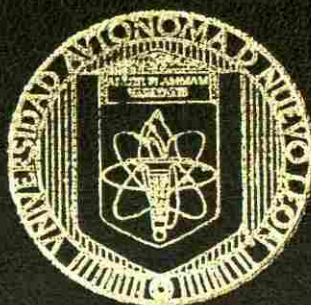


**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**



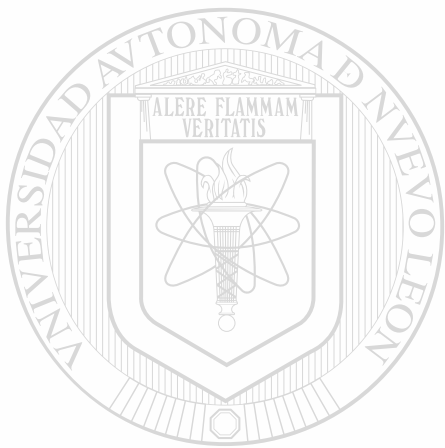
**ELABORACION DE PELICULAS PLASTICAS  
FLEXIBLES A PARTIR DE POLIMEROS NATURALES  
COMO UNA ALTERNATIVA DE EMPAQUE Y LA  
EVALUACION DE SUS PROPIEDADES**

**TESIS**

**QUE PRESENTA LA  
I.B. OLGA MIRIAM RUTLAGA QUIÑONES**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD  
EN BIOTECNOLOGIA**

**MONTERREY, N. L., MEXICO      NOVIEMBRE, 2002**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ELABORACION DE PELICULAS PLASTICAS  
FLEXIBLES A PARTIR DE POLIMEROS NATURALES  
COMO UNA ALTERNATIVA DE EMPAQUE Y LA  
EVALUACION DE SUS PROPIEDADES

O. M. R. Q.

TD  
HD9662  
.C662  
R8  
2002  
c.1

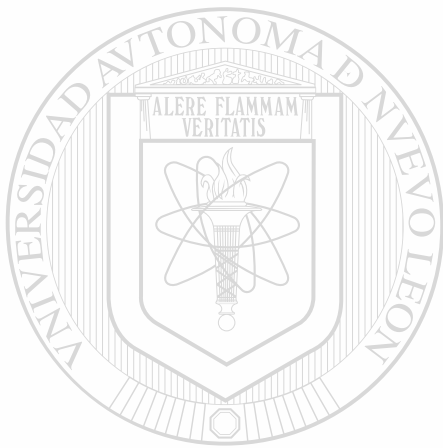
2002

ANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®



# UANL

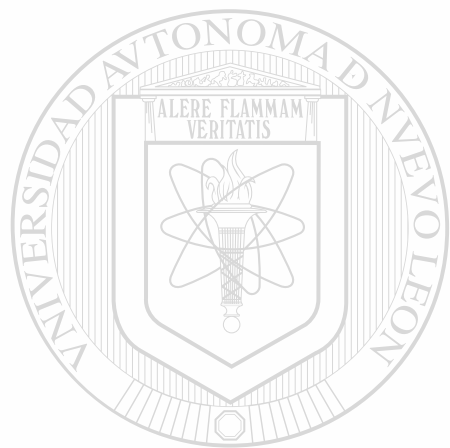
---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

TD  
H09622  
.C662  
R8  
2002



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**



**ELABORACIÓN DE PELÍCULAS PLÁSTICAS FLEXIBLES A PARTIR DE  
POLÍMEROS NATURALES COMO UNA ALTERNATIVA DE EMPAQUE Y LA  
EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES.**

TESIS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

QUE PRESENTA LA

DIRECCIÓN **I.B. OLGA MIRIAM RUTIAGA QUIÑONES**

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN  
BIOTECNOLOGÍA**

MONTERREY, N.L. MÉXICO

NOVIEMBRE, 2002.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**ELABORACIÓN DE PELÍCULAS PLÁSTICAS FLEXIBLES A PARTIR DE  
POLÍMEROS NATURALES COMO ALTERNATIVA DE EMPAQUE Y LA  
EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES .**


TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN BIOTECNOLOGÍA  
POR

I.B. OLGA MIRIAM RUTIAGA QUIÑONES

APROBADA

COMISIÓN DE TESIS



\_\_\_\_\_  
DRA. KATUSHKA AREVALO NIÑO

DIRECTOR  
PRESIDENTE




\_\_\_\_\_  
DRA. LILIA H. MORALES R.

SECRETARIO



\_\_\_\_\_  
DR. SYED H. IMAM  
ASESOR EXTERNO

\_\_\_\_\_  
DR. LUIS J. GALÁN WONG  
VOCAL



\_\_\_\_\_  
DR. HIRAM MEDRANO ROLDÁN  
ASESOR EXTERNO

MONTERREY N.L. MÉXICO

NOVIEMBRE 2002

**EI PRESENTE TRABAJO SE REALIZO EN EL LABORATORIO DE MICROBIOLOGIA INDUSTRIAL Y DEL SUELO “DR. H.T. DULMAGE”, DEL DEPARTAMENTO DE MICROBIOLOGIA E INMUNOLOGIA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS, UANL., EN COLABORACIÓN CON LA UNIDAD DE BIOPOLÍMEROS DEL CENTRO NACIONAL PARA LA UTILIZACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN EN AGRICULTURA, ARS/USDA/NCAUR, PEORIA, ILLINOIS, EUA., BAJO LA DIRECCIÓN**

**INTERNA DE LA DRA. KATIUSHKA ARÉVALO NIÑO (FCB/AUNL) Y DIRECCIÓN EXTERNA DEL DR. SYED H. IMAM (ARS/USDA/NCAUR).**

**DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS**

## AGRADECIMIENTOS

*A DIOS por el maravilloso don de la vida y por mostrarme siempre el camino hacia la felicidad.*

*A FEDERICO por compartir tu vida conmigo, por apoyarme y comprenderme siempre, por estar siempre a mi lado. Te amo.*

*A MIS PADRES quienes siempre han sido un ejemplo de lucha, por su apoyo y por haberme dado la vida.*

*A MIS HEMANOS porque siempre me han motivado a seguir adelante, por todo su apoyo. Gracias.*

*A MIS MAESTROS por compartir conmigo sus conocimientos. Gracias.*

*A la Dra. Katy por haber confiado en mi sin conocerme, por estos años de apoyo y amistad, Gracias.*

*Al Dr. Syed por todo su tiempo y sus valiosos consejos, por su amistad. Gracias.*

*Al comité de tesis por sus valiosas aportaciones. Gracias*

*A la Dra. Herlinda Soto, por su apoyo en las pruebas de barrera. Gracias.*

*A todas las instituciones que colaboraron para el desarrollo de este trabajo: UANL, USDA, CIAD, A.C, UAC, ITD y PLEMSA S.A. de C.V.*

*A mis compañeros del Laboratorio de Microbiología Industrial y del suelo, Maestra Lupita, Carlos, Lucia, Ruby, Erick, Elizabeth, Lupita, por sus consejos, compañía, y amistad gracias.*

*A Rosalinda Niño por su apoyo en la elaboración de algunas películas.*

*A las Secretarias, Alejandra, Doris, Edna y Luly, y a Josué por todo su apoyo. Gracias.*

*A toda la gente que intervino para que este trabajo se llevara a cabo. Gracias.*

*Olga Miriam Rutiaga Quiñones*



***“El cumplimiento de esta meta es solo el principio de un camino  
lleno de retos”***



***A ti precioso mi esposo FEDERICO***

***Porque llegaste a mi vida en el momento justo, porque compartiste mis sueños y me apoyaste con todo tu amor, porque juntos comenzamos una nueva vida, que tiene un inicio pero no un fin, porque sin tu amor y tu apoyo esto no sería posible y porque siempre has creído en mí. TE AMO, este es un logro en común, una meta que es nuestra. MIL GRACIAS PRECIOSO.***

***A MIS PADRES y HERMANOS***

***Porque siempre conté con su apoyo y con la confianza de poder lograrlo, muchas gracias por todo, los quiero mucho.***

---



---

**LISTA DE TABLAS**

<b>Tabla 1</b>	Tipos de Termoplásticos	8
<b>Tabla 2</b>	Precios del mercado para los materiales biodegradables y No-Biodegradables	31
<b>Tabla 3</b>	Condiciones de solubilidad de los polímeros	58
<b>Tabla 4</b>	Condiciones para determinar el contenido de grupos ionizables	58
<b>Tabla 5</b>	Composición química de las películas	60
<b>Tabla 6</b>	Propiedades físicas de los polímeros	72
<b>Tabla 7</b>	Titulación Potenciométrica	72
<b>Tabla 8</b>	Comportamiento Reológico de la Formulación 1A <sub>8</sub>	80
<b>Tabla 9</b>	Comportamiento Reológico de la Formulación 1B <sub>2</sub>	81
<b>Tabla 10</b>	Comportamiento Reológico de la Formulación 2A <sub>5</sub>	82
<b>Tabla 11</b>	Comportamiento Reológico de la Formulación 3A <sub>1</sub>	83
<b>Tabla 12</b>	Comportamiento Reológico de la Formulación 3A <sub>4</sub>	84
<b>Tabla 13</b>	Comportamiento Reológico de la Formulación 3B <sub>6</sub>	85
<b>Tabla 14</b>	Propiedades Fisicomécanicas de las películas plásticas formuladas a partir del grupo 1	93
<b>Tabla 15</b>	Propiedades Fisicomécanicas de las películas plásticas formuladas a partir del grupo 2	95
<b>Tabla 16</b>	Propiedades Fisicomécanicas de las películas plásticas formuladas a partir del grupo 3	97
<b>Tabla 17</b>	Número de microorganismos adheridos por cm <sup>2</sup> de muestra de los formulados colocados en suelo de jardín Verano 2001	101
<b>Tabla 18</b>	Condiciones del Suelo en las diferentes fechas de colecta	101
<b>Tabla 19</b>	Análisis Físicoquímico del suelo de jardín, ubicado en la facultad de C Biológicas de la U.A.N.L.	101
<b>Tabla 20</b>	Pruebas de Barrera	124

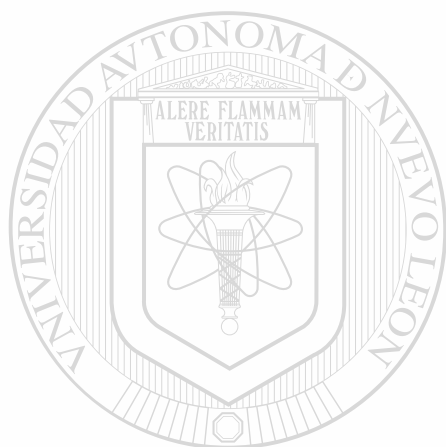
---

**LISTA DE FIGURAS**

<b>Figura 1</b>	Clasificación de los biopolímeros en base a su origen y modo de obtención	18
<b>Figura 2</b>	Proceso de obtención del almidón	32
<b>Figura 3</b>	Estructura química del almidón, polímero de glucosa	33
<b>Figura 4</b>	Semejanzas químicas entre la Celulosa y la Amilosa	34
<b>Figura 5</b>	Estructura física y química de la Amilopectina	35
<b>Figura 6</b>	Entrecruzamiento para reforzar los granulos del almidón	36
<b>Figura 7</b>	Estabilización del almidón	37
<b>Figura 8</b>	Estructura química del ácido Pectínico	41
<b>Figura 9</b>	Estructura química de la pectina	41
<b>Figura 10</b>	Proceso de obtención de la pectina	43
<b>Figura 11</b>	Estructura química del quitosan	46
<b>Figura 12</b>	Materia prima para la elaboración de las películas	60
<b>Figura 13</b>	Cuchilla y placa de acrílico	60
<b>Figura 14</b>	Método de “casting” o vaciado en placa	60
<b>Figura 15</b>	Secado de las películas	60
<b>Figura 16</b>	Recuperación de las películas	60
<b>Figura 17</b>	Medidor de permeabilidad al Oxígeno OX-TRAN 100A	69
<b>Figura 18</b>	Cápsulas para determinación de WVTR	69
<b>Figura 19</b>	Preparación de la muestra para la prueba de WVTR	69
<b>Figura 20</b>	Cámara de humedad controlada para la determinación de la permeabilidad al vapor de agua WVTR	69
<b>Figura 21</b>	Titulación Potenciométrica del polímero catiónico A	73
<b>Figura 22</b>	Titulación Potenciométrica del polímero catiónico B	73
<b>Figura 23</b>	Titulación Potenciométrica del polímero aniónico D	74
<b>Figura 24</b>	Titulación Potenciométrica del polímero aniónico E	74
<b>Figura 25</b>	Titulación Potenciométrica del polímero catiónico F	75

<b>Figura 26</b>	Espectro de infrarrojo por transformadas de Fourier de los polímeros catiónicos A y B.	87
<b>Figura 27</b>	Espectro de infrarrojo por transformadas de Fourier de los polímeros aniónico E y D.	88
<b>Figura 28</b>	Espectro de infrarrojo por transformadas de Fourier de los polímeros aniónico F.	89
<b>Figura 29</b>	Espectros de Infrarrojo de las películas de PEBD a las 0 horas.	104
<b>Figura 30</b>	Espectros de Infrarrojo de las películas de PEBD a las 192 horas.	104
<b>Figura 31</b>	Espectros de infrarrojo de la película 1A <sub>8</sub> a las 0 horas y a las 192 horas de exposición a suelo de jardín.	105
<b>Figura 32</b>	Espectros de infrarrojo de la película 2A <sub>5</sub> a las 0 horas y a las 192 horas de exposición a suelo de jardín.	106
<b>Figura 33</b>	Espectros de infrarrojo de la película 3A <sub>1</sub> estudiadas a las 0 horas y a las 192 horas de exposición a suelo de jardín.	107
<b>Figura 34</b>	Espectros de infrarrojo de las películas estudiadas a las 0 horas y a las 192 horas de exposición a suelo de jardín	108
<b>Figura 35</b>	Espectros de Infrarrojo de las películas donde se muestra la evaluación de la disminución en la absorbancia en los picos característicos.	109
<b>Figura 36</b>	Espectros de Infrarrojo de las películas donde se muestra la evaluación de la disminución en la absorbancia en los picos característicos.	110
<b>Figura 37</b>	Fotografía de microscopio electrónico de Barrido del control negativo (PBDE) a las cero horas (1) y a las 192 horas (2).	112
<b>Figura 38</b>	Fotografía de microscopio electrónico de Barrido de la película 1 A <sub>8</sub> a las cero horas (1) y a las 192 horas (2).	113
<b>Figura 39</b>	Fotografía de microscopio electrónico de Barrido de la película 2 A <sub>5</sub> a las cero horas (1) y a las 192 horas (2).	114
<b>Figura 40</b>	Fotografía de microscopio electrónico de Barrido de la película 3 A <sub>1</sub> a las cero horas (1) y a las 192 horas (2).	115

<b>Figura 41</b>	Fotografía de microscopio electrónico de Barrido del control positivo (MB-23) a las cero horas (1) y a las 192 horas (2).	116
<b>Figura 42</b>	Cinética de producción de CO <sub>2</sub> de las películas analizadas	118
<b>Figura 43</b>	Porcentaje de biodegradación por Respirometría.	118



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

---

**LISTA DE ABREVIATURAS**

$\tau$	Esfuerzo de corte
$\gamma$	Gradiente de velocidad
$\eta$ ó $Tg$ $\alpha$	Viscosidad
<b>A. C.</b>	Asociación Civil
<b>AM</b>	Alta Metilación
<b>ANOVA</b>	Análisis de varianza
<b>BM</b>	Baja Metilación
<b>C</b>	Concentración
<b>Ca<sup>++</sup></b>	Iones calcio
<b>cc</b>	Centímetro cúbico
<b>cm</b>	Centímetro
<b>CO<sub>2</sub></b>	Bióxido de carbono
<b>CP</b>	Centipoise
<b>CH<sub>3</sub>OOH</b>	Ácido Acético
<b>D.S</b>	Desviación estándar
<b>DS</b>	Grado de sustitución
<b>g</b>	Gramo
<b>h</b>	Hora
<b>HCl</b>	Ácido clorhídrico
<b>hrs</b>	Horas
<b>INE</b>	Instituto Nacional de Ecología
<b>IRTF</b>	Infrarrojo por Transformadas de Fourier
<b>k</b>	Pendiente
<b>LGEEPA</b>	Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente
<b>M</b>	Molar
<b>m<sup>2</sup></b>	Metro cuadrado
<b>Mils</b>	Milésima de pulgada

---

<b>min</b>	Minuto
<b>ml</b>	Mililitro
<b>MPa</b>	Megapascal
<b>N</b>	Newton
<b>N.L.</b>	Nuevo León
<b>NaOH</b>	Hidróxido de Sodio
<b>NCAUR</b>	Centro Nacional para la Utilización de la investigación en Agricultura
<b>O<sub>2</sub></b>	Oxígeno
<b>°C</b>	Grados centígrados
<b>P</b>	Presión Parcial
<b>Pas</b>	Pascal
<b>PEBD</b>	Polietileno de Baja Densidad
<b>PET o PETE</b>	Polietileno tereftalato
<b>PHA</b>	Polihidroxialcanoato
<b>PHB</b>	Polihidroxibutirato
<b>PHBV</b>	Polihidroxibutiratovalerato
<b>PLA</b>	Ácido Poliláctico
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>PVA</b>	Alcohol polivinílico
<b>PVC</b>	Policloruro de Vinilo
<b>S</b>	Coefficiente de Solubilidad
<b>SEMARNAT</b>	Secretaría de Marina y Recursos Naturales
<b>Tg</b>	Temperatura de transición vítrea
<b>UANL</b>	Universidad Autónoma de Nuevo León
<b>USDA</b>	Departamento de Agricultura de Estados Unidos
<b>WVPC</b>	Permeación
<b>WVTR</b>	Transmisión al vapor de agua

---

---

---

**ABSTRACT**

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

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

Results indicated that the tensile strength of films ranged between 4 - 70N, whereas, the percent elongation remained under 14% for all formulations. Generally, films biodegraded within 18 days, achieving a complete mineralization in 45 days. The oxygen permeability ranged from 4,800 - 8,200 cc/m<sup>2</sup>/24h, and the water vapor permeability was 5.92 X10<sup>-3</sup> g/h/m mmHg, for most films.



---

## RESUMEN

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

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

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

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

La permeabilidad al oxígeno fue en un rango de 4,800-8,200 cc/m<sup>2</sup>/24h, la permeabilidad al vapor de agua fue de  $5.92 \times 10^{-3}$  g/ h /m mmHg, siendo este un valor elevado, lo que se debe principalmente a la composición química de la película.

---

---

## INTRODUCCIÓN

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

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

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

---

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

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

Existen otros tipos de empaque denominados cubiertas comestibles y películas comestibles, estas presentan diferentes tipos de formación y aplicación en el alimento. Las cubiertas comestibles son aplicadas directamente sobre el alimento, esta puede ser aplicada mediante el rociado o asperjado (Cuq *et al* 1995). Estas cubiertas forman parte integral del alimento y no le provee un impacto en sus características sensoriales. Las cubiertas y películas comestibles poseen características específicas de permeabilidad a los gases (O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>), aromas, lípidos, etc. (Gilbert *et al*,1997).

