiva con la base de recursos que la hace posible, incorporando la variable ambiental como parte integral de las formas y sistemas de relaciones de la sociedad con sus entorno biofísico. Una de éstas estrategias, puede traducirse en aplicación de los plásticos cuyas formulaciones contengan propiedades parciales o totales de biodegradación.

Las propiedades de elongación y resistencia a la tensión, que presentaron las películas elaboradas a partir de cáscara de naranja, pectina y PVOH, se consideran buenas y comparables a las de otras membranas biodegradables elaboradas con polímeros naturales, aunque fueron menores que las que presenta un plástico sintético como el polietileno de baja densidad ó el celofán. Existen reportes en los cuales se añade algún polímero sintético a la mezcla, cuando el plástico de una formulación 100% biodegradable no puede cumplir con el uso deseado, con la finalidad de incrementar y mejorar las propiedades fisicomécanicas, lo cual es una forma muy conveniente de encontrar un plástico que cumpla con las especificaciones requeridas para algún uso específico y de la misma forma contribuir con un porcentaje de su composición como biodegradable para reducir considerablemente el impacto ecológico, gastos de recolección y de disposición final.

El espectro de IR obtenido tanto para la cáscara de naranja, como para la pectina, (Fig. 7) es semejante con el reportado por Chatjigakis y colaboradores, en el cual reportan el espectro de IR correspondiente a pared celular de duraznos tipo *Redhaven*, en el cual se reportan dos picos presentes entre la región de 3500cm⁻¹ y 1800cm⁻¹, correspondientes uno de ellos (alrededor de 3455 cm⁻¹) a la absorción debido al encogimiento de los grupos hidroxilo, y el pico presente en la región de 2920 cm⁻¹, correspondiente al encogimiento

del enlace C-H de los grupos metil. Lo anterior es debido a que la naturaleza del material utilizado para la preparación de las películas (cáscara de naranja y pectina) y el material analizado por los investigadores en 1998, es semejante (Chatjigakis *et al.*, 1998; Kang H *et al.*, 2002).

En los espectros de las películas, así como en el de la pectina y la cáscara de naranja, podemos apreciar una tercer región ubicada entre 1800 y 1500 cm^{-1} , región carboxílica, como lo reportan Chatjigakis y colaboradores, es una región de especial interés en el estudio de las pectinas, debido a que nos indica el grado de esterificación de éstas (Chatjigakis *et al.*, 1998).

En los termogramas de las películas (Fig. 10 y 11), se observa un “escalón” a los 175°C , aproximadamente, lo cual estaría indicando una posible transición vítrea de algún componente. Los termogramas obtenidos en el presente estudio podrán ser utilizados como los característicos de películas elaboradas con cáscara de naranja, pectina y alcohol polivinílico para estudios posteriores. Para poseer observar las transiciones vítreas en estudios posteriores, será necesario controlar diversos factores para eliminar las fuentes de ruido, tales como la cantidad exacta de material, el tipo de muestra y su homogeneidad, el tipo de charola que se utiliza, limpieza del horno, flujo de gas, entre otras.

Con base en lo reportado por otros investigadores, se requiere de optimizar el desempeño presentado por las películas elaboradas a base de polímeros naturales tales como los elaborados en el presente estudio, y, en tanto las investigaciones de los biodegradables sean completadas, el desafío para los diseñadores será entender la fuerza de estos polímeros y ganar conocimiento de sus propiedades mecánicas. Estos conocimientos permitirán que los productos biodegradables sean usados en un amplio rango de aplicaciones (Trimble, 1993).

Una alternativa para mejorar las propiedades mecánicas de las películas es incorporar materiales sintéticos, los cuales pueden conferir las propiedades necesarias para la aplicación de las películas en un ambiente determinado (Suvorova *et al.*, 1999).

Una de las opciones es incorporar además agentes fotoactivadores, para que los materiales además de poseer propiedades de biodegradables, se puedan fotodegradar, en el

caso de que se le incorporaren polímeros sintéticos fotodegradables tales como el polietileno de baja densidad (Wang *et al.*, 2004).

9. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se pudo demostrar que es posible utilizar materiales como la cáscara de naranja, residuo de la industria de extracción del jugo de naranja, en la elaboración de formulaciones para la producción de plásticos biodegradables, mediante la técnica de casting (colada).

Es posible utilizar la cáscara de naranja *per se* sin ningún tratamiento químico previo, en la elaboración de formulaciones compuestas de diversos polímeros.

La cáscara de naranja puede ser utilizada como aditivo en la preparación de formulaciones de diversos polímeros, colaborando tanto como material de relleno así como matriz biodegradable, dependiendo de la concentración a la cual pueda ser utilizada. En nuestro caso, podemos decir que cumplió con ambas funciones, ya que se encontraba en una concentración mayor a la de los polímeros restantes.

Las condiciones a las cuales es posible obtener membranas a base de cáscara de naranja, pectina y alcohol polivinílico, mediante la técnica de casting, son a una temperatura de 40°C, un tiempo de curado de 3 horas y mediante el vertido en placas de vidrio.

Las técnicas de respirometría y al análisis de las películas mediante la espectroscopia de infrarrojo son dos herramientas útiles en la determinación de la

capacidad de biodegradación de una formulación compuesta de polímeros, después de haber sido expuestos a ecosistemas tanto naturales como controlados (a nivel laboratorio) y pueden utilizarse para su cuantificación.

Se recomienda realizar mayores investigaciones en el área de solubilización, ya que, su propiedad hidrofílica, es una de los grandes retos en el desarrollo de los plásticos biodegradables eficientes y competitivos.

Las formulaciones elaboradas a base de cáscara de naranja, pectina y PVOH, poseen buenas propiedades fisicomécanicas, que, aunque menores que las de los plásticos sintéticos, lo proponen como una alternativa de uso en el campo, ya que, se demostró que son biodegradables y que en campo, desaparecen en lapso no mayor a 90 días.

Deberá buscarse un óptimo desempeño de las formulaciones elaboradas a base de cáscara de naranja, pectina y PVOH tratando de incrementar sus propiedades fisicomécanicas, ya sea mediante la incorporación de otros polímeros biodegradables, así como mediante la experimentación con otros procesos de elaboración.

Al igual que en estudios realizados para otros polímeros naturales, se requiere de una mayor inversión de investigación en la estructura química de las formulaciones elaboradas, con la finalidad de comprender y poder mejorar el desempeño de éstas.

Tanto a nivel investigación científico como comercial, no se han encontrado reportes de trabajos realizados con cáscara de naranja como aplicación en la producción de formulaciones compuestas de polímeros, por lo cual con el presente trabajo se sienta el antecedente de poder aplicar diversos tipos de residuos sólidos en la producción de plásticos biodegradables.

Se recomienda realizar estudios con otro tipo de residuos tales como la cáscara de otros cítricos, bagazo de caña y otros que posean niveles de celulosa o pectina, considerables.

Para un óptimo desempeño y comercialización de los plásticos biodegradables, es necesario encontrar formulaciones con características físico mecánicas adecuadas al uso requerido y que, además posean un carácter de biodegradabilidad que los hagan ser amigables con el medio ambiente, sin embargo, en base a los antecedentes estudiados, es sabido que el reto puede ser alcanzado sólo parcialmente, y que en lo que se encuentran nuevas formulaciones que cumplan tanto con los requerimientos de desempeño, comercialización y factibilidad, debemos revalorar la aplicación, uso y disposición final de los plásticos sintéticos, que hasta el momento, satisfacen ampliamente las necesidades de la vida moderna y cuyo origen son recursos **no renovables**.