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

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

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

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

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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

---

## ANTECEDENTES

### PROBLEMÁTICA

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

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

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

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

---

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

### **Definición de Plástico**

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

### **DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS**

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

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

**Tabla 1.- Tipos de Termoplásticos.**

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

---

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

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

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

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

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



---

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

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

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

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

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

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



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN<sup>®</sup>  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

---

## PLÁSTICOS BIODEGRADABLES

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

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

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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN<sup>®</sup>  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

---

### Algunas definiciones de biodegradación

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

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

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

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

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

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

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

---

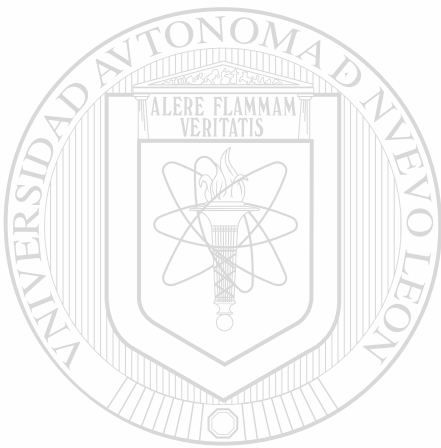
Por otro lado, el Comité Europeo de Estandarización (CEN) ha preparado las definiciones específicas para materiales de empaque en relación con la biodegradación de los mismos. En la norma **EN13432** “Requerimientos de empaques y coberturas para pruebas de composteo y biodegradación criterios de prueba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

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

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

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

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



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## Origen y descripción de los biopolímeros

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

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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



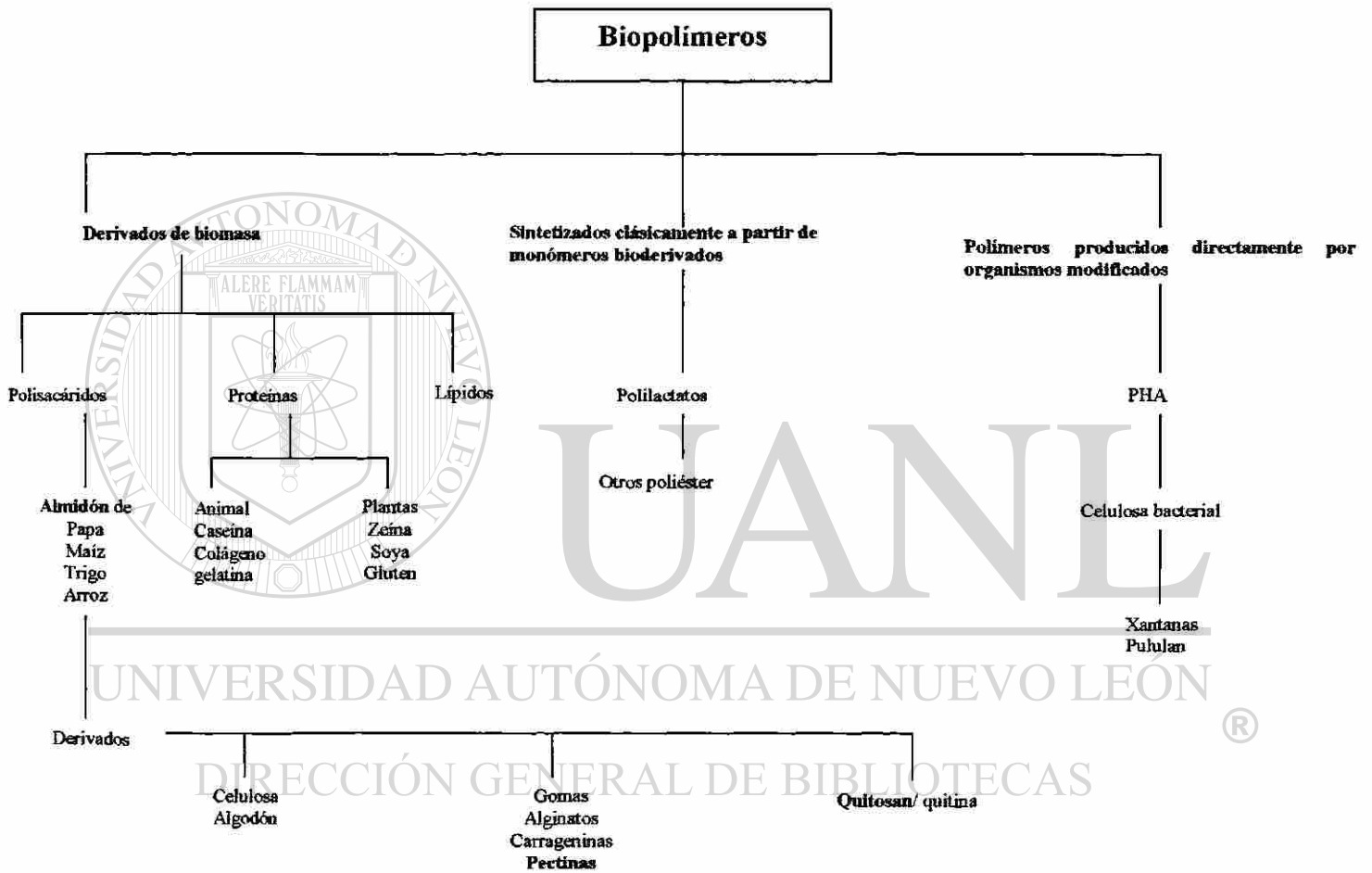


Fig. 1. Clasificación de los biopolímeros en base a su origen y modo de obtención

---

## POLISACÁRIDOS

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

### Almidón

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

### Celulosa

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

---

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

## PROTEÍNAS

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

---

## Caseína

### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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

## Gluten

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

## Proteína de Soya

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

## Keratina

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

## Colágeno

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

## Zeina

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

## **POLILACTATOS**

### **Ácido poliláctico**

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

### **DERIVADOS MICROBIANOS**

**Polihidroxicanoatos (PHAs) Polihidroxicanoato (PHA) y el Polihidroxitirato (PHB)**

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

---

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

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

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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

---

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

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

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

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

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



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

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

---

#### Películas de barrera

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

---

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

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

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

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

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

Posteriormente se obtuvieron los plásticos obtenidos de derivados polipéptidos como el ácido aspártico y lisina, y el gluten, siendo flexibles y transparentes, con un ligero color amarillo o café, barrera al O<sub>2</sub> y al CO<sub>2</sub>, y sensibles a la Humedad ( I. W Gerald, *et al* 1996).

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

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

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

---

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

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

Las películas comestibles son producidas principalmente por casting o usando técnicas de plásticos convencionales como es la extrusión. Éstas presentan propiedades de barrera diferentes, como son: oxígeno (O<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) aromas, lípidos, etc. El transporte de ingredientes a los alimentos (antimicrobianos, antioxidantes y componentes de sabor). Utilizados generalmente para disminuir el uso de los empaques sintéticos primarios.

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

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

---

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

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

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

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

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

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

Nombre	Descripción	Precio/□ kilogramo <sup>-1</sup>
NatureWorks (Cargill Dow)	Ácido poliláctico(PLA)	2,30-4,50 (□38 hace cinco años)
Novon (Novon Internacional)	Almidón del 43%, polímero sintético del 50%, el 7% otros	2.40-2.60
Mater-BI (Novamont)	Mezclas de Almidón-PC /PVA	3.40-4.40
Biopol (Monsanto hasta 1999)	PHB/PHBV	6.00-9.60
Almidón alta amilosa	Producido vía la crianza selectiva	0.90-1.00
Acetato de la celulosa	Químicamente modificado	2.40-3.20
Polietileno de baja y alta densidad PEBD y PEAD	derivado de los productos petroquímicos	0.50-0.60
Poliestireno	derivado de los productos petroquímicos	0.60



U A N L

---

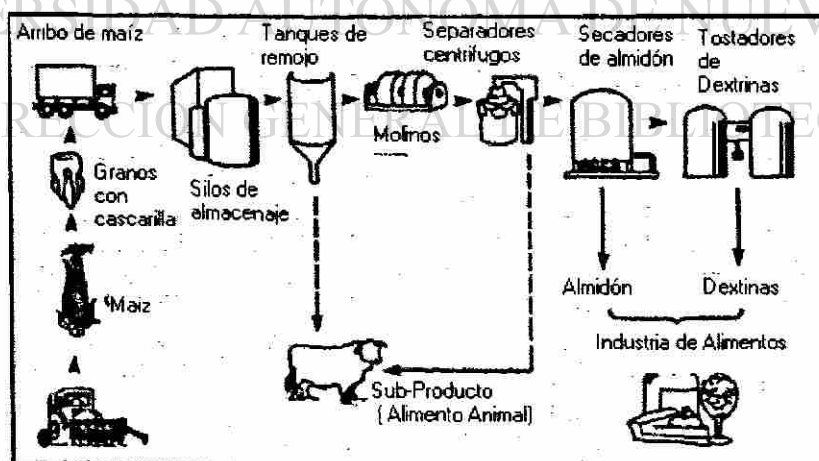
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## ALMIDÓN

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

puro de la fibra, aceite y proteínas.



**Fig. 2 Proceso de obtención del almidón**

## ESTRUCTURA DEL ALMIDÓN

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

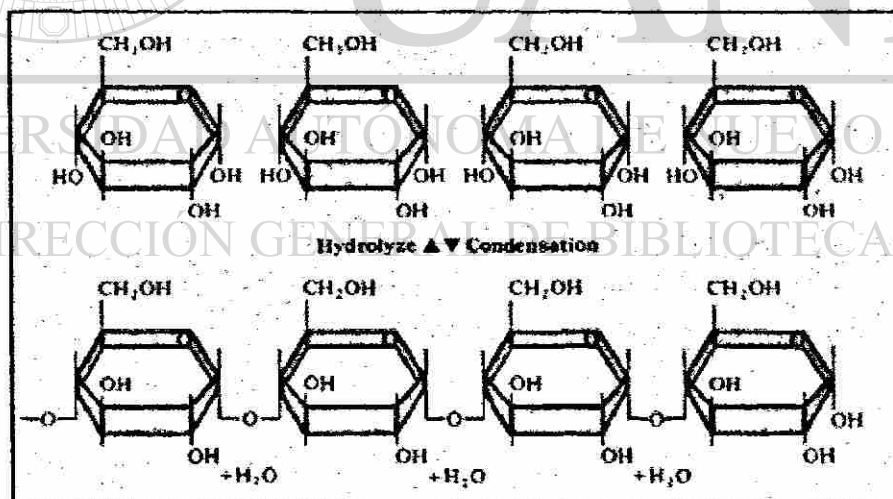
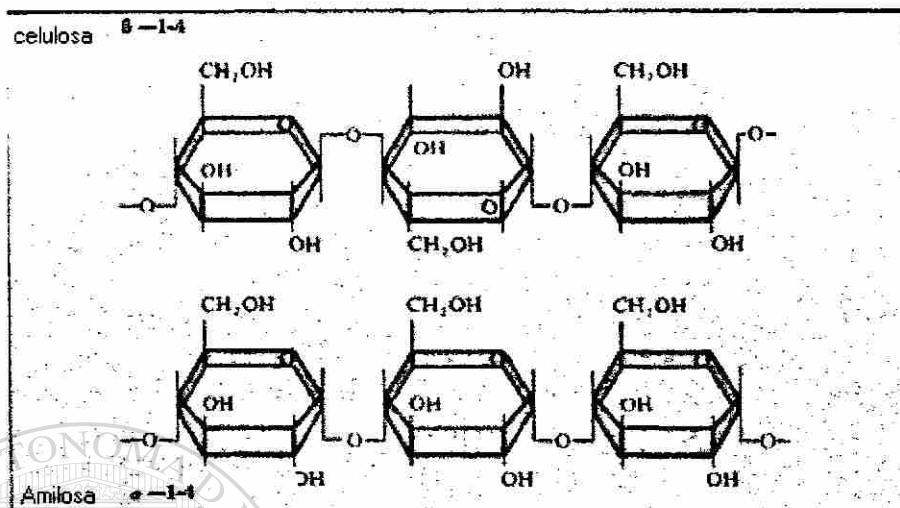


Fig. 3 Estructura química del Almidón, polímero de glucosa.





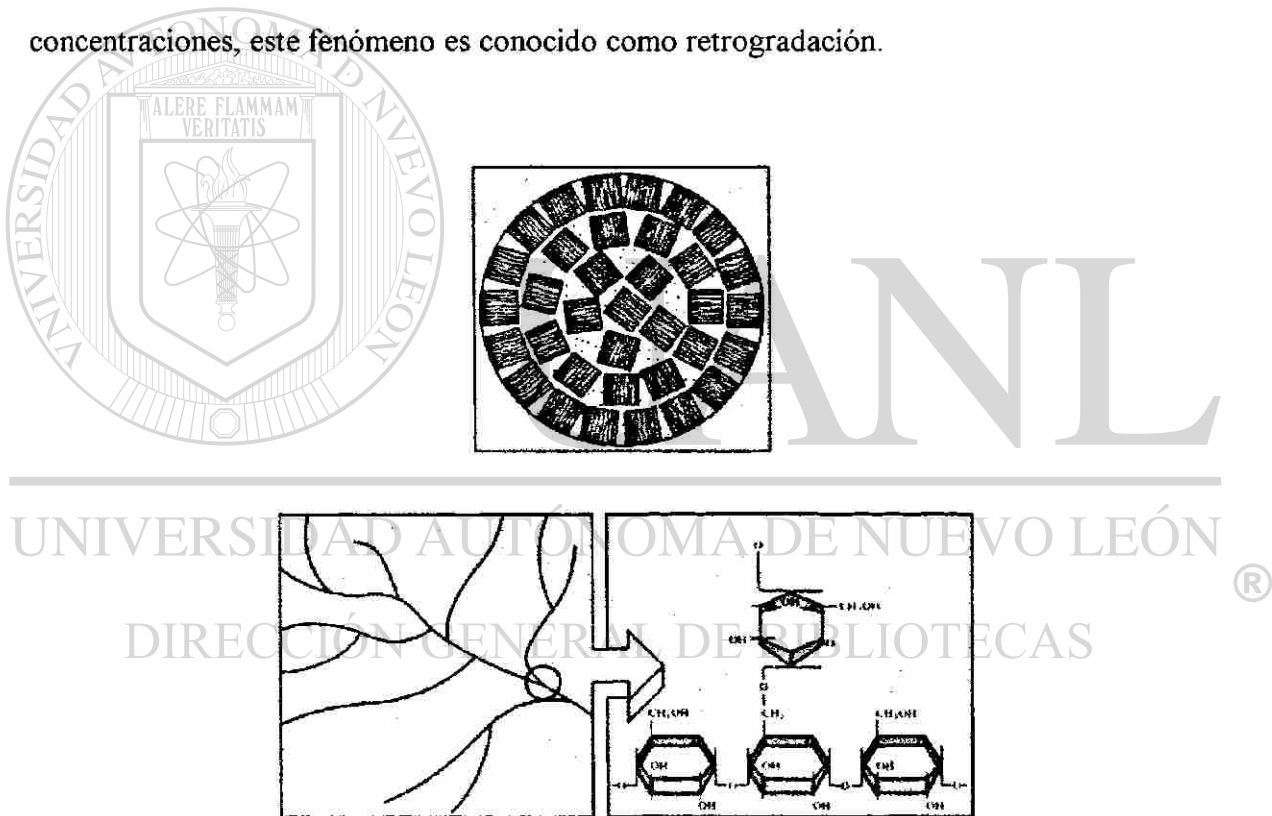
**Fig. 4 Semejanza químicas entre la celulosa y la Amilosa.**

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

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

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

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



**Fig. 5 Estructura física y química de la Amilopectina**

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

## MODIFICACIONES DEL ALMIDÓN

### Entrecruzamiento

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

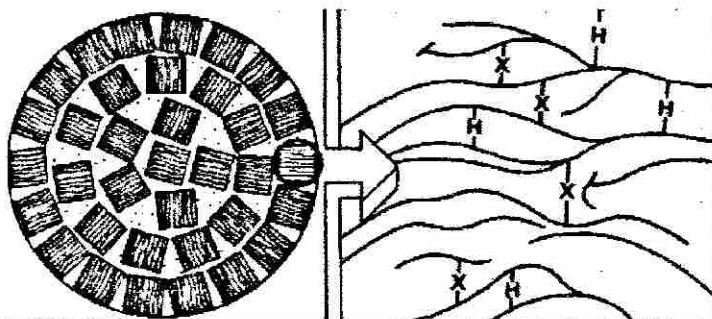


Fig.6 Entrecruzamiento para reforzar gránulos de almidón

## Estabilización

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

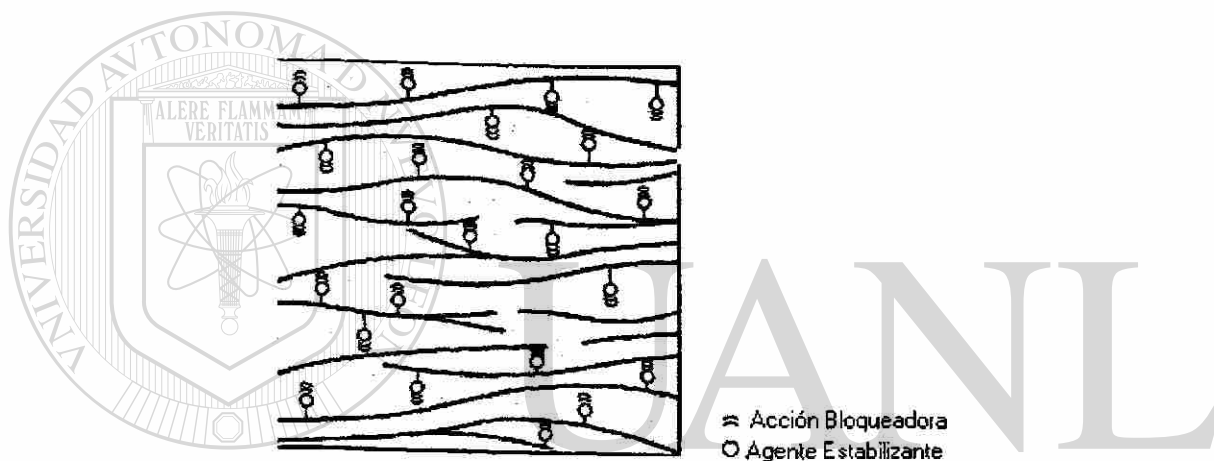


Fig. 7. Estabilización del almidón

## Éteres

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

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

---

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

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

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

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

## PECTINA

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

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

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

---

## CLASIFICACIÓN DE LAS PECTINAS

### Ácidos Pectínicos

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

La sal es llamada Pectinato (Fig. 8).