10. LITERATURA CITADA

1. Ahvenainen R, Hurme E. 1997. Active and smart packaging for meeting consumer demands for quality and safety. *Food Additives and Contaminants*. 14:753-763.
2. Albertsson A, Chiellini E, Feijen J, Scott G, Vert M. 1998. Biodegradable composite films based on gelatin. *Makromolekulare Chemie (Die.) Macromolecular symposia 1999*. 144: 351-364.
3. American Plastics Council. 1994. Una actualización del progreso de la Tecnología Avanzada de Reciclo para Plásticos. Knigh Owl Computer Technical Service. Pasadena, Texas. 9-12.
4. Andrady AL. 1990. Weatering of polyethylene (LDPE) and enhanced photodegradable polyethylene in the marine environment. *Journal of Aplied Polymer Science* 39: 363-370.
5. Arévalo NK. 1997. *Elaboración de plásticos biodegradables elaborados a base de quitina y quitosan*. Tesis de Doctorado en Ciencias con especialidad en Biotecnología. Universidad Autónoma de Nuevo León.
6. Arvanitoyannis I, Biliaderis CG. 1999. Physical properties of polyol-plasticized edible blends made of methyl cellulose and soluble starch. *Carbohydrate Polymers*. 38: 47-58.
7. Arvanitoyannis IS, Nakayama A, Aiba S. 1998. Chitosan and gelatin edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties. *Carbohydrate Polymers*. 37:371-382.
8. Bayer FL. 1997. The threshold of regulation and its application to indirect food activitie contaminants in recycled plastics. *Food Additives and Contamination*. 14: 661-670.

9. Brock, T. D. 1998. *Biología de los Microorganismos*. 8a. edición. Prentice Hall.
10. Brody AL. 2005. Packaging Edible packaging. *Food Technology*. 59:65-66.
11. Butler B, Vergano P, Testin R, Bunn J, Wiles J. 1996. Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *Journal of Food Science* 59: 953-955.
12. Caner C, Vergano PJ, Wiles JL. 1998. Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer and storage. *Journal of Food Science* 6:1049-1053.
13. Cargill DP. 1998. Biodegradability. *Packaging World*. 2: 2.
14. Carlotti S, Giani-Beaune O, Schué F. 2001. Characterization and mechanical properties of water-soluble poly (vinyl alcohol) grafted with lactic acid and glycolic acid. *Journal of Applied Polymer Science* 80: 142-147.
15. Cervera Q, Mejía S. 1993. Integrated utilization of orange peel. *Bioresource Technology*. 1: 61-63.
16. Conde, OM. 1989. Reciclado de plásticos, mercado actual, tecnología y oportunidades de negocio. *Plastinoticias*. Instituto Mexicano del Plástico Industrial. México, D.F. 26-37.
17. Cunningham P, Ogale A, Dawson P, Acton J. 2000. Tensile Properties of Soy Protein Isolate Films Produced by a Thermal Compaction Technique. *Journal of Food Science* 4: 668-671.

18. Chang YP, Cheah PB, Seow CC. 2000. Plasticizing-antiplasticizing effects of water on physical properties of tapioca starch films in the glassy state. *Journal of Food Science* 65: 445 - 451.
19. Chatjigakis AK, Pappas AC, Proxenia N, Kalantzi O, Rodis P, Polissiou M. 1998. FT-IR spectroscopic determination of the degree of esterification of cell wall pectins from stored peaches and correlation to textural changes. *Carbohydrates Polymers* 37: 395-408.
20. Chauvelon G, Renard CM, Saulnier L, Buleón A, Thibault, Benhaddou R, Granet R, Krausz. 1998. Preliminary study of formation of films from cellulose-enriched agricultural by-products. *Journal of Applied Polymer Science*.
21. Chen RH and Hwa HD. 1996. Effect of molecular weight of chitosan with the same degree of deacetylation on the thermal, mechanical and permeability properties of the prepared membrane. *Carbohydrates Polymers* 29:353-358.
22. Choi WS, Han JH. 2001. Physical and mechanical properties of pea-protein-based edible films. *Journal of Food Science*. 66: 319-322
23. Dalev P, Patil R, Mark J, Vassileva E, Fakirov S. 2000 Biodegradation of Chemically Modified Gelatin Films In Soil. *Journal of Applied Polymer Science* 78: 1341-1347.
24. Dennenberg R, Bothast R, Abbot T. 1978. A new biodegradable plastic made from starch graft poly (methyl acrylate) copolymer. *Journal of Applied Polymer Science* 22: 459-465.
25. Donaghy J, McKay A. 1994. The use of *Kluyveromyces fragilis* for the extraction of orange peel pectins. *Journal of Applied Bacteriology* 5: 506-510.