### Ácido de Pectina

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

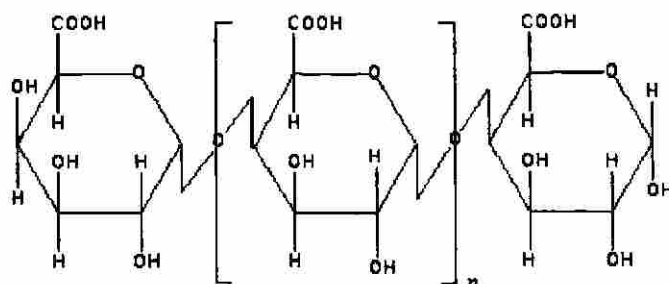
### Pectinas

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

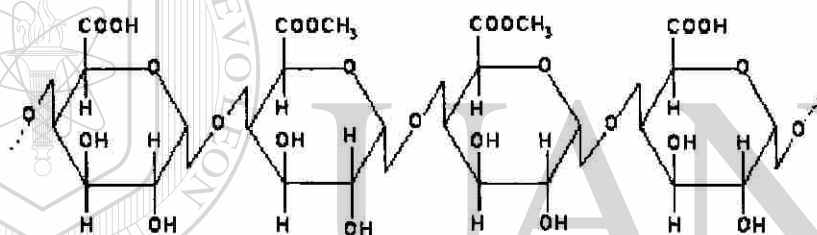
La pectina es subdividida de acuerdo al grado de esterificación, (DE) que es el porcentaje de grupos carboxilos que han sido eterificados con metanol (Chatjigakis, A.K *et al.* 1998).

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

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



**Fig. 8 Estructura química del ácido Pectínico**



**Fig. 9 Estructura química de la Pectina**

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



---

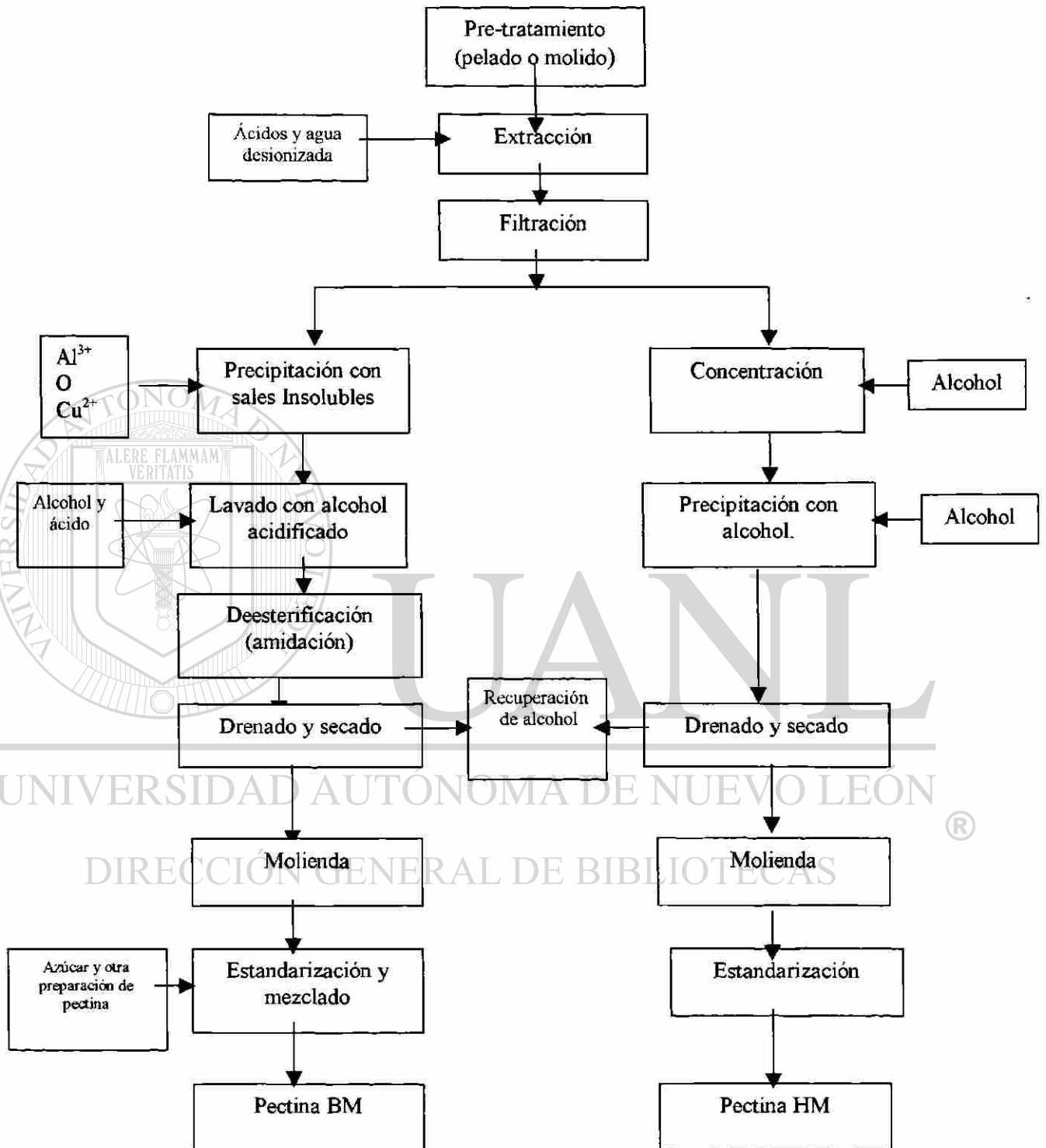
Es importante señalar que la formación de gel a partir de pectina puede llevarse a cabo mediante 2 diferentes mecanismos.

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

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

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

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



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

## PRODUCCIÓN DE LA PECTINA

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

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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

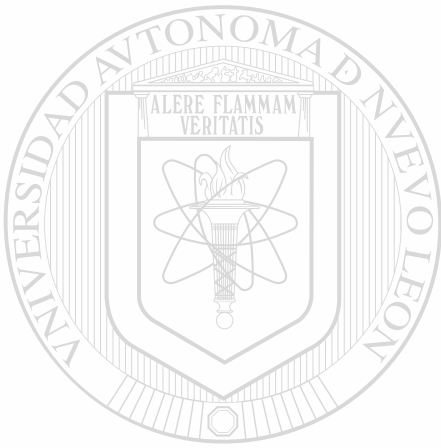
APLICACIONES

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

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

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



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## QUITOSAN

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

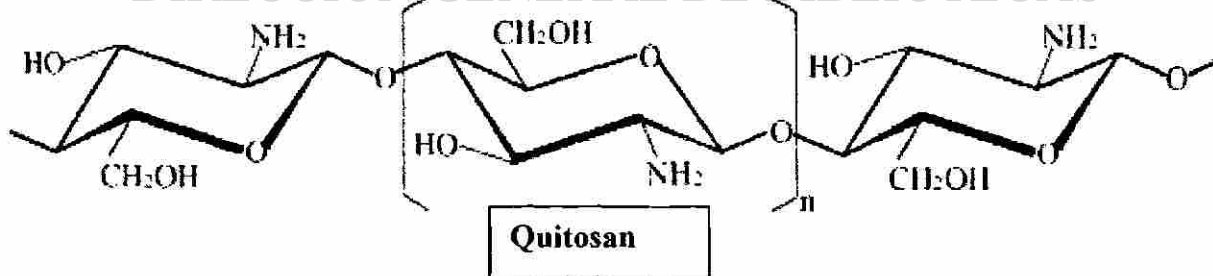


Fig. 11 Estructura química del quitosán.

---

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

## PROPIEDADES

El quitosán es un polisacárido básico, en condiciones de pH neutro o base ( $pK=6.5$ ), contiene grupos aminos libres y es insoluble en agua, sin embargo a pH ácido, es soluble en agua debido a la protonación de sus grupos aminos ( $-NH_3$ ) (Sanford, 1989, Nicol, 1991).

La solubilidad depende de la distribución de los grupos amino y N-acetil, por lo que el quitosán es un polímero catiónico lineal a pH ácido y con una alta densidad de cargas, una carga por unidad de glucosamina. Algunos materiales con cargas negativas (proteínas, polisacáridos aniónicos, ácidos nucleicos, etc) los cuales interactúan con el quitosán en

solución acuosas ácidas y reaccionan actuando como un polielectrolito débil, una poliamina, que tiene la capacidad de actuar como un donador y aceptor de protones, lo que le permite interactuar con una gran cantidad de moléculas. El enlace glucosídico  $\beta(1-4)$  le confiere una configuración relativamente rígida al quitosán, permitiéndole formar películas, membranas, geles y fibras con muy buenas características mecánicas.

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

---

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

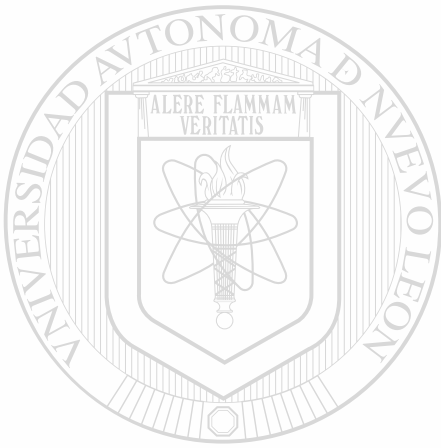
## PRODUCCIÓN

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

## APLICACIONES

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

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



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



---

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

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

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

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

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

## IMPORTANCIA

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

La principal ventaja que estos materiales presentan es la biodegradabilidad de sus componentes, lo cual, disminuye la acumulación de desechos en los basureros. Así como la explotación del potencial de materias primas de origen natural como la pectina, el quitosan y el almidón para la elaboración de plásticos biodegradables. La pectina, es obtenida a partir de subproductos de la industrialización de la manzana y la naranja, su principal aplicación en México es en la industria de los alimentos. Por otro lado, el quitosan es obtenido a partir de desechos de camarón y langosta, las empresas empacadoras de estos

dos productos desechan toneladas de caparazón como producto no útil ó contaminante, ignorando que en este desecho se encuentra una fuente rica en quitina, y del cual puede ser obtenido el quitosan; en nuestro país hoy en día no se encuentra ninguna industria que le esté otorgando algún uso a estos desechos debido a que no se les ha planteado alguna aplicación para la rentabilidad de la obtención de la quitina y el quitosan. La importancia de nuestro trabajo radica en la utilización de productos naturales existentes en nuestro país y no explotados en su totalidad para la elaboración de películas plásticas las cuales puedan ser utilizadas como empaque y sean susceptibles de biodegradación, para así disminuir la acumulación de desechos plásticos y la contaminación ambiental.

## HIPÓTESIS

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



### OBJETIVO GENERAL

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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

### OBJETIVOS PARTICULARES

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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

## MATERIAL Y MÉTODOS

### CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS

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

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

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

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

### Contenido de Humedad

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

Estas determinaciones se llevaron a cabo por triplicado.

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

M

P<sub>1</sub>= Peso de la muestra húmeda (g)

P<sub>2</sub>= Peso de la muestra desecada (g)

M = Peso de la muestra (g)

### Determinación de pH

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

### Determinación de grupos ionizables

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

### Determinación del pK de los polímeros

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

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

### Determinación de pH óptimo de los polímeros

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

### Viscosidad

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

### Caracterización molecular por transformadas de Fourier (IRTF)

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

### Grado de sustitución (DS) y Contenido de N<sub>2</sub>

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

El grado de sustitución se obtuvo mediante la siguiente fórmula:

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

W = % de Nitrógeno en base seca

162 = Peso molecular del anillo anhidroglucoso

M = 14 = Peso Molecular del Nitrógeno

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



Tabla 3. Condiciones de solubilidad de los polímeros

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

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

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

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

T.A. Temperatura Ambiente T = Temperatura

---

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

### Elaboración de las películas plásticas

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

Se clasificaron en 3 grupos principales:

**Grupo 1 .-** Polímero Catiónico A –Polímero Aniónico E

**Grupo 2.-** Polímero Catiónico B –Polímero Aniónico E

**Grupo 3.-** Polímero Aniónico D-Polímero Catiónico F

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

Tabla 5. Composición química de las películas.

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

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

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



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



**Fig. 13. Cuchilla y placa de acrílico**



**Fig.14 . Vaciado en placa**



**Fig. 15. Secado de las películas a condiciones ambientales**



**Fig. 16. Recuperación de las películas**

## EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS

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

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

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

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

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

## **PRUEBAS DE BIODEGRADACIÓN EN SUELO**

### **Lugar de prueba**

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

### **Preparación de las muestras**

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

### **Pérdida en peso**

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

### **pH del suelo**

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

### **Humedad del suelo**

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

### **Crecimiento microbiano**

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

## EVALUACIÓN DE BIODEGRADACIÓN

### **Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier**

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

### **Análisis de Microscópica Electrónica de Barrido**

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

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



## PRUEBAS DE BIODEGRADACIÓN EN LABORATORIO

### RESPIROMETRÍA

las pruebas de respirometría se realizó en la unidad de biopolímeros del Centro Nacional para la Utilización de la Investigación en Agricultura, ARS /USDA/NCAUR, (Peoria, Illinois, EUA). En un respirometro de circuito cerrado (Micro-Oxymax V6.05), diseñado para detectar niveles de consumo de oxígeno y producción de CO<sub>2</sub> extremadamente bajos.

Los tratamientos de Respirometría incluyen las películas 2A<sub>5</sub>, 1A<sub>8</sub> Y 3A<sub>1</sub>, MB-23 (control positivo), PHBD (control negativo), así como un medio de “composta”, utilizado como un control del método. En un frasco de vidrio de 250 ml. se colocaron 0.5 g de cada muestra y 25g de “composta” por frasco, El análisis se realizó cada 6 horas, durante 1200 horas a 25 °C.

## PRUEBAS DE BARRERA

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

### Determinación de la permeabilidad al Oxígeno de películas plásticas

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

---

## Permeabilidad al vapor de agua de películas plásticas

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

---

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



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



**Fig. 18 . Cápsulas para determinación de WVTR**



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



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

---

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS

La caracterización química de los polímeros nos permitió establecer las condiciones óptimas para la formación de las películas plásticas, ya que estas se formaron mediante la reacción de polímeros que presentaban cargas opuestas (catiónico ó aniónico) distribuidas a lo largo de su cadena polimérica. Las propiedades físicas que presentan los polímeros es mostrada en la tabla 6.

#### Titulación Potenciométrica

Los almidones utilizados , fueron clasificados según el proveedor como catiónicos y aniónico, los que fueron modificados para presentar cargas positivas (grupo amino) y cargas negativas (grupo carboxilo) a lo largo de la cadena polimérica, respectivamente.

El quitosán ha sido reportado como un polímero catiónico y la determinación de la concentración de los grupos amino se ha determinado mediante la titulación potenciométrica (. Domsay Julian G *et al* ,1985).

Por el contrario. la pectina, presenta grupos carboxilo a lo largo de su cadena, siendo por lo tanto, un polímero aniónico (Rinaulo, 1996).

---

Mediante la titulación potenciométrica se determinaron las condiciones específicas de cada polímero, pH óptimo y el pK (Tabla 7; figuras 21-25).

El polímero A presentó propiedades anfotéricas, es decir, en soluciones acuosas puede ser catiónico (+) o aniónico (-) dependiendo del pH de la solución, por lo tanto, si el comportamiento deseado es catiónico, como en este caso, el pH óptimo fue de 4.9 , con un pK de 7.9.

Estos resultados permitieron establecer las condiciones óptimas de la formación de las películas, encontrando para cada una de las formulaciones condiciones específicas.

Se realizaron ensayos preliminares para la evaluar la influencia del pH en la formación de las películas, evaluando dicha formación con los 2 valores de pH obtenidos, es decir, pH óptimo y pH del pK de cada polímero.

Se estableció que para el Grupo 1 (almidón catiónico A-pectina E), la formación de la película se favoreció cuando el pH de los 2 polímeros involucrados en esta reacción se encontraba en el pK. Para el Grupo 2 (almidón catiónico B-pectina E) y Grupo 3 (almidón aniónico D-quitosan F) se formaban mejor las películas cuando se trabajaba al pH óptimo de cada uno de los polímeros, por lo cuál se seleccionaron estos pH's para la formación de las películas.

Tabla 6. Propiedades físicas de los polímeros

Polímero	pH	Humedad (%)
Almidón Catiónico A	6.59	7.94
Almidón Catiónico B	6.41	5.71
Polímero aniónico D	11	8.5
Polímero aniónico E	3.2	7.65
Polímero Catiónico F	8.55	3.1

Tabla 7. Resultados de Titulación Potenciométrica

Polímero	pK	pH óptimo	Grado de sustitución	Grupos ionizables
Polímero catiónico A	6.7	4.9	0.2599 M/g	$1.4 \times 10^{-4}$ M
Polímero catiónico B	7.6	4.32	0.2704 M/g	$9.5 \times 10^{-4}$ M
Polímero aniónico D	5.93	7.2	0.0639 M/g	$2.5 \times 10^{-4}$ M
Polímero aniónico E	4.3	7.3	♦	$7.8 \times 10^{-4}$ M
Polímero Catiónico F	6.27	3.2	♦	$3.54 \times 10^{-4}$ M

♦ No determinado

Existen reportes donde el pK del quitosan se ha determinado como un polisacárido básico, en condiciones de pH neutro o base (pK= 6.5), el quitosan contiene grupos aminos libres y es insoluble en agua, sin embargo a pH ácido, el quitosan es soluble en agua debido a la protonación de sus grupos aminos ( $\text{NH}_3$ ) (Sanford, 1989; Nicol, 1991).

Fig. 21. Titulación Potenciométrica de polímero Catiónico A

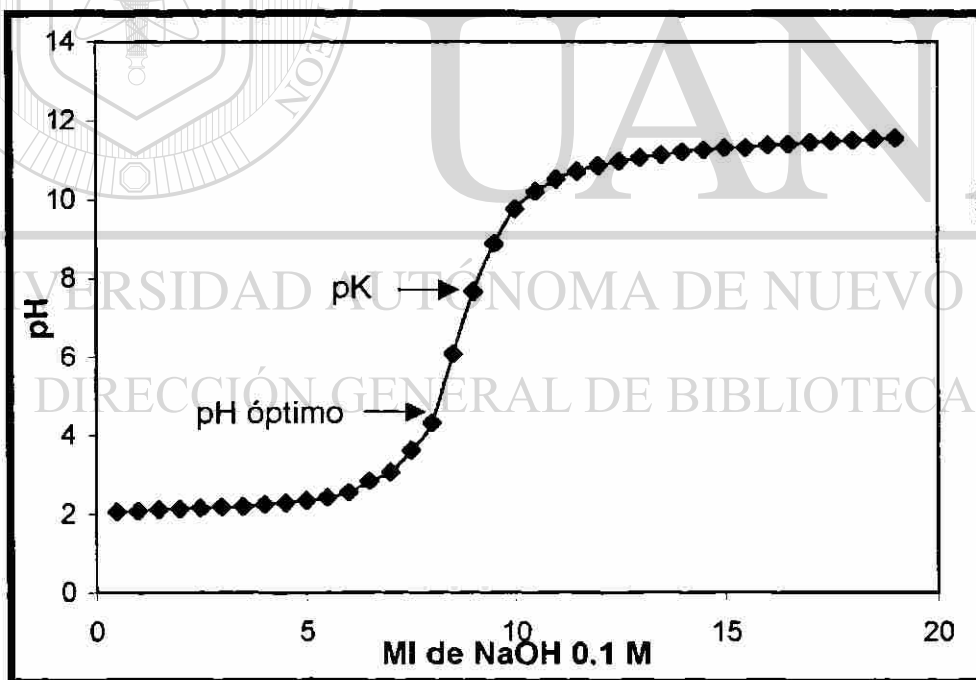
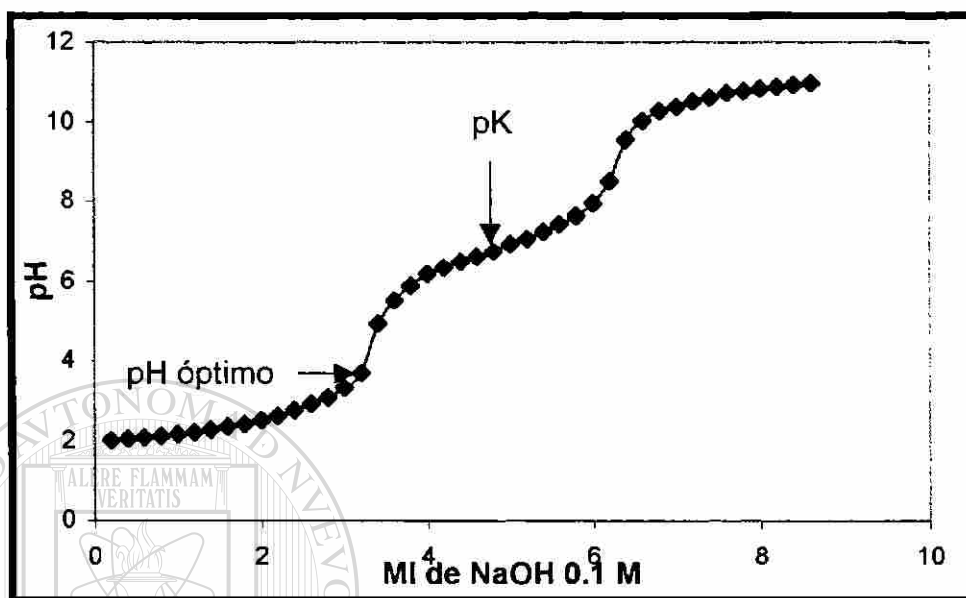


Fig.22. Titulación Potenciométrica de polímero Catiónico B



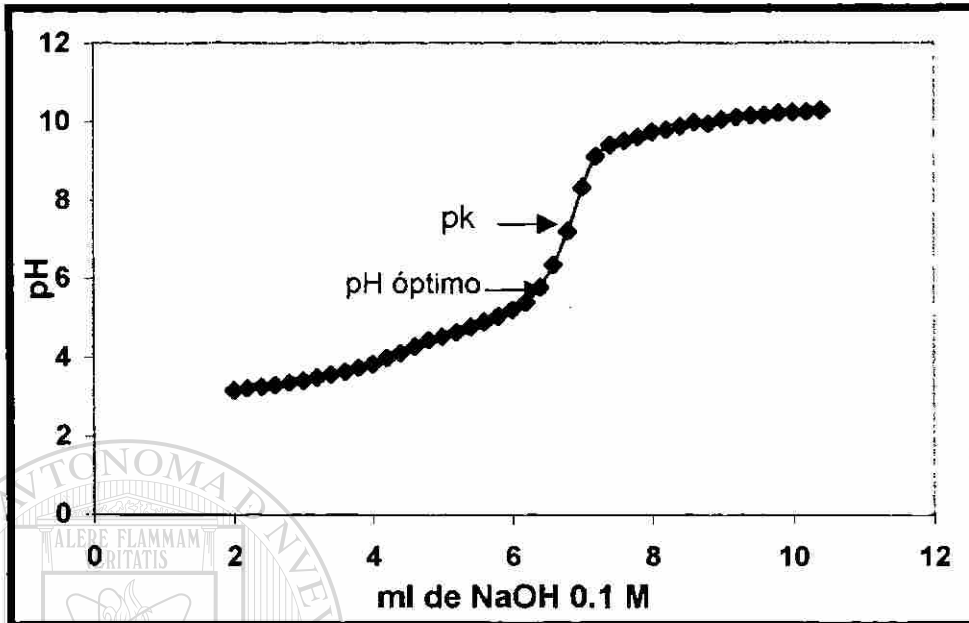


Fig.23. Titulación Potenciométrica de polímero Aniónico D

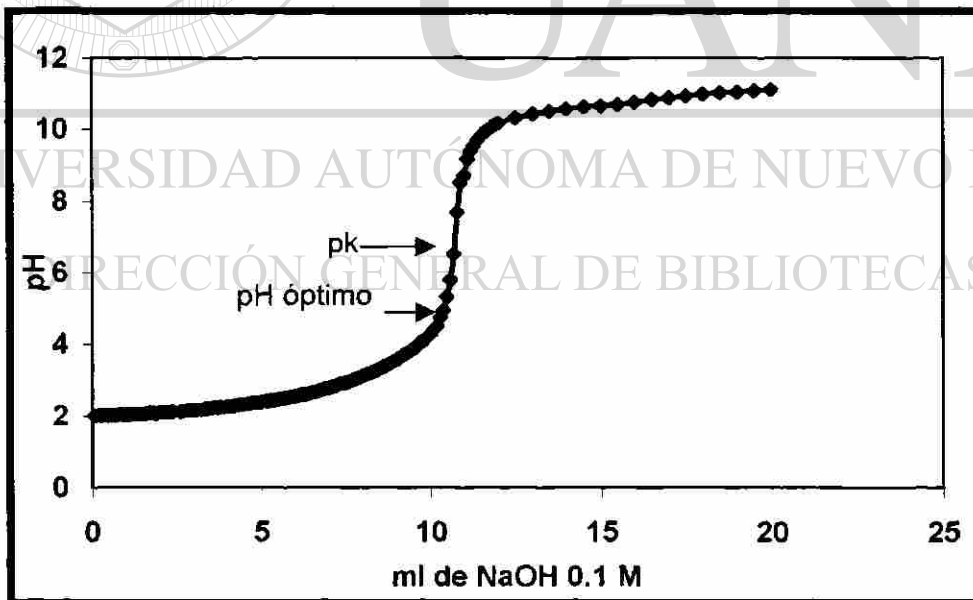


Fig.24 . Titulación Potenciométrica del polímero Aniónico E

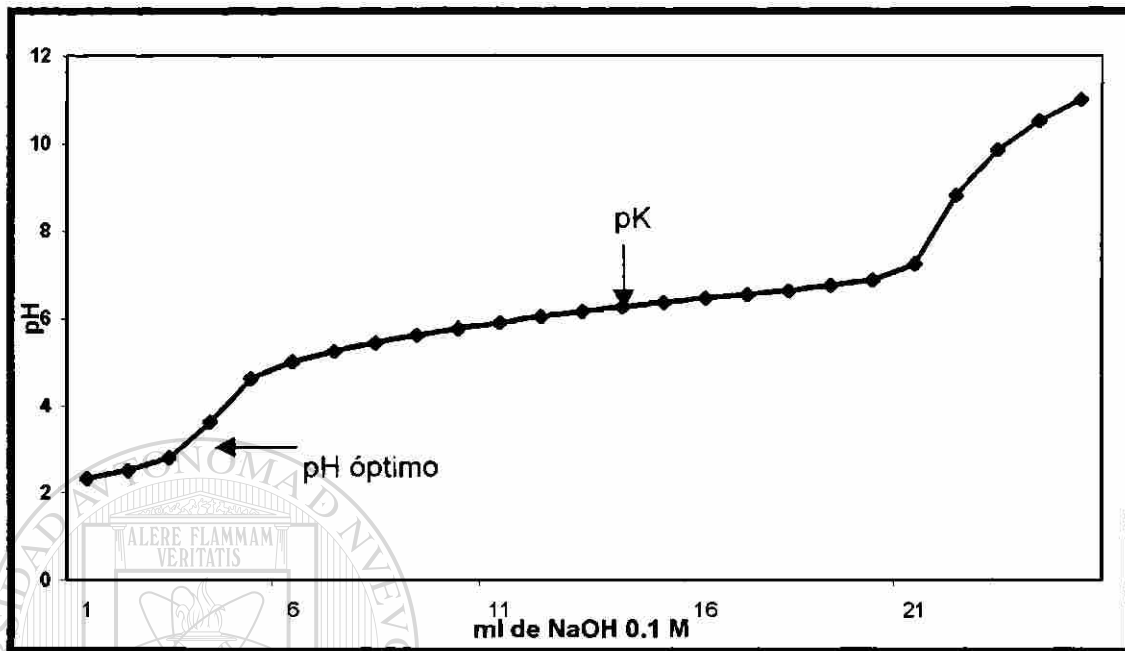


Fig. 25. Titulación Potenciométrica del polímero Cationico F

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## Comportamiento Reológico

El análisis del comportamiento reológico de los polímeros se determinó para cada uno de ellos así como para las formulaciones (Tablas 8-13 y gráficas 1-6). Que describen el comportamiento de fluidez de un líquido y se representa en un diagrama en donde  $\tau$  (esfuerzo de corte) forma la ordenada y  $\gamma$  (gradiente de velocidad) la abcisa, este diagrama se denomina curva de fluidez.

En un líquido newtoniano es fácil determinar el comportamiento de fluidez como un valor numérico único, ya que su curva de fluidez es una línea recta con una pendiente constante, Por ello la viscosidad es constante y con él también el valor único de viscosidad que caracteriza al líquido.

La viscosidad puede ser denominada como ( $Tg \alpha$  ó  $\eta$ ) y se determina mediante la relación del esfuerzo de corte ( $\tau$ ) entre el gradiente de velocidad ( $\gamma$ )

$$Tg \alpha \text{ ó } \eta \text{ (viscosidad)} = \tau / \gamma \text{ (esfuerzo de corte/ gradiente de velocidad).}$$

Cuando el comportamiento de un líquido es no newtoniano los valores que se determinan son de viscosidad aparente, la cuál define el comportamiento de fluidez en el gradiente de velocidad dado, pero no dice como varía el comportamiento de fluidez para gradientes de velocidad mayores o menores que aquel al que se determinó la viscosidad aparente.

El comportamiento de fluidez se describe por las ecuaciones matemáticas las que representan en forma más o menos fiel, la forma de la curva de fluidez.

Entre estas ecuaciones se encuentra la Ecuación de Ostwald.

$$\tau = k\gamma^n$$

$\tau$ =Esfuerzo de corte       $k$  = Pendiente en cada uno de los puntos

$\gamma$ = gradiente de velocidad     $n < 1$

También llamada “Ley de la potencia” y se emplea para describir principalmente el comportamiento de fluidez de fusiones de polímeros. Esta ecuación no puede dar buenos resultados para líquidos con viscosidad estructural a bajos gradientes de velocidad, debido principalmente a que no tiene en cuenta las condiciones dadas en el primer “tramo newtoniano” que permiten a la viscosidad resultante de muy bajos gradientes de velocidad aproximarse solamente a un valor finito de  $\eta$ , con un exponente  $n = 1$  convirtiéndose en la ley de viscosidad newtoniana. Valores de  $n$  mayores a 1 describen el comportamiento de fluidez tipo dilatante y valores de  $n$  menores significan comportamiento de fluidez tipo viscosidad estructural. La plasticidad describe los líquidos de viscosidad estructural que poseen adicionalmente un límite de fluidez.

En los polímeros analizados en forma individual, se presentó este tipo de comportamiento, el cual se conservó cuando se analizaron las formulaciones, donde la viscosidad disminuyó a través del tiempo. Muchos materiales muestran una fuerte disminución de la viscosidad cuando se eleva el gradiente de velocidad.

Teóricamente esto significa que se hace fluir mas materia por una fuerza preseleccionada, por una presión dada o que se reduce la energía que se precisa para el caudal necesario de flujo.

Algunas explicaciones para este efecto de viscosidad estructural son que muchos líquidos aparentemente homogéneos están formados por varios componentes, partículas de forma irregular o gotitas de un líquido que estas dispersos en otro líquido. Además, existen soluciones de polimeros con largas cadenas moleculares ramificadas y/o entrecruzadas entre si. En estado de reposo los componentes de estos productos tienden a mantener su estado altamente desordenado, originando una gran resistencia interna frente a un flujo forzado o sea una alta viscosidad. Con un gradiente de viscosidad decreciente, las partículas contenidas en el líquido se orientan en la dirección del flujo, las moléculas de cadenas poliméricas se desenredan, se estiran o se orientan paralelas a la dirección del flujo.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

En la formulación 1A<sub>8</sub> y 1B<sub>2</sub>(almidón catiónico A-pectina E) los rangos de viscosidad aparente disminuyen de 236-37.28 CP y de 336-28.49 CP respectivamente.

La formulación 2A<sub>5</sub>(almidón catiónico B-pectina E) presenta un valor alto de viscosidad 23860-2889 CP manteniéndose estos valores de viscosidad superiores a 800 CP durante el análisis.

Las formulaciones 3A<sub>1</sub>, 3A<sub>4</sub> y 3B<sub>6</sub> (almidón aniónico-quitosan) presentan viscosidades distintas, esto debido a que la concentración de los biopolímeros es diferente para cada formulación.

En la 3A<sub>1</sub> la viscosidad cambia de 1184 –200CP manteniéndose en valores mayores a 160CP, en la 3A<sub>4</sub> esta viscosidad tuvo un ligero aumento y posteriormente disminuyo de 258-245 CP, manteniéndose constante en valores mayores a 210 en la formulación. Por ultimo, la 3B<sub>6</sub> presenta una disminución de 105-59.93 CP, manteniéndose valores mayores de 40 CP durante el análisis.

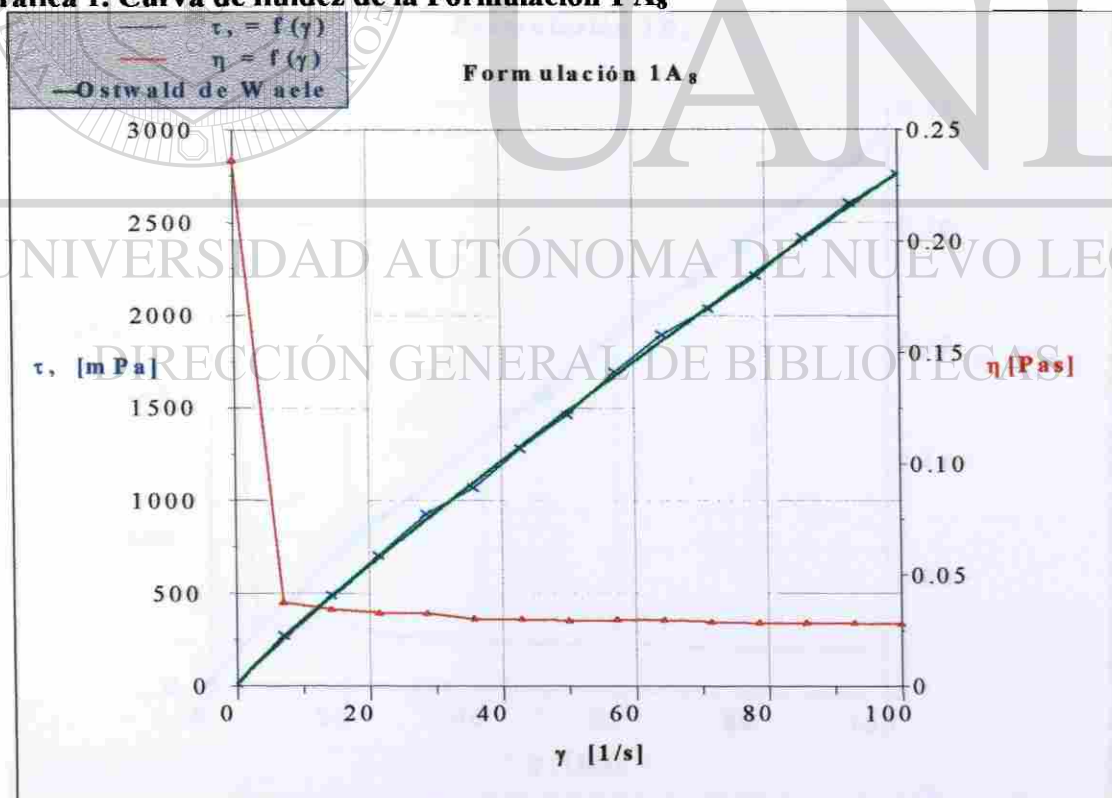
En estas ultimas formulaciones, la relación de biopolímeros variaba de 1:, 1:0.75, y 1:0.50 respectivamente, lo cual afectó el comportamiento de la viscosidad aparente en estas formulaciones.

Existen valores reportados de la viscosidad aparente que presentan distintas marcas comerciales de quitosan, que varían en un rango comprendido entre 360-26 CP dependiendo del tipo de quitosan que se refiera (H. K. No. *et al* 2000 ).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN<sup>®</sup>  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla 8. Comportamiento Reológico de la Formulación 1 A<sub>8</sub>

MUESTREO	T [s]	T_SEG [s]	$\tau$ , [Mpa]	$\gamma$ [1/s]	T [°C]	$\eta$ [Pas]	$\eta$ (CP)
1/1	15.47	15.22	8.951	0.03794	22.8	0.2360	236
1/2	30.94	30.69	267.6	7.178	22.8	0.03728	37.28
1/3	46.46	46.21	489.2	14.32	22.8	0.03416	34.16
1/4	61.95	61.70	699.9	21.46	22.8	0.03261	32.61
1/5	77.40	77.15	928.1	28.60	22.8	0.03245	32.45
1/6	92.85	92.60	1068	35.74	22.8	0.02989	29.89
1/7	108.3	139.0	1278	42.88	22.8	0.02979	29.79
1/8	123.8	108.1	1461	50.02	22.8	0.02921	29.21
1/9	139.2	123.5	1693	57.16	22.8	0.02962	29.62
1/10	154.7	154.4	1894	64.30	22.8	0.02946	29.46
1/11	170.1	169.9	2035	71.44	22.8	0.02849	28.49
1/12	185.6	185.3	2213	78.58	22.8	0.02816	28.16
1/13	201.0	200.8	2420	85.72	22.8	0.02823	28.23
1/14	216.5	216.2	2606	92.86	22.8	0.02806	28.06
1/15	232.0	231.7	2761	100.00	22.8	0.02761	27.61

Gráfica 1. Curva de fluidez de la Formulación 1 A<sub>8</sub>

ThermoHaake RheoWin Pro 2.84

Tabla 9. Comportamiento Reológico de la Formulación 1B<sub>2</sub>

	T [s]	T_SEG [s]	$\tau$ , [Mpa]	$\gamma$ [1/s]	T [° C]	$\eta$ [Pas]	$\eta$ (CP)
1/1	15.51	15.24	8.677	0.03682	22.9	0.236	236
1/2	31.05	30.79	204.5	7.178	22.9	0.02849	28.49
1/3	46.54	46.28	354.5	14.32	22.9	0.02476	24.76
1/4	62.01	61.75	541.8	21.45	22.9	0.02526	25.26
1/5	77.44	77.18	635.8	28.60	22.9	0.02223	22.23
1/6	92.88	92.62	769.3	35.74	22.9	0.02153	21.53
1/7	108.3	108.1	910.0	42.88	22.9	0.02122	21.22
1/8	123.8	123.5	1006	50.02	22.9	0.02012	20.12
1/9	139.2	139.0	1183	57.16	22.9	0.02070	20.70
1/10	154.7	154.4	1319	64.30	22.9	0.02052	20.52
1/11	170.1	169.9	1398	71.44	22.9	0.01957	19.57
1/12	185.6	185.3	1535	78.58	22.9	0.01954	19.54
1/13	201.1	200.8	1657	85.72	22.9	0.01933	19.29
1/14	216.6	216.3	1792	92.86	22.9	0.01929	19.29
1/15	232.0	231.7	1918	100.00	22.9	0.01918	19.18