26. Driver, W. E. 1991 *Química y Tecnología de los Plásticos*. 3^a. ed. México, D.F. ed CECSA.
27. El Nawawi SA, Heikal YA. 1996. Production of pectin pomace and recovery of leach liquids from orange peel. *Journal of Food Engineering* 3:341-347.
28. Fairley P, Monahan FJ, German JB, Krochta JM. 1996. Mechanical properties and water vapor permeability of edible films from whey protein isolate and sodium dodecyl sulfato. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 44:438-443.
29. García JM, Medina RJ, Olías JM. 1998. Quality of strawberries automatically acked in different plastic flms. *Journal of Food Science*. 63:1037-1041.
30. Gontard N, Marchesseau S, Cuq J, Guilbert S. 1995. Water vapor permeability of edible bilayer films of wheat gluten and lipids. *International Journal of Food Science and technology*. 30:49-56.
31. Gordon S, Imam S, Sharren R, Govind N, Greene R. 2000 A semiempirical model for predicting biodegradation profiles of individual polymers in starch-poly (β -hidroxibutyrate-co- β -hidroxivalerate) bioplastic. *Journal of Polymers Science*. 76:1767-1776.
32. Gilleland GM, Turner JL, Patton A, Harrison MD. 2000. *Highly flexible starch-based films*. United States Patent 6 528 088. June 1, 2000. A.E. Staley Manufacturing Co. (Decatur, IL).
33. Han Ch Er Y and Haichuan H. 1997. Development and application of non-starch based light-controllable and biodegradable mulching film. *Beijing Suliao Yanjiuso* 2:7-14.

34. Han JH. 2000. Antimicrobial food packaging. *Food Technology*. 54:56-63
35. Han JH, Floros JD. 1997. Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity.
36. Hasegawa M, Isogai A, Onabe F, Usuda M, Atalla RH. 1992. Characterization of cellulose-chitosan blend films. *Journal of Applied Polymer Science*. 45:1873-1879.
37. Ho K, Pometto A, Hinz P. 1999. Effects of Temperature and Relative Humidity on Polylactic Acid Plastic Degradation. *Journal of Environmental Polymer Degradation* 2: 360-371.
38. Holownia KI, Chinnan MS, Erickson MC, Mallikarjunan P. 2000. Quality evaluation of edible film-coated chicken strips and frying oils. *Journal of Food Science* 6:1087-1090.
39. Hotchkiss JH. 1997. Food-packaging interactions influencing quality and safety. *Food additives and contamination*. 14: 601-607.
40. Huang L, Wang S, 2000. Effects of Heat Treatment on Tensile Properties of High-Strength Poly (vinyl alcohol) Fibers. *Journal of Applied Polymer Science* 78: 237-242.
41. Imam SH, Cinelli P, Gordon SH, Chiellini E. 2005. Characterization of biodegradable composite films prepared from blends of poly(vinyl alcohol), cornstarch, and lignocellulosic fiber. *Journal of Polymers and the Environment*
42. Imam S, Sharren R, Govind N, Greene R. 1996. Starch biodegradation (in starch-plastic blends). *Polymers Materials Encyclopedia*. 10: 7892-7901.
43. Industry news . 1998. *Bio Cycle* 11:287.