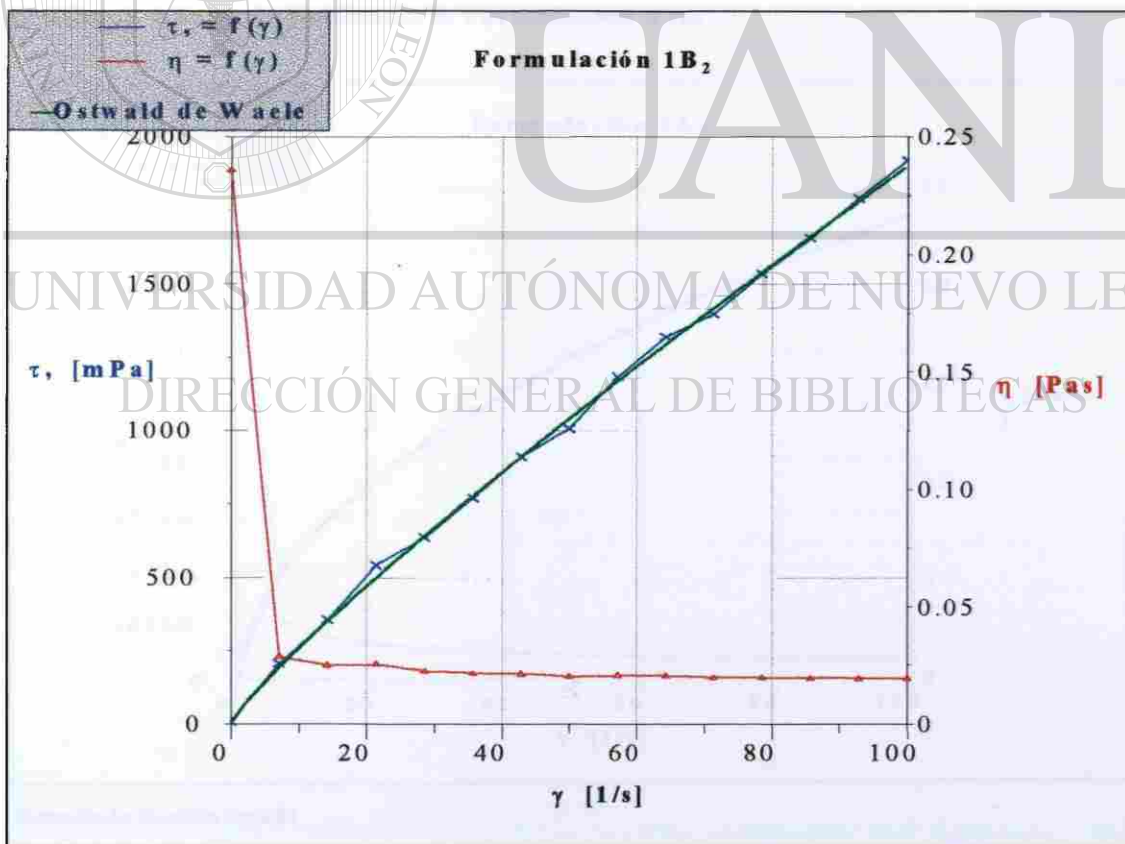
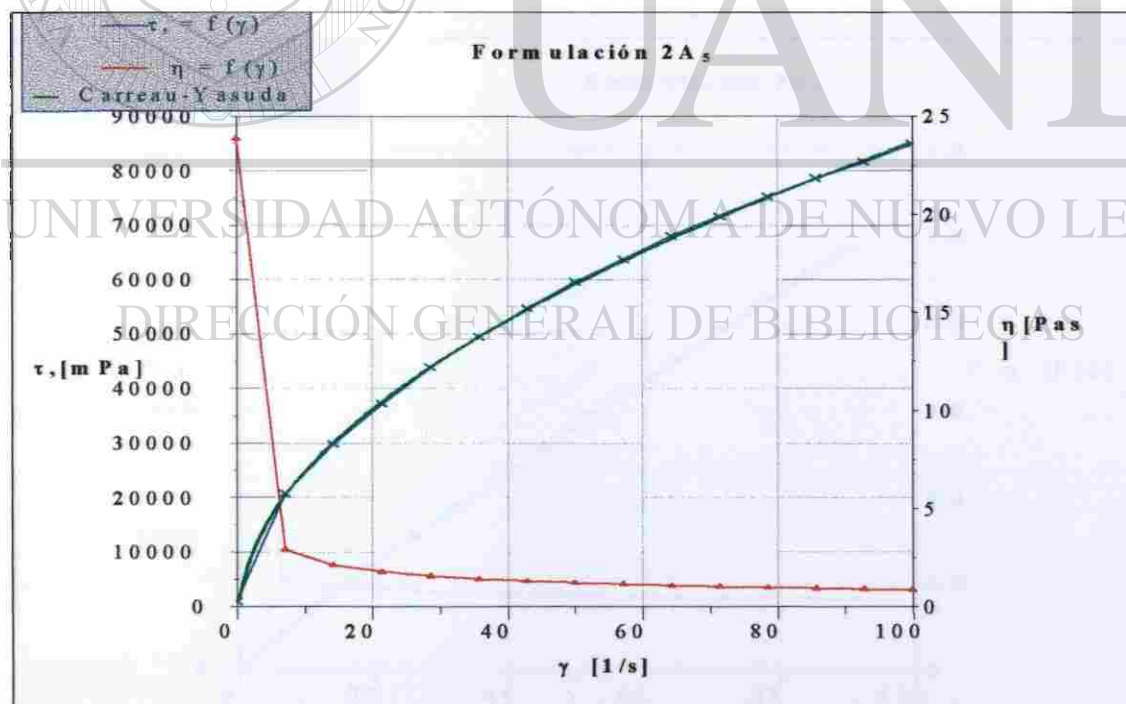
Grafica 2. Curva de fluidez de la Formulación 1B<sub>2</sub>



Tabla 10. Comportamiento Reológico de la Formulación 2A<sub>5</sub>

	T [s]	T_SEG [s]	$\tau$ , [Mpa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	T [°C]	$\eta$ [Pas]	$\eta$ (CP)
1   1	15.53	15.25	881.9	0.03696	21.8	23.86	23860
1   2	31.05	30.77	20730	7.175	21.8	2.889	2889
1   3	46.61	46.33	29850	14.33	21.8	2.083	2083
1   4	62.09	61.82	37210	21.47	21.8	1.733	1733
1   5	77.60	77.33	43780	28.60	21.8	1.531	1531
1   6	93.10	92.82	49430	35.75	21.8	1.383	1383
1   7	108.6	108.3	54670	42.86	21.9	1.275	1275
1   8	124.1	123.8	59460	50.02	21.9	1.189	1189
1   9	139.6	139.3	63690	57.17	21.9	1.114	1114
1   10	155.1	154.8	67980	64.29	21.9	1.057	1057
1   11	170.6	170.3	71590	71.46	21.9	1.002	1002
1   12	186.0	185.8	75240	78.59	21.9	0.957	957
1   13	201.6	201.3	78630	85.72	21.9	0.917	917
1   14	217.0	216.8	81630	92.86	21.9	0.879	879
1   15	232.5	232.3	84850	99.99	21.9	0.849	849

Gráfica 3. Curva de fluidez de la Formulación 2 A<sub>5</sub>

ThermoHaake RheoWin Pro 2.84

Tabla 11. Comportamiento Reológico de la Formulación 3A<sub>1</sub>

	T [S]	T_SEG [S]	$\tau$ , [MPa]	$\gamma$ [1/S]	T [° C]	$\eta$ [PAS]	$\eta$ (CP)
1/1	15.50	15.23	43.44	0.03669	22.6	1.184	1184
½	31.03	30.75	1436	7.178	22.6	0.200	200
1/3	46.49	46.22	2791	14.32	22.6	0.195	195
¼	61.99	61.72	3971	21.46	22.6	0.185	185
1/5	77.49	77.22	5187	28.60	22.6	0.181	181
1/6	92.98	92.71	6251	35.74	22.6	0.175	175
1/7	108.5	108.3	7496	42.88	22.6	0.175	175
1/8	124.1	123.8	8536	50.02	22.6	0.171	171
1/9	139.7	139.4	9752	57.15	22.6	0.171	171
1/10	155.2	154.9	10800	64.30	22.6	0.168	168
1/11	170.6	170.3	11930	71.43	22.6	0.167	167
1/12	186.1	185.9	13050	78.59	22.6	0.166	166
1/13	201.6	201.4	14230	85.72	22.6	0.166	166
1/14	217.1	216.8	15280	92.84	22.6	0.165	165
1/15	232.6	232.3	16230	100.0	22.6	0.162	162

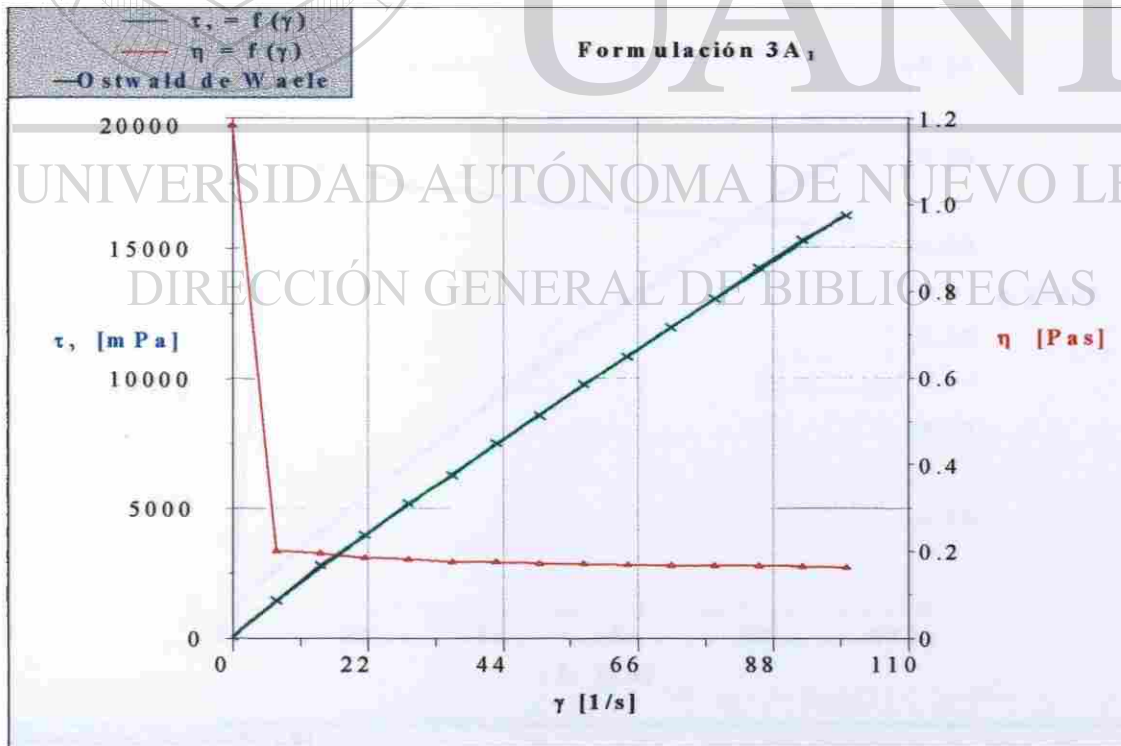
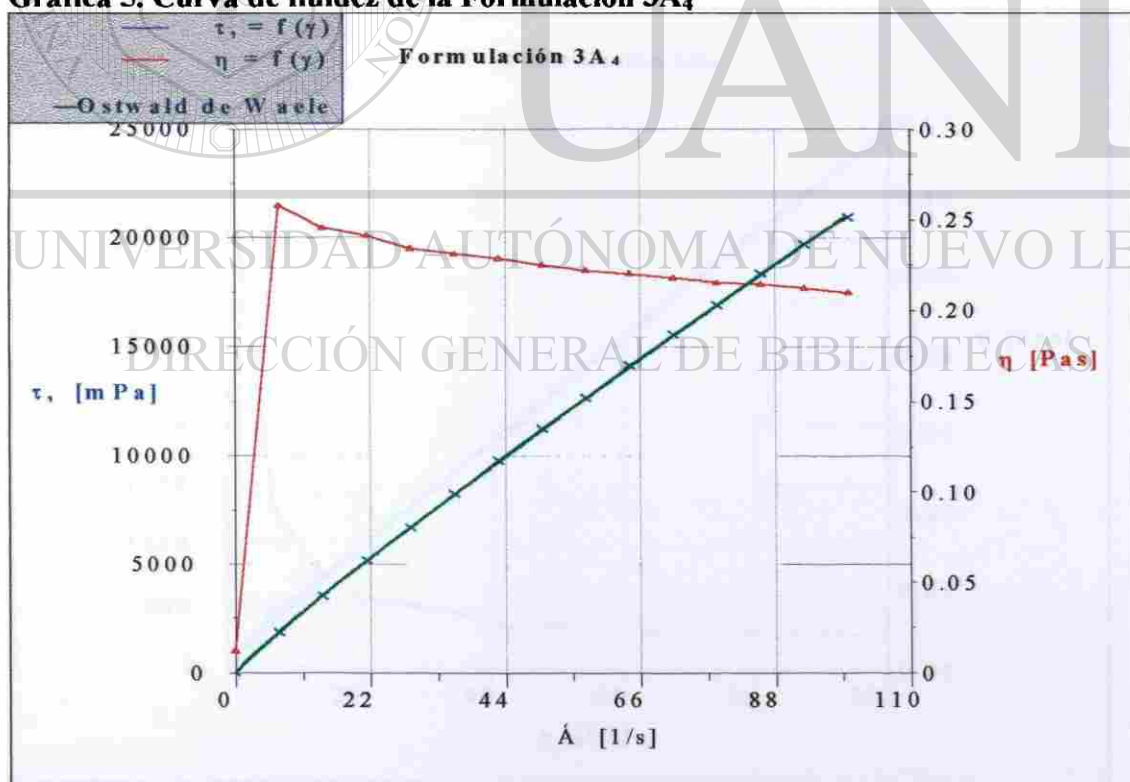
Gráfica 4. Curva de fluidez de la Formulación 3A<sub>1</sub>

Tabla 12. Comportamiento Reológico de la formulación de 3A<sub>4</sub>

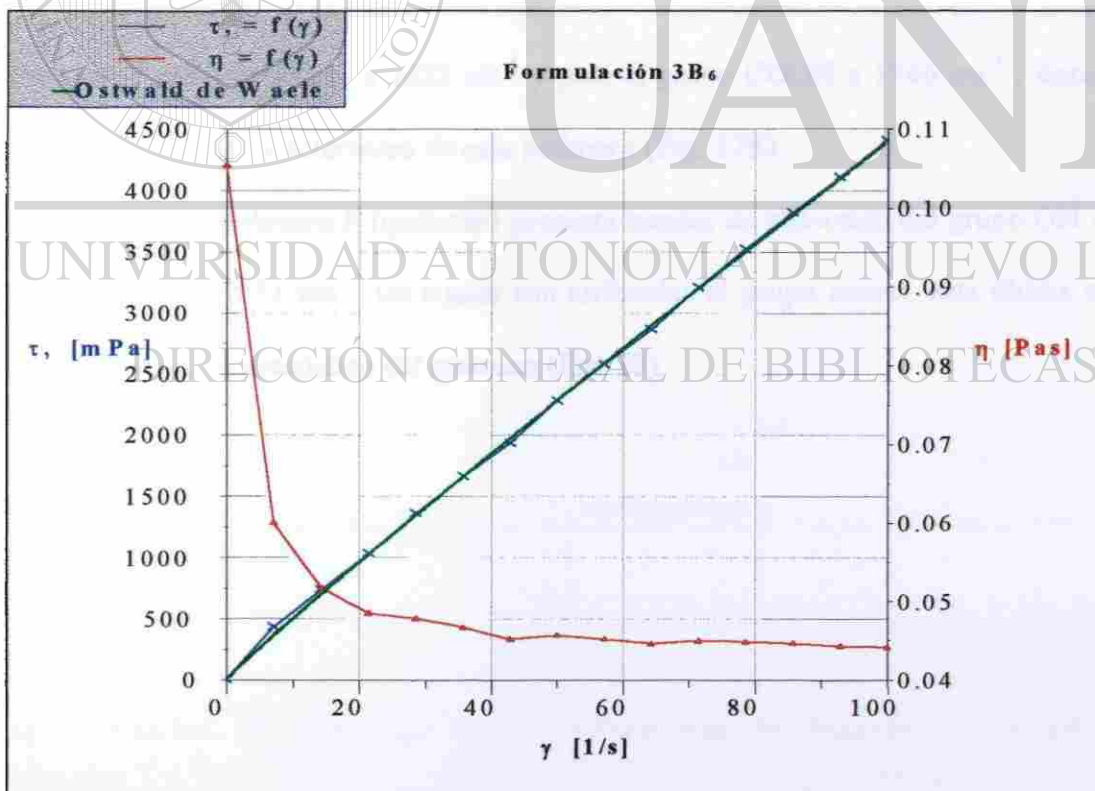
	T [s]	T_SEG [s]	$\tau$ , [MPa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	T [°C]	$\eta$ [Pas]	$\eta$ (CP)
1   1	15.47	15.23	0.450	0.03772	22.2	0.01192	119.2
1   2	30.97	30.72	1849	7.177	22.2	0.258	258
1   3	46.47	46.22	3509	14.32	22.2	0.245	245
1   4	61.95	61.70	5168	21.46	22.2	0.241	241
1   5	77.46	77.21	6689	28.60	22.2	0.234	264
1   6	92.90	92.65	8248	35.73	22.2	0.231	231
1   7	108.4	108.2	9785	42.88	22.2	0.228	228
1   8	123.9	123.7	11240	50.02	22.2	0.225	225
1   9	139.5	139.2	12680	57.16	22.2	0.222	222
1   10	154.9	154.7	14150	64.29	22.2	0.220	220
1   11	170.4	170.2	15560	71.43	22.2	0.218	218
1   12	185.9	185.6	16920	78.58	22.2	0.215	215
1   13	201.4	201.2	18370	85.72	22.2	0.214	214
1   14	216.9	216.6	19710	92.87	22.2	0.212	212
1   15	232.4	232.1	20960	100.0	22.2	0.210	210

Gráfica 5. Curva de fluidez de la Formulación 3A<sub>4</sub>

ThermoHaake RheoWin Pro 2.84

Tabla 13. Comportamiento Reológico de la formulación 3B<sub>6</sub>

	T [s]	T_SEG [s]	$\tau$ , [Mpa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	T [° C]	$\eta$ [Pas]	$\eta$ (CP)
1   1	15.58	15.33	3.911	0.03715	22.6	0.105	105
1   2	31.09	30.84	430.2	7.178	22.6	0.05993	59.93
1   3	46.59	46.34	738.7	14.32	22.6	0.05160	51.60
1   4	62.08	61.84	1038	21.46	22.6	0.04839	48.39
1   5	77.58	77.33	1367	28.60	22.6	0.04779	47.79
1   6	93.06	92.81	1667	35.74	22.6	0.04663	46.63
1   7	108.6	108.3	1935	42.88	22.6	0.04512	45.12
1   8	124.0	123.8	2283	50.02	22.6	0.04563	45.63
1   9	139.5	139.3	2581	57.16	22.6	0.04515	45.15
1   10	155.1	154.8	2863	64.31	22.6	0.04452	44.52
1   11	170.6	170.3	3209	71.44	22.6	0.04492	44.92
1   12	186.0	185.8	3520	78.58	22.6	0.04479	44.79
1   13	201.5	201.3	3822	85.72	22.6	0.04459	44.59
1   14	217.1	216.8	4108	92.86	22.6	0.04424	44.24
1   15	232.6	232.3	4405	100.00	22.6	0.04405	44.05