44. INEGI, 1991. *VII Censo Agrícola-Ganadero, México*. 219-223.
45. INEGI , 1995. *Estadísticas del Medio Ambiente, México*. 47-195.
46. INEGI, 1997. *Estadísticas del Medio Ambiente, México*. 7-263.
47. INEGI, 2000. *Estadísticas del Medio Ambiente, México 1999*. Disponible en el sitio de red:
- a. <http://www.inegi.gob.mx/difusion/espanol/acercamexico/acermex.html>
[Revisado el 4 de Marzo de 2002].
48. Kang H, Jeon GJ, Lee M, Yang J. 2002. Effectiveness test of alginate-derived polymeric surfactants. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 77:205-210.
49. Kar F, Arslan N. 1999. Characterization of orange peel pectin and effect of sugars, L-ascorbic acid, ammonium persulfate, salts on viscosity of orange peel pectin solutions. *Carbohydrate Polymers* 40:285-291.
50. Kar F, Arslan N. 1999. Effect of temperature and concentration on viscosity of orange peel pectin solutions and intrinsic viscosity-molecular weight relationship. *Carbohydrate Polymers* 40:277-284.
51. Kenshi M, Noritaka K, Suzuki H, Miyashita Y, Nishio Y. 1999. Thermal and viscoelastic properties of alginate/poly(vinyl alcohol) blends cross-linked with calcium tetraborate. *Carbohydrate Polymers* 39: 139-144.
52. Koenig M, Huang S. 1992. Biodegradable polymer/starch blends, composites, and coatings. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 67: 290-291.
53. Kweon H, Chul H, Chul U, Park Y. 2001. Physical properties of silk fibroin/chitosan blends films. *Journal of Applied Polymer Sci.* 80: 928-934.

54. Lawton JW. 1996. Effect of starch type on the properties of starch containing films
Carbohydrate polymers 29:203-208.
55. Lee B, Pometto A, Fratzke A, Bailey TB. 1991. Biodegradation of degradable
plastic polyethylene by phanerochaete and streptomyces species Applied and
Environmental Microbiology. 3: 678-685.
56. Levit M, Farrel R, Gross R, McCarthy, S. 1996. Composites based on poly (lactic
acid) and cellulosic fibrous materials: mechanical properties and biodegradability.
ANTEC '96 1387-1391.
57. Lourdin D, Valle GD, Colonna. 1995. Influence of amylose content on starch films
and foams. Carbohydrate Polymers. 27:261-270.
58. Lupein JR. 1997. Food packaging, international standards related to food safety and
quality, and trade. Food Additives and Contamination. 1997 6-7: 519-527
59. Lijita M, Nakamura K, Hhatakeyama T, Hatakemaya H. 2000. Phase transition of
pectin with sorbed water. Carbohydrate Polymers 41: 101-106.
60. Maddever W, Chapman G. 1989. Modified starch based biodegradable plastics.
ANTEC '89. 1351.
61. Mahmood A, Greenman A, Scragg J. 1998 Orange and potato peel extracts: analysis
and use as Bacillus substrates for the production of extracellular enzymes in
continuous culture Enzyme & Microbial Technology. 2:130-137.
62. Makoto H, Akira I, Fumihiko O, Makoto U, Rajai HA. 1992. Characterization of
cellulose-chitosan blend films. Journal of Applied Polymers Science 45:1873-1879.