Gráfica 6. Curva de fluidez de la Formulación 3B<sub>6</sub>

ThermoHaake RheoWin Pro 2.84

## Caracterización por Infrarrojo

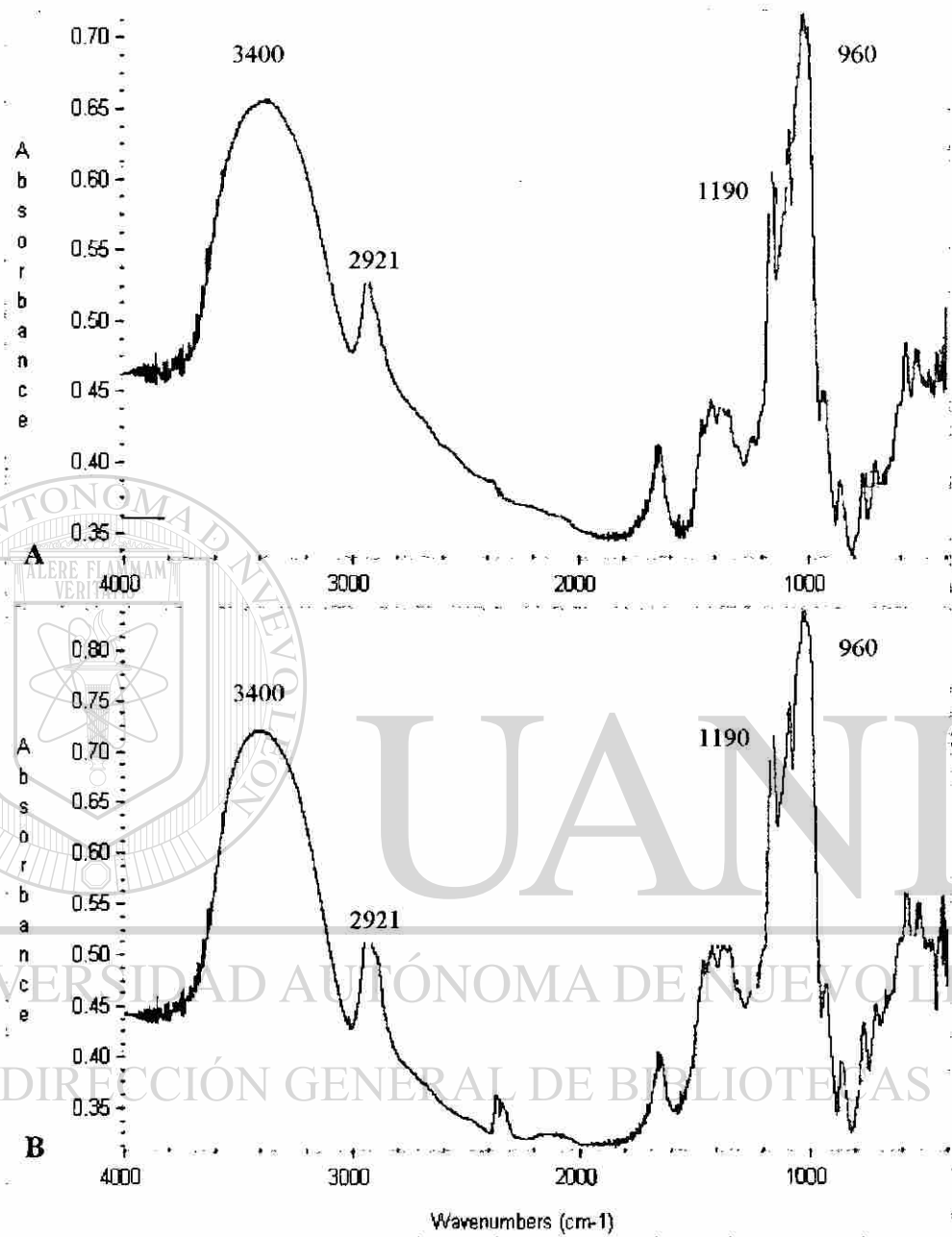
Los espectros de espectroscopia de infrarrojo correspondientes a cada uno de los polímeros se muestran en la Figuras 26-28.

Los espectros de los polímeros A, B y D presentaron bandas de absorción amplia correspondiente al grupo OH a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , con una banda menor a  $2921\text{ cm}^{-1}$  y un juego de bandas de absorción fuerte característico del grupo C-O, entre  $1190$  y  $960\text{ cm}^{-1}$ . Estos grupos se presentaron en todos los almidones, encontrando diferencias principalmente en la región de la huella digital.

Tomando como banda señal la presente en la región  $1190-960\text{ cm}^{-1}$ . (Fig. 26-27D).

El polímero E (pectina) mostró una banda característica de absorción del grupo OH a  $3400\text{ cm}^{-1}$  del grupo C-O a  $1023\text{ cm}^{-1}$  y para el grupo COOH a  $1746\text{ cm}^{-1}$ , siendo este último el pico señal característico de este polímero (Fig. 27E).

Por otra parte, el polímero F (quitosan) presenta bandas de absorción del grupo OH a  $3400\text{ cm}^{-1}$  y a  $1598$  y  $1651\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son atribuidas al grupo amino, esta última tomada como pico señal característico del quitosan (Fig. 28).



**Fig.26. Especto de infrarrojo por transformadas de Fourier de los polímeros catiónicos A y B.**

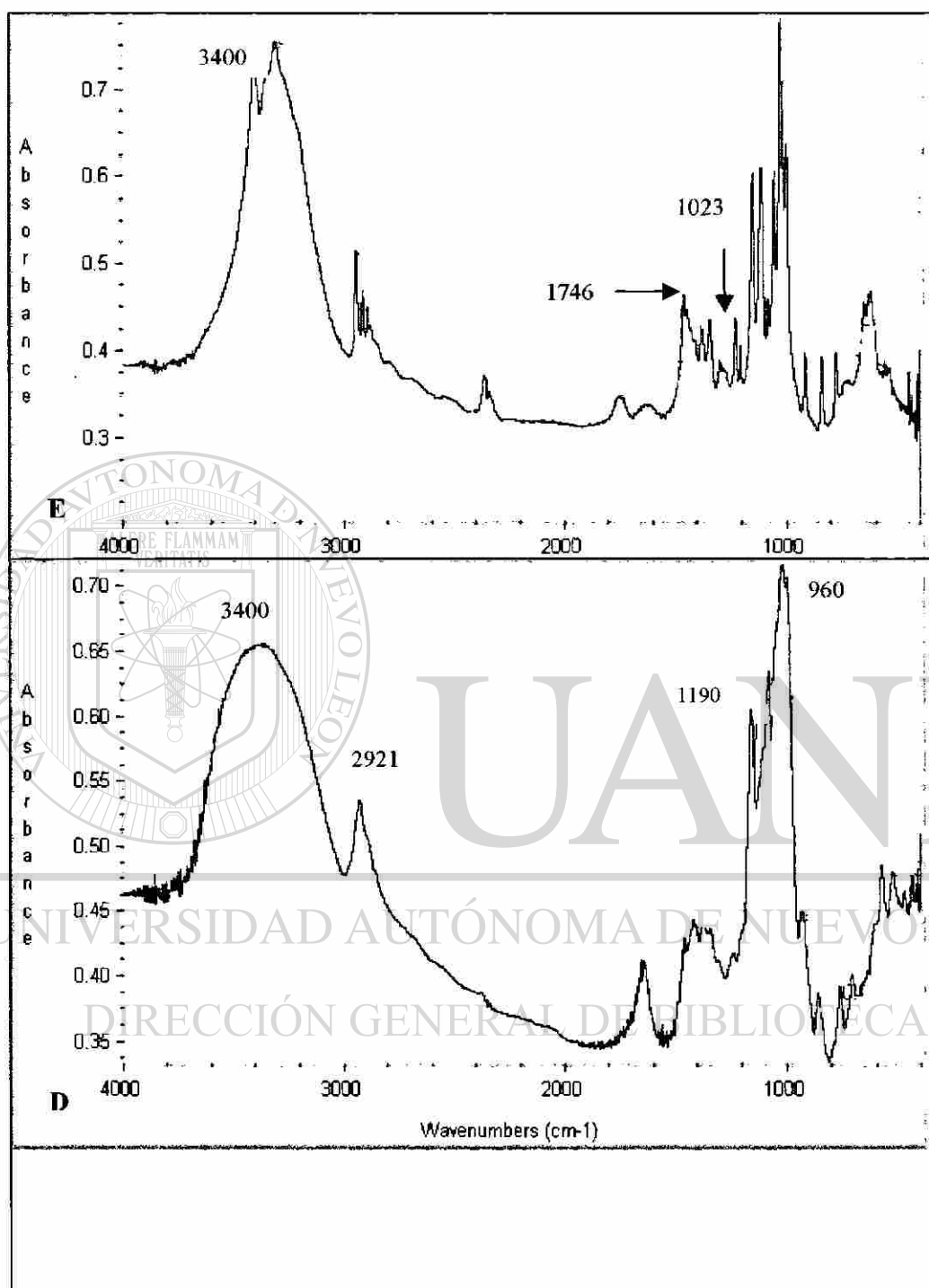
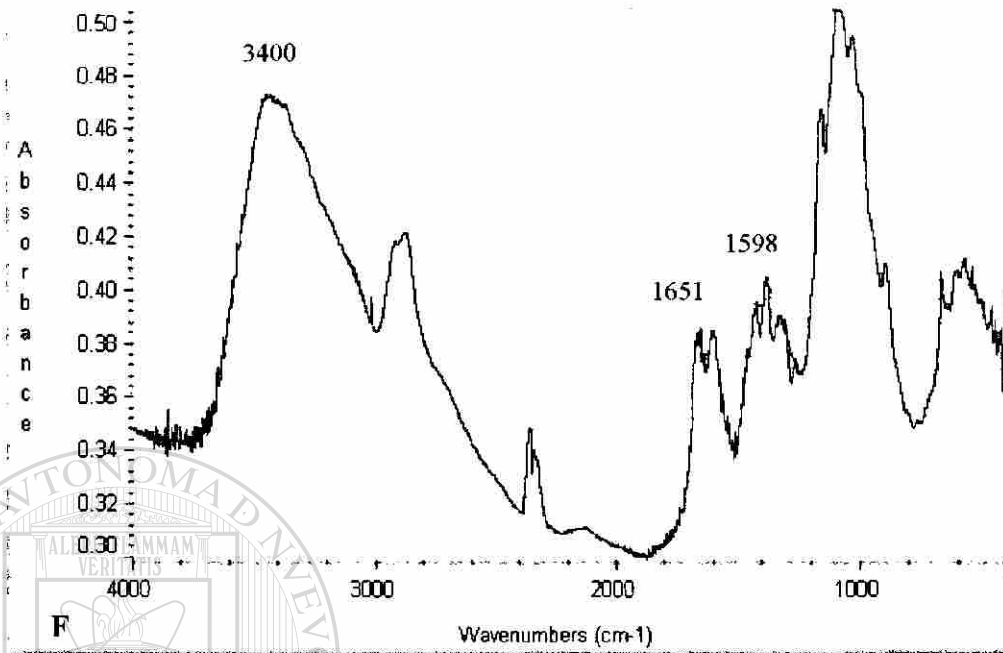


Fig. 27. Especto de infrarrojo por transformadas de Fourier de los polímeros aniónicos D y E.



**Fig.28. Especto de infrarrojo por transformadas de Fourier del polímero catiónico F.**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



---

## ELABORACIÓN DE LAS PELICULAS PLÁSTICAS

Los plásticos tienen la ventaja de poder variar de presentación, por lo que se pueden encontrar en una gran variedad de presentaciones que van desde envases rígidos hasta envases o películas plásticas. Cuando se habla de películas generalmente se hace referencia a materiales plásticos presentados en espesores que no excedan a 0.010 pulg (0.254 mm), ya que los espesores mayores se conocen como hojas (Rodríguez,1991). Estas películas pueden obtenerse de 3 procesos, principalmente: por “casting” (vaciado en placa), por calandrado y por extrusión.

El método por el cual fueron elaboradas estas películas fue el de casting o colada, donde pueden convertirse en películas los plásticos solubles en algún disolvente o que se puedan dispersar. Se entiende por dispersión una suspensión estable con tamaño de partícula muy reducido, de tal forma que la solución es dispersada en un recipiente, posteriormente el solvente es evaporado y la película es recuperada.

### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Se prepararon un total de 9 formulaciones para cada una de las combinaciones, es decir, (Polímero catiónico A- Polímero aniónico E) Grupo 1, (Polímero Catiónico B- Polímero aniónico E), Grupo 2 (Polímero Aniónico D-Polímero catiónico F) Grupo 3. Las propiedades físico-mecánicas que presentan estas membranas se muestran en las tablas (14-16) respectivamente para cada formulación.

## PRUEBAS FÍSICO-MECÁNICAS

Para seleccionar la mejor formulación obtenida a partir de cada grupo, se compararon las concentraciones de los biopolímeros y los tipos de plastificante, en el grupo 1 (Almidón catiónico A-Pectina,) mediante un análisis de varianza (ANOVA) muestra que el comportamiento de la resistencia a la tensión presenta una alta diferencia significativa ( $F= 16.36, P<0.05$ ). La prueba de rango múltiple de Tukey mostró cinco diferentes grupos de homogeneidad (tabla 12). El comportamiento de la elongación en este grupo muestra una diferencia significativa ( $F= 3.95 P<0.05$ ). La prueba de rango múltiple de Tukey mostró 4 diferentes grupos de homogeneidad (tabla 14).

Encontrando que para la concentración de los biopolímeros 1:1, las mejores formulaciones fueron las obtenidas con glicerol como plastificante. Para la concentración 1:0.75 no hubo diferencia con el tipo de plastificante utilizado, y la concentración 1:0.50 encontramos que la mejor fue la obtenida a partir del polietilenglicol.

Por lo tanto, se seleccionaron las formulaciones 1A<sub>3</sub> y la 1B<sub>2</sub>.

Al someter las películas obtenidas a partir del primer grupo 2 (Almidón catiónico B-Pectina,) muestra que el comportamiento de la resistencia a la tensión presenta una alta diferencia significativa ( $F= 7.963, P<0.05$ ). La prueba de rango múltiple de Tukey mostró cinco diferentes grupos de homogeneidad (tabla 14). El comportamiento de la elongación en este grupo muestra una diferencia significativa ( $F= 1.766.P<0.05$ ). La prueba de rango múltiple de Tukey mostró un solo grupos de homogeneidad (tabla 15).

Encontrando que la mejor formulación fue, donde la relación de los biopolímeros es 1:0.75 con 0.2 % de polietilenglicol. En el porcentaje de elongación de estas formulaciones, no hubo diferencia entre el tipo de plastificante ni la concentración de biopolímeros.

Se seleccionó la formulación 2A<sub>5</sub> para pruebas posteriores.

Las películas obtenidas a partir del grupo 3 (Almidón aniónico D-Quitosan F) al ser sometidas a un análisis de varianza ANOVA encontramos que existía una alta diferencia significativa ( $F = 14.8$ ;  $P < 0.05$ ). La prueba de rango múltiple de Tukey mostró cinco diferentes grupos de homogeneidad (tabla 16). Cuando se evalúa el Porcentaje de Elongación mediante un análisis de varianza muestra que existe diferencia significativa ( $F = 3.872$ ;  $P < 0.05$ ) la prueba de rango múltiple de Tukey mostró cuatro grupos de homogeneidad.

Las formulaciones que presentan mejores propiedades son 3A<sub>1</sub>, 3A<sub>4</sub>, con una concentración de 0.2% de polietilenglicol como plastificante, seguida de la formulación 3B<sub>6</sub> con glicerol como plastificante.

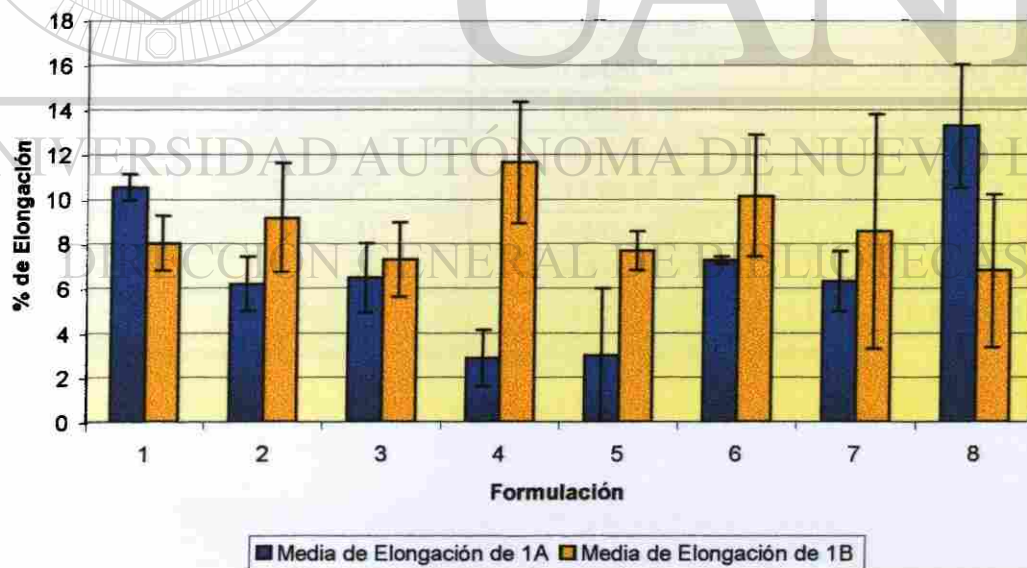
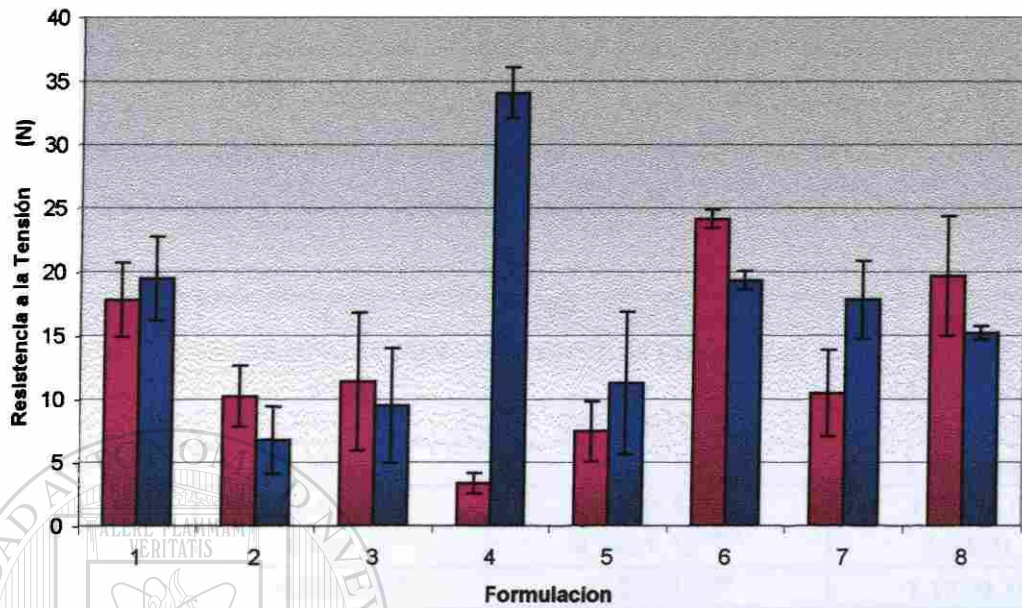
Las cuales fueron seleccionadas para realizar las pruebas posteriores.