63. Marquie C, Aymard Ch, Cuq JL, Guilbert S. 1995. Biodegradable packaging made from cottonseed flour: formation and improvement by chemical treatments with gossypol, formaldehyde, and glutaraldehyde. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 43:2762-2767.
64. McCarthy S, Gada M, Smith G, Tolland V, Press B, Eberiel D, Bruell C, Gross R. 1992. The Accelerated Biodegradability of Plastic Materials in Simulated Compost and Landfill Environments. ANTEC '92 816-817.
65. Miltz J, Ram A Nir M. 1997. Prospect for application of post-consumer used plastics in food packaging. *Food Additives and Contamination*. 6: 649-659.
66. Mizuguchi Y, Osawa J, Hara K. 1997. Weather-resistant paper mulching sheets showing good strength and slow biodegradation. PATENT . 1997/08/12. Japan.
67. Morton, Jones. 1993. Procesamiento de plásticos. Inyección, Moldeo, hule, PVC. 1ª. Ed. México, D.F. LIMUSA. pp.18-300.
68. Nagata M, Tadeo BD, Ishino F, Mitarai M, Gejima Y, Hiyoshi K. 1998. Biodegradable film mulching cultivation system for early season culture rice. Thermal Image Analyses of Mulch Films Using Thermography. *Bulletin of the Faculty of Agriculture, Miyazaki University*. Japan. 12:143-151.
69. No HK, Lee KS, Meyers SP. 2000. Correlation between physicochemical characteristics and binding capacities of chitosan products. *Journal of Food Science*. 65: 1134-1137.
70. Otey F, Mark A, Mehitretter Ch, Russell Ch. 1974. Starch-Based Film for Degradable Agricultural Mulch. *Ind. Eng. Chem. Product Research Development*. 13: 90-93.

71. Ouattara B, Simard RE, Piette G, Bégin A, Holley RA. 2000. Diffusion of acetic and propionic acids from chitosan-based antimicrobial packaging films. *Food Chemistry and Toxicology*. 65: 768-773.
72. Pavlath A, Voisin A, Robertson G. 1998. Pectin-based biodegradable water insoluble films. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 1: 692.
73. Pérez – Gago MB, Nadaud P, Krochta JM. 1999. Water vapor permeability, solubility, and tensile properties of heat-denatured versus native whey rotein films. *Journal of Food Science*. 64: 1034-1037.
74. Poder Ejecutivo Federal. 1996. *Programa de Medio Ambiente 1995-2000*. SEMARNAP. México, D.F. 46-47.
75. Polaczek E, Starzyk F, Tomasik P. 1999. Starch-alcohol complexes. *Carbohydrate Polymers*. 39:37-42.
76. Raj R, Kokta B, Daneault C. 1990. A Comparative study on the effect of aging on mechanical properties of LLDPE-Glass fiber, mica, and wood fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science* 40: 645-655.
77. Ramsay BA, Langlade V, Carreau PJ, Ramsay J. 1993. Biodegradability and mechanical properties of poly-(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate)- Starch Blends. *Applied and Enviromental Microbiology* 59:1242-1246.
78. Rayas L, Hernández R, Perry K. 1997. Development and characterization of biodegradable/edible wheat protein films. *Journal of Food Science* 62:160-163.
79. Rigle D. 1995. Degradable additives for plastic compost bags. *BioCycle* 3:77-79.

80. Roy S, Weller CL, Gennadios A, Zeece MG, Testin RF. 1999. Physical and molecular properties of wheat gluten films cast from heated film-forming solutions. *Journal of Food Science* 64 : 57-60
81. Rutiaga, QM. 2001. Evaluación de la biodegradabilidad de membranas biodegradables a base de pectina y quitosan. *Memorias del VI Congreso de Química. Veracruz, Méx.*
82. Schmidt-Hansen, P. 1997. Transient packaging. *Materials World*. 5: 265-267.
83. Selke S, Yam K, Nieman K. 1989. Effects of Aditives on Mechanical Properties of Wood Fiber/High Density Polyethylene Composites. *ANTEC '89*. 1813-1815.
84. Shin P, Kim J, 1997. Biodegradability of degradable plastics exposed to anaerobic digested sludge and simulated landfill conditions. *Journal of Environmental Polymer Degradation*. 1: 33-39.
85. Solaro R, Corti A, Chiellini E. 1998. Anew respirometric test simulating soil burial conditions for the evaluation of polymer biodegradation. *Journal of Environmental Polymer Degradation*. 6:203-208.
86. Sothornvit R, Krochta J. 2000. water vapor permeability and solubility of films hydrolyzed whey protein. *Journal of Food Science*. 4: 700-703.
87. Stein TM, Gordon S, Greene RV. 1999. Aminoacid as plasticizers II. Use of quantitative structural property relationships to predict the behavior of monoammonium monocarboxylate plasticizers in starch glycerol blends. *Carbohydrate Polymers* 39:7-16.
88. Stuchell YM, Krochta JM. 1994. Enzymatic treatment and thermal effects on edible soy protein films. *Journal of Food Science* 59:1332-1336.