La resistencia a la tensión reportado para películas de quitosan utilizando ácido acético, láctico se reporta en los rangos entre 18.56-23.96 Mpa, con valores de elongación de 24.57-32.19 % (Caner, *et al*, 1998). Estos valores se encuentran en los rangos obtenidos en estas formulaciones en cuanto a resistencia a la tensión se refiere, sin embargo, esto es diferente a la elongación.

**Tabla 14. Propiedades Físico-Mecánicas de las películas plásticas formuladas a partir del Grupo 1 .**

<b>FORMULACIÓN</b>	<b>% DE ELONGACIÓN ±D.S.</b>	<b>RESISTENCIA A LA TENSIÓN (Mpa) ±D.S.</b>	<b>ESPESOR PROMEDIO ±D.S. Mils / <math>\mu\text{m}^a</math></b>
1A <sub>1</sub>	(10.53±0.58) <sup>c,d,e,f</sup>	(17.93±2.90) <sup>b,c,d</sup>	1.55±0.18 <sup>a,b,c</sup>
1A <sub>2</sub>	(2.84±1.27) <sup>e,f</sup>	(3.33±0.79) <sup>f</sup>	1.34±0.19 <sup>b,c</sup>
1A <sub>3</sub>	(6.38±1.56) <sup>a,b,c,d</sup>	(10.86±5.41) <sup>b,c,d,e,f</sup>	1.21±0.19 <sup>b,c</sup>
1A <sub>4</sub>	(6.26±1.22) <sup>b,c,d</sup>	(10.40±2.42) <sup>c,d,e,f</sup>	1.18±0.19 <sup>b,c</sup>
1A <sub>5</sub>	(3.90±3.00) <sup>c,d</sup>	(7.42±2.35) <sup>e,f</sup>	1.27±0.80 <sup>b,c</sup>
1A <sub>6</sub>	(13.46±0.17) <sup>a</sup>	(20.06.12±0.72) <sup>b,c</sup>	1.26±0.10 <sup>b,c</sup>
1A <sub>7</sub>	(6.60±1.33) <sup>a,b,c,d</sup>	(12.23±3.38) <sup>c,d,e,f</sup>	1.14±0.11 <sup>b,c</sup>
1A <sub>8</sub>	(7.28±2.76) <sup>a,b,c,d</sup>	(24.13±4.68) <sup>b</sup>	1.44±0.18 <sup>a,b,c</sup>
1B <sub>1</sub>	(8.08±1.24) <sup>a,b,c,d</sup>	(19.45±3.27) <sup>b,c,d</sup>	1.44±0.20 <sup>a,b,c</sup>
1B <sub>2</sub>	(11.85±2.72) <sup>a,b</sup>	(34.05±2.00) <sup>a</sup>	1.34±0.28 <sup>b,c</sup>
1B <sub>3</sub>	(9.40±1.65) <sup>a,b,c,d</sup>	(17.96±4.50) <sup>b,c,d</sup>	1.56±0.19 <sup>a,b,c</sup>
1B <sub>4</sub>	(9.36±2.45) <sup>a,b,c,d</sup>	(7.03±2.65) <sup>e,f</sup>	0.80±0.19 <sup>c</sup>
1B <sub>5</sub>	(7.38±0.88) <sup>a,b,c,d</sup>	(12.30±5.61) <sup>c,d,e,f</sup>	2.2±0.28 <sup>a</sup>
1B <sub>6</sub>	(7.25±2.72) <sup>a,b,c,d</sup>	(19.33±0.72) <sup>b,c,d</sup>	1.71±0.80 <sup>a,b</sup>
1B <sub>7</sub>	(7.38±5.25) <sup>a,b,c,d</sup>	(10.20±3.06) <sup>d,e,f</sup>	2.07±0.10 <sup>a</sup>
1B <sub>8</sub>	(10.38±3.41) <sup>a,b,c</sup>	(19.33±0.51) <sup>b,c,d</sup>	1.18±0.38 <sup>b,c</sup>

A Polietilenglicol, B Glicerol promedio de 3 repeticiones <sup>a</sup>Mil Milésimas de pulgada  $\mu\text{m}$ ; micra o micrómetro

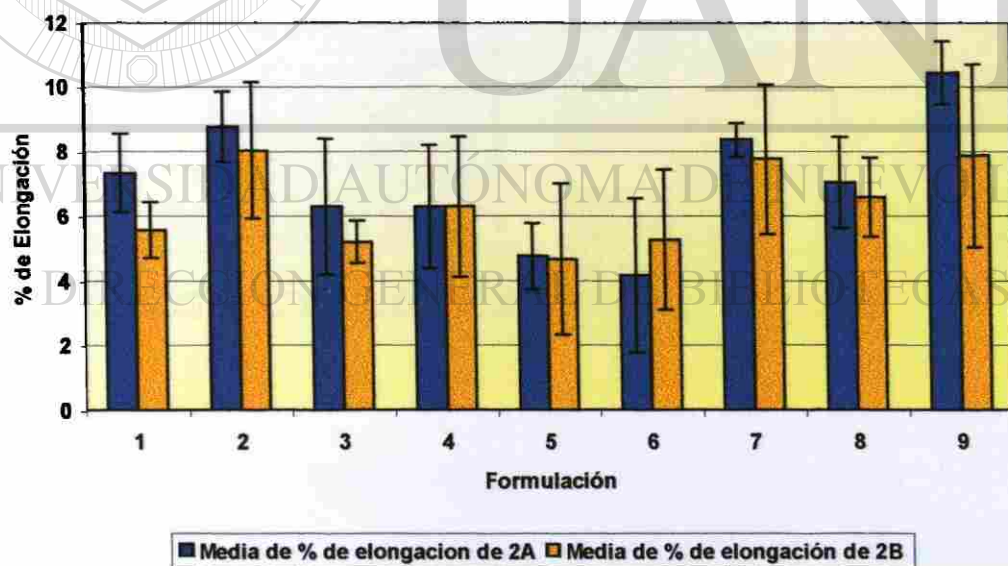
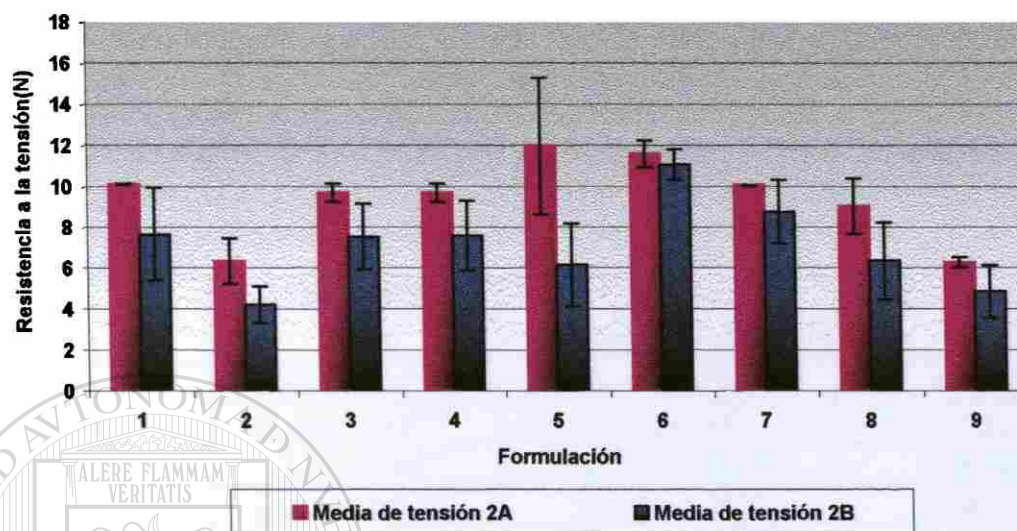


**Gráfica 7. Propiedades fisicomécnicas de las películas plásticas del grupo 1.**

**Tabla 15. Propiedades Físico-Mecánicas de las películas plásticas formuladas a partir del Grupo 2**

FORMULACIÓN 2	% DE ELONGACIÓN ±D.S.	RESISTENCIA A LA TENSIÓN (Mpa)±D.S.	ESPESOR PROMEDIO ±D.S. Mils / $\mu\text{m}^a$
2A <sub>1</sub>	7.4±1.21 <sup>a</sup>	10.09 ±0.02 <sup>a,b,c</sup>	1.37±0.98 <sup>a,b</sup>
2A <sub>2</sub>	8.36±0.52 <sup>a</sup>	10.03±0.02 <sup>a,b,c</sup>	1.139±0.88 <sup>a,b,c</sup>
2A <sub>3</sub>	6.4±2.1 <sup>a</sup>	9.69±0.43 <sup>a,b,c</sup>	1.24±0.17 <sup>a,b,c</sup>
2A <sub>4</sub>	8.8±1.10 <sup>a</sup>	6.39±1.12 <sup>c,d,e</sup>	1.44±0.16 <sup>a</sup>
2A <sub>5</sub>	4.86±1.03 <sup>a</sup>	12.24±3.32 <sup>a</sup>	1.17±0.10 <sup>a,b,c</sup>
2A <sub>6</sub>	4.53±2.39 <sup>a</sup>	11.56±0.65 <sup>a,b</sup>	1.12±0.13 <sup>a,b,c</sup>
2A <sub>7</sub>	6.5±2.1 <sup>a</sup>	9.69±0.42 <sup>a,b,c</sup>	1.05±0.42 <sup>a,b,c</sup>
2A <sub>8</sub>	7.13±1.40 <sup>a</sup>	9.09±1.34 <sup>a,b,c</sup>	1.06±0.77 <sup>a,b,c</sup>
2A <sub>9</sub>	10.46±1.90 <sup>a</sup>	6.26±0.23 <sup>c,d,e</sup>	1.26±0.45 <sup>a,b,c</sup>
2B <sub>1</sub>	5.61±0.87 <sup>a</sup>	8.01 ±2.26 <sup>a,b,c,d,e</sup>	1.23±0.77 <sup>a,b,c</sup>
2B <sub>2</sub>	8.08±0.87 <sup>a</sup>	4.24±0.89 <sup>e</sup>	0.96±0.67 <sup>b,c</sup>
2B <sub>3</sub>	5.21±0.65 <sup>a</sup>	7.64±1.61 <sup>b,c,d,e</sup>	1.04±0.20 <sup>b,c</sup>
2B <sub>4</sub>	6.51±2.15 <sup>a</sup>	7.70±1.70 <sup>b,c,d,e</sup>	1.34±0.13 <sup>a,b</sup>
2B <sub>5</sub>	5.08±1.13 <sup>a</sup>	6.37±2.04 <sup>c,d,e</sup>	1.35±0.15 <sup>a,b</sup>
2B <sub>6</sub>	5.6±2.17 <sup>a</sup>	11.07±0.74 <sup>a,b</sup>	1.23±0.71 <sup>a,b,c</sup>
2B <sub>7</sub>	8.01±2.31 <sup>a</sup>	8.84±1.54 <sup>a,b,c,d</sup>	0.92±0.12 <sup>c</sup>
2B <sub>8</sub>	6.31±1.22 <sup>a</sup>	6.55±1.89 <sup>c,d,e</sup>	0.88±0.81 <sup>c</sup>
2B <sub>9</sub>	8.15±2.82 <sup>a</sup>	4.95±1.28 <sup>d,e</sup>	0.86±0.20 <sup>c</sup>

A Polietilenglicol, B Glicerol promedio de 3 repeticiones <sup>a</sup>Mil Milésimas de pulgada  $\mu\text{m}$ ; micra o micrómetro



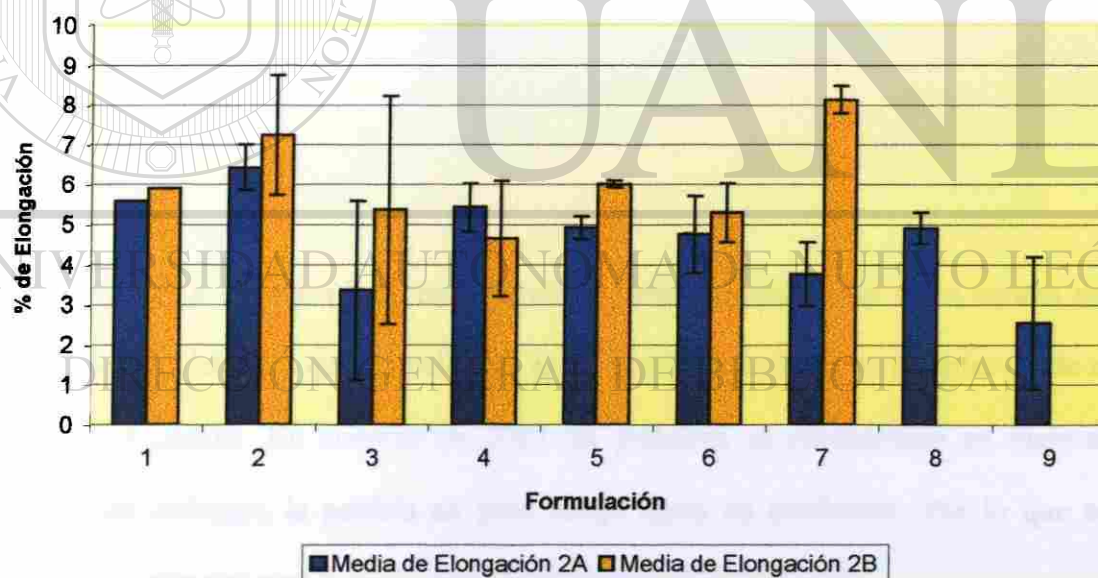
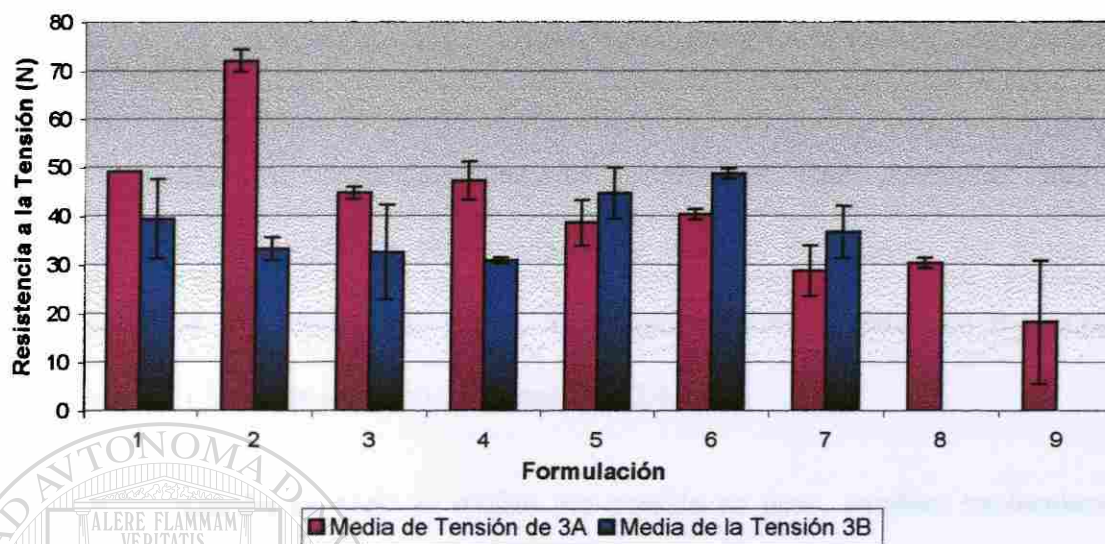
**Gráfica 8. Propiedades fisicomécnicas de las películas plásticas del grupo 2.**

**Tabla 16. Propiedades Físico-Mecánicas de las películas plásticas formuladas a partir del Grupo 3**

FORMULACIÓN 3	% DE ELONGACIÓN ±D.S.	RESISTENCIA A LA TENSIÓN (Mpa)±D.S.	ESPESOR PROMEDIO Mils / μm <sup>a</sup>
3A <sub>1</sub>	(5.59±0.56) <sup>a,b,c,d</sup>	(48.96 ± 2.30) <sup>b</sup>	1.9±0.30 <sup>a</sup>
3A <sub>2</sub>	(5.43±0.28) <sup>a,b,c,d</sup>	(47.3±4.61) <sup>b,c</sup>	1.57±0.42 <sup>a</sup>
3A <sub>3</sub>	(3.38±0.60) <sup>c,d</sup>	(44.72±3.92) <sup>b,c,d</sup>	1.76±0.38 <sup>a</sup>
3A <sub>4</sub>	(6.70±2.22) <sup>a,b,c</sup>	(71.99±1.20) <sup>a</sup>	2.04±0.20 <sup>a</sup>
3A <sub>5</sub>	(4.97±0.96) <sup>a,b,c,d</sup>	(38.56±1.00) <sup>b,c,d</sup>	1.47±0.50 <sup>a</sup>
3A <sub>6</sub>	(4.75±0.78) <sup>a,b,c,d</sup>	(40.28±5.15) <sup>b,c,d</sup>	1.57±0.40 <sup>a</sup>
3A <sub>7</sub>	(3.76±0.37) <sup>b,c,d</sup>	(28.70±1.03) <sup>d,e</sup>	1.62±0.15 <sup>a</sup>
3A <sub>8</sub>	(5.09±1.65) <sup>a,b,c,d</sup>	(32.23±12.67) <sup>c,d,e</sup>	1.73±0.22 <sup>a</sup>
3A <sub>9</sub>	(2.54±0.17) <sup>d</sup>	(18.12±2.02) <sup>e</sup>	1.59±0.43 <sup>a</sup>
3B <sub>1</sub>	(6.01±1.50) <sup>a,b,c,d</sup>	(39.80±8.11) <sup>b,c,d</sup>	1.7±0.48 <sup>a</sup>
3B <sub>2</sub>	(7.61±2.85) <sup>a,b</sup>	(33.13±2.31) <sup>b,c,d,e</sup>	1.36±0.32 <sup>a</sup>
3B <sub>3</sub>	(5.50±1.44) <sup>a,b,c,d</sup>	(33.56±9.68) <sup>b,c,d,e</sup>	1.5±0.10 <sup>a</sup>
3B <sub>4</sub>	(4.64±0.08) <sup>a,b,c,d</sup>	(30.83±0.55) <sup>d,e</sup>	1.72±0.45 <sup>a</sup>
3B <sub>5</sub>	(6.01±0.74) <sup>a,b,c,d</sup>	(44.51±5.23) <sup>b,c,d</sup>	1.6±0.18 <sup>a</sup>
3B <sub>6</sub>	(5.29±0.34) <sup>a,b,c,d</sup>	(48.55±1.01) <sup>b</sup>	1.85±0.25 <sup>a</sup>
3B <sub>7</sub>	(8.23±1.64) <sup>a</sup>	(36.62±5.29) <sup>b,c,d</sup>	2.2±0.10 <sup>a</sup>

A Polietilenglicol, B Glicerol promedio de 3 repeticiones <sup>a</sup>Mil Milésimas de pulgada μm; micra o micrómetro





**Gráfica 9. Propiedades fisicomécnicas de las películas plásticas del grupo 3.**

---

## EVALUACIÓN DE LA BIODEGRADACIÓN DE LAS PELÍCULAS SELECCIONADAS

Las películas que presentaron mejores propiedades físico-mecánicas fueron elaboradas para la evaluación de biodegradación y pruebas de barrera, del grupo 1 (Almidón catiónico A-pectina) 1A<sub>8</sub>, y 1B<sub>2</sub>, del grupo 2 (Almidón catiónico B-pectina) 2A<sub>5</sub>, y del grupo 3 (Almidón aniónico-quitosan) 3A<sub>1</sub>, 3A<sub>4</sub>, 3B<sub>6</sub>.