89. Suvorova AI, Tjukova IS, Trufanova EI. 1999. Thermodynamic and diffusion properties of biodegradable systems based on starch and cellulose derivatives. *Journal of Environmental Polymer Degradation*. 7:35-40.
90. Tadeo B, Nagata M, Mitarai M, Ishino F, Miyoshi K. 2000. Study on mechanization of mulching cultivation using biodegradable film for early season culture rice part 1. Utilization of biodegradable film for keeping the environment clean. *Journal of the Japanese Society of Agricultural Machinery* 2: 144 -153.
91. Tamura H, Nakano H, Saito H, Yamada Y, Hocino Y, Sato H. 2001. Evaluation of the biodegradable plastic films for mulching in Hokkaido. *Research Bulletin of the University Farm, Hokkaido University*, 2001. 32: 55-60
92. Trimble M.G. 1993. Time – U.V. Exposure effects on mechanical properties of biodegradable polymers. *ANTEC '93*. 976-977.
93. Velásquez, R. 1996. *Materiales Poliméricos, con potencial biodegradable, basados en proteínas vegetales: desarrollo del proceso de síntesis química del material*. Tesis de Maestría en Ciencias con especialidad en Sistemas de Manufactura. Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey. 13-88.
94. Wang Y, Yang K, Wang X, Zhou Q, Zheng Ch, Chen Z. 2004. Agricultural application and environmental degradation of photo-biodegradable polyethylene mulching films. *Journal of Polymers and the Environment* 12:7-10.
95. Westhoff R, Kwolek, W. & Otey, F. 1979. Starch-polyvinyl alcohol films-effect of various plasticizers. *Starch/Starke* 5: 163-165.

96. Wiles J, Vergano P, Barron F, Bunn J, Testin R. 2000. Water Vapor Transmission Rates and Sorption Behavior of Chitosan Films. *Journal of Food Science*. 7:976-978
97. Wool R, Raghavan D, Wagner G, Billieux S. 2000. Biodegradation dynamics of polymer-starch composites. *Journal of Applied Polymer Science* 7: 1643-1657.
98. Wu Y, Rhim JW, Weller CL, Hamouz F, Cuppett S, Schnepf M. 2000. Moisture loss and lipid oxidation for precooked beef patties stored in edible coatings and films. *Journal of Food Science*. 2:300-304.
99. Yamada K, Takahashi H, Noguchi A. 1995. Improved water resistance in edible zein films and composites for biodegradable food packaging. *International Journal of Food Science and Technology*. 30:599-608.
100. Yang S W, Chiellini A, Feijen J, Scott G, Vert M. 1998. Degradable plastics films for Agricultural applications in Taiwan. *5th international scientific workshop on biodegradable plastics and polymers: degradability, renewability and recycling – key functions for future materials*. Stockholm, 9-13 June 1998.
101. Yilmaz G, Jongboom RO, van Soest JJ, Feil H. 1999. Effect of glycerol on the morphology of starch-sunflower oil composites. *Carbohydrate Polymers* 38: 33-39.
102. Yoshida Y, Obuchi S, Kitahara Y, Watanabe T, Aihara H, Nakata T, Suzuki K, Ajioka M. 1999. Polylactic acid compositions and films thereof. *PCT Int. Appl.* 28-29
103. Yue C, Kumar R, Gross R, McCarthy S. 1996. Miscibility and biodegradability of poly (lactic acid)/ poly (ethylene oxide) and poly (lactic acid) / poly (ethylene glycol) blends. *ANTEC '96* . 1611-1613.

104. Yuryev V, Nemirovskaya IE, Maslova, TD. 1995. Phase state of starch gels at different water contents. *Carbohydrate Polymers* 26: 43-46.