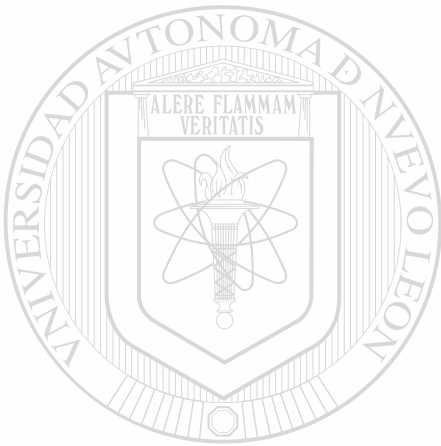
La biodegradación en suelo se evaluó por pérdida en peso, cambios moleculares mediante la técnica de IRTF y por microscopia electrónica de barrido, la caracterización de tipo de suelo y el monitoreo de las condiciones ambientales, pH y temperatura del suelo durante las evaluaciones.

### Perdida en Peso

La evaluación de la pérdida en peso en las películas analizadas en el verano del 2001 no se realizó, debido a que las películas se encontraban sumamente dañadas desde el primer día de muestreo. En invierno de 2001 las películas se encontraban en mejores condiciones, sin embargo, la pérdida en peso arrojó datos no confiables. Por lo que se descarto como parámetro para la evaluación de la degradación (Tabla 18).

### **Análisis de la flora Microbiana adherida a la muestra**

En el experimento de suelo realizado en el período de verano de 2001, se determinó la microflora adherida a la superficie de las películas ( tabla 17), en su mayoría se trataba de especies consideradas como flora normal del suelo principalmente hongos. El análisis fisicoquímico del suelo se muestra en la tabla 19, se trata de un tipo de suelo arcilloso.



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**Tabla 17 . Número de microorganismos adheridos por cm<sup>2</sup> de muestra de los formulados colocados en suelo de jardín Verano 2001.**

DÍA DE MUESTREO	2A <sub>5</sub>	3A <sub>1</sub>	3A <sub>4</sub>	3B <sub>6</sub>	1A <sub>8</sub>	1B <sub>2</sub>
3	35X10 <sup>3</sup>	36X10 <sup>3</sup>	29X10 <sup>3</sup>	45X10 <sup>3</sup>	55X10 <sup>3</sup>	58X10 <sup>3</sup>
6	67X10 <sup>4</sup>	49X10 <sup>4</sup>	54X10 <sup>5</sup>	N.D	35X10 <sup>4</sup>	43X10 <sup>3</sup>
9	42X10 <sup>5</sup>	67X10 <sup>4</sup>	89X10 <sup>5</sup>	35X10 <sup>4</sup>	97X10 <sup>4</sup>	89X10 <sup>4</sup>
12	55X10 <sup>5</sup>	33X10 <sup>4</sup>	32X10 <sup>5</sup>	26X10 <sup>4</sup>	36X10 <sup>4</sup>	42X10 <sup>4</sup>
15	28X10 <sup>5</sup>	35X10 <sup>5</sup>	45X10 <sup>6</sup>	69X10 <sup>5</sup>	48X10 <sup>5</sup>	65X10 <sup>5</sup>

Promedio de 3 repeticiones

**Tabla18. Condiciones del Suelo en las diferentes fechas de colecta.**

día de muestreo	H % Verano	H % Invierno	T°C Verano	T°C Invierno	pH
0	26.9	8.2	37	25	7.83
3	16.67	7.3	35	21	7.25
6	24.28	6.2	36	20	7.72
9	21.89	5.9	37	19	7.80
12	15.89	6.4	36	20.5	7.80
15	17.73	6.8	35	22	7.81

**Tabla 19. Análisis Fisicoquímico del suelo de jardín, ubicado en la facultad de C. Biológicas de la U.A.N.L.**

CO <sub>2</sub>	0 meq/l		
Ca	6.8 meq/l		
Mg	12.4 meq/l		
Cl <sub>2</sub>	11.8 meq/l		
pH	7.8		
C.E.	0.6 mmhos		
Densidad	1.654		
M.O.	7.2%		
% Nitrógeno	0.421		
Textura	Arcilla 39.94	Limo 24.89	arena 35.17

## ESPECTROFOTOMETRÍA DE INFRARROJO

El análisis de espectroscopia de Infrarrojo puede ser usada para cuantificar la biodegradación de mezclas de polímeros En 1995. Imam *et al* utilizaron esta técnica para cuantificar la degradación de películas elaboradas a base de almidón y Polihidroxibutirato-co-valerato . El almidón presenta una región de absorción en  $900-1200\text{ cm}^{-1}$ . Los cambios en la concentración del almidón de las películas en estudio pudo ser monitoreada mediante la disminución en los picos de absorción, antes y después de ser sometida al ambiente de biodegradación. ( Arévalo N. K, 1996 ,Dalev P.G. 2000).

Los cambios sufridos en las películas se deben a factores bióticos y abióticos. Debido a la presencia de una gran diversidad microbiana, incluyendo hongos, bacterias, insectos, levaduras, algas y protozoarios, los cuales pueden estar presentes en rangos de  $500 \times 10^3$  a  $500 \times 10^6$  por gramo de suelo. Así como a factores ambientales,(humedad, temperatura, pH), ya que en un ambiente natural todos estos factores no están controlados.

### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

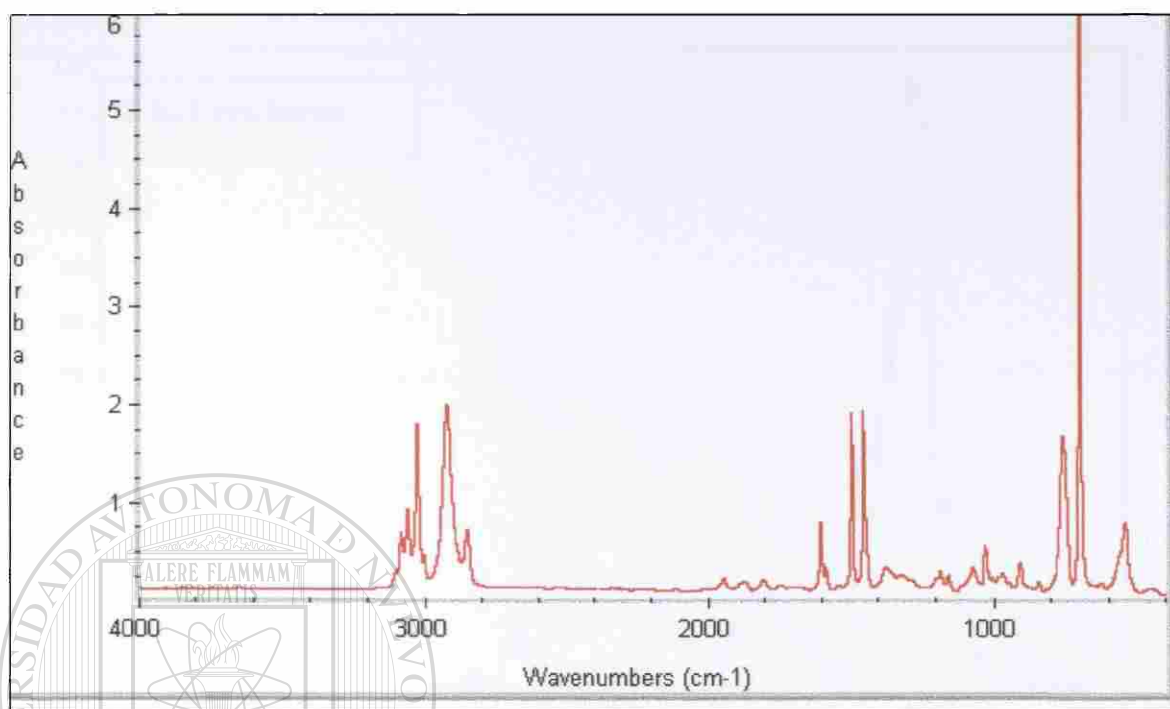
Las películas recuperadas de las pruebas de biodegradación en suelo en invierno de 2001 fueron recuperadas los días 0, 2, 4, 6, 8, 10, las cuales fueron analizadas por espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier, donde se observa la disminución en la absorbancia de los picos señal antes y después de ser sometidos a la biodegradación en suelo. Tomando como patrón el espectro obtenido de las películas a las 0 horas y evaluando los cambios a las 192 horas (Fig. 32).

Las películas analizadas fueron 1 A<sub>8</sub>, 2 A<sub>5</sub> y 3 A<sub>1</sub> así como una película reportada como biodegradable utilizando como control positivo, la MB-23 y como control negativo se utilizó películas de PEBD (polietileno comercial).

En los espectros del control negativo PEBD, se observan bandas estrechas de absorción características de los enlaces C-H a 2851 y 2921 cm<sup>-1</sup>, una banda delgada correspondiente al mismo tipo de enlace a 1468 cm<sup>-1</sup>, además de una pequeña banda a 721 cm<sup>-1</sup>. Este espectro permanece sin cambio después del estudio de biodegradación (Fig. 29-30).

Los espectros obtenidos de las películas 1A<sub>8</sub>, 2A<sub>5</sub> y A<sub>1</sub>, a las cero horas de tratamiento, presentan unas bandas O-H alrededor de 3400 cm<sup>-1</sup>, una menor C-H a 2921 cm<sup>-1</sup> y un grupo característico de picos C-O entre 960-1190 cm<sup>-1</sup> (Fig. 31, 32, 33). La película MB-23 presenta un pico característico entre 1749-1415 cm<sup>-1</sup>, los cuáles corresponden a los grupos carboxilo de la pectina, los cuáles son tomados como picos señal (Fig. 34).

Para la evaluación de la biodegradación en las formulaciones 1A<sub>8</sub>, 2A<sub>5</sub> y 3A<sub>1</sub> se tomó como pico característico el presentado en la región 1150, a las 192 horas de exposición a suelo de jardín, la formulación 1A<sub>8</sub> presentó una disminución de 15.06 % en la absorbancia, la formulación 2A<sub>5</sub> presenta un 42% (Fig. 35) y la formulación 3A<sub>1</sub> un 0.07 % (Fig. 36 A). Por otro lado, la película MB-23, presenta una disminución de la señal de un 80 % entre la región 1749-1415 cm<sup>-1</sup> (Fig. 36B).



**Fig. 29. Espectros de IRTF de película de polietileno (PEBD) a las cero horas.**

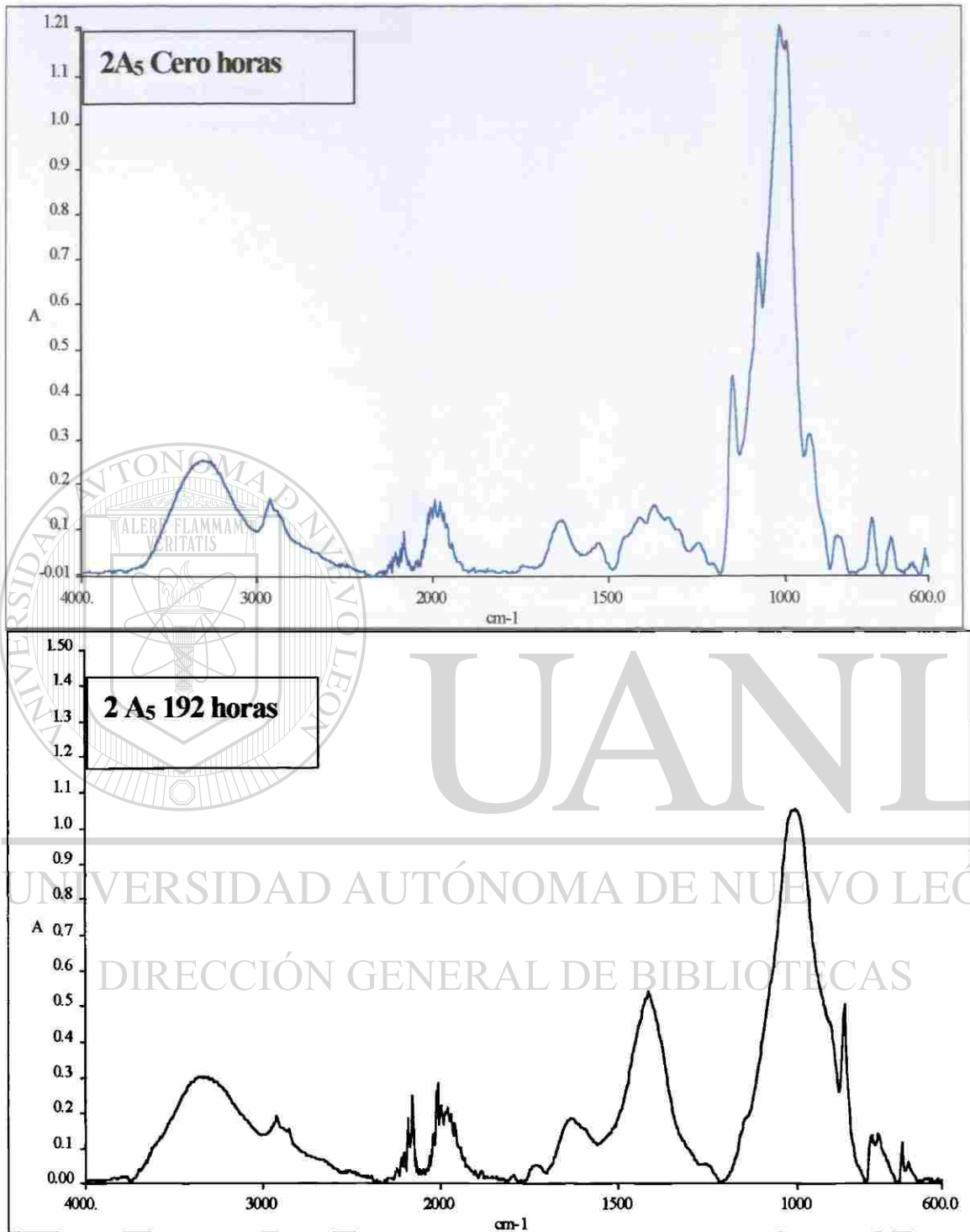


**Fig. 30 . Espectros de IRTF de película de polietileno (PEBD) a las 192 horas.**

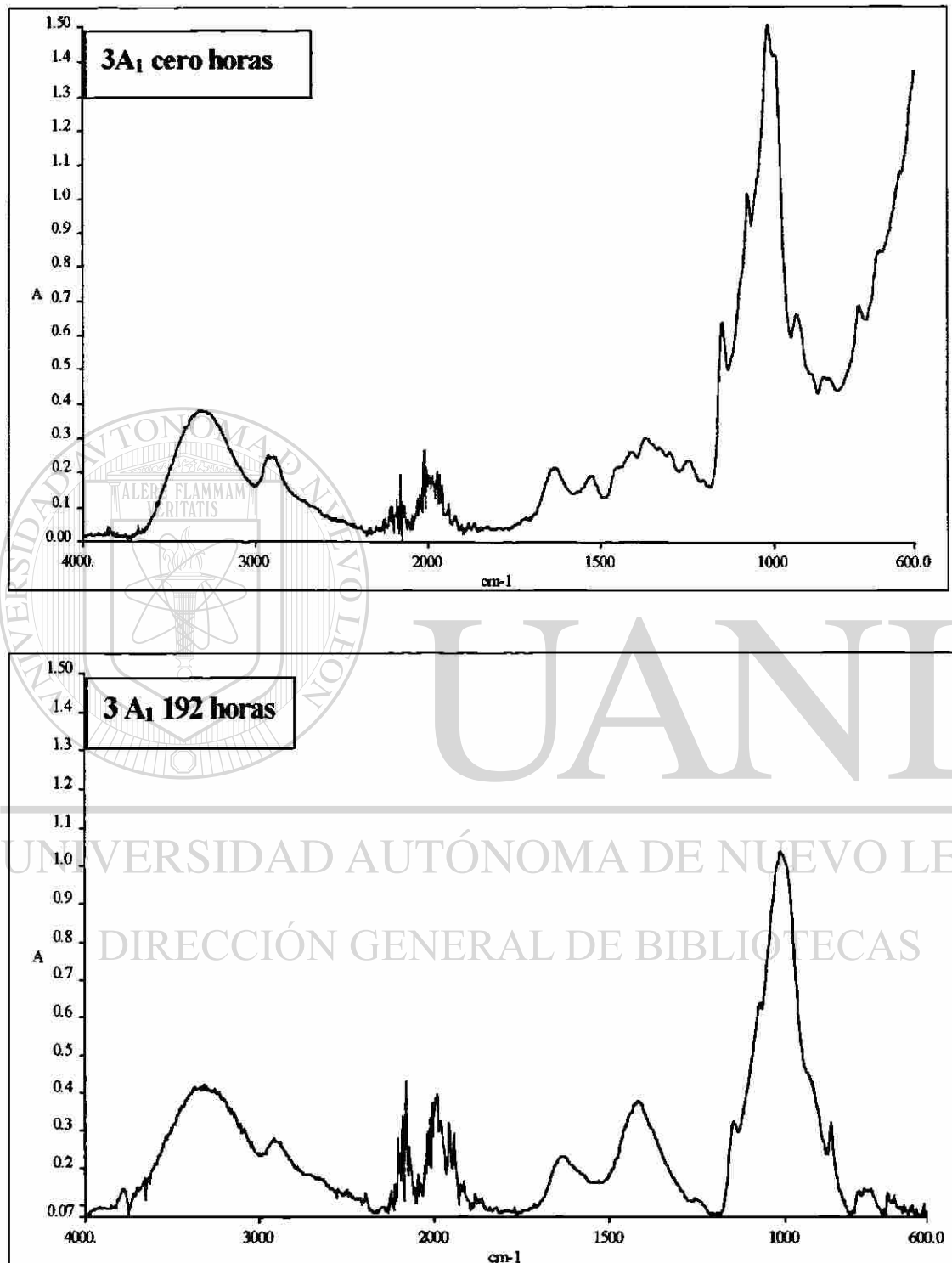
**EVALUACIÓN DE LA BIODEGRADACIÓN POR INFRARROJO**

**Fig. 31. Espectros de infrarrojo de la película 1A<sub>8</sub> a las 0 horas y a las 192 horas de exposición a suelo de jardín.**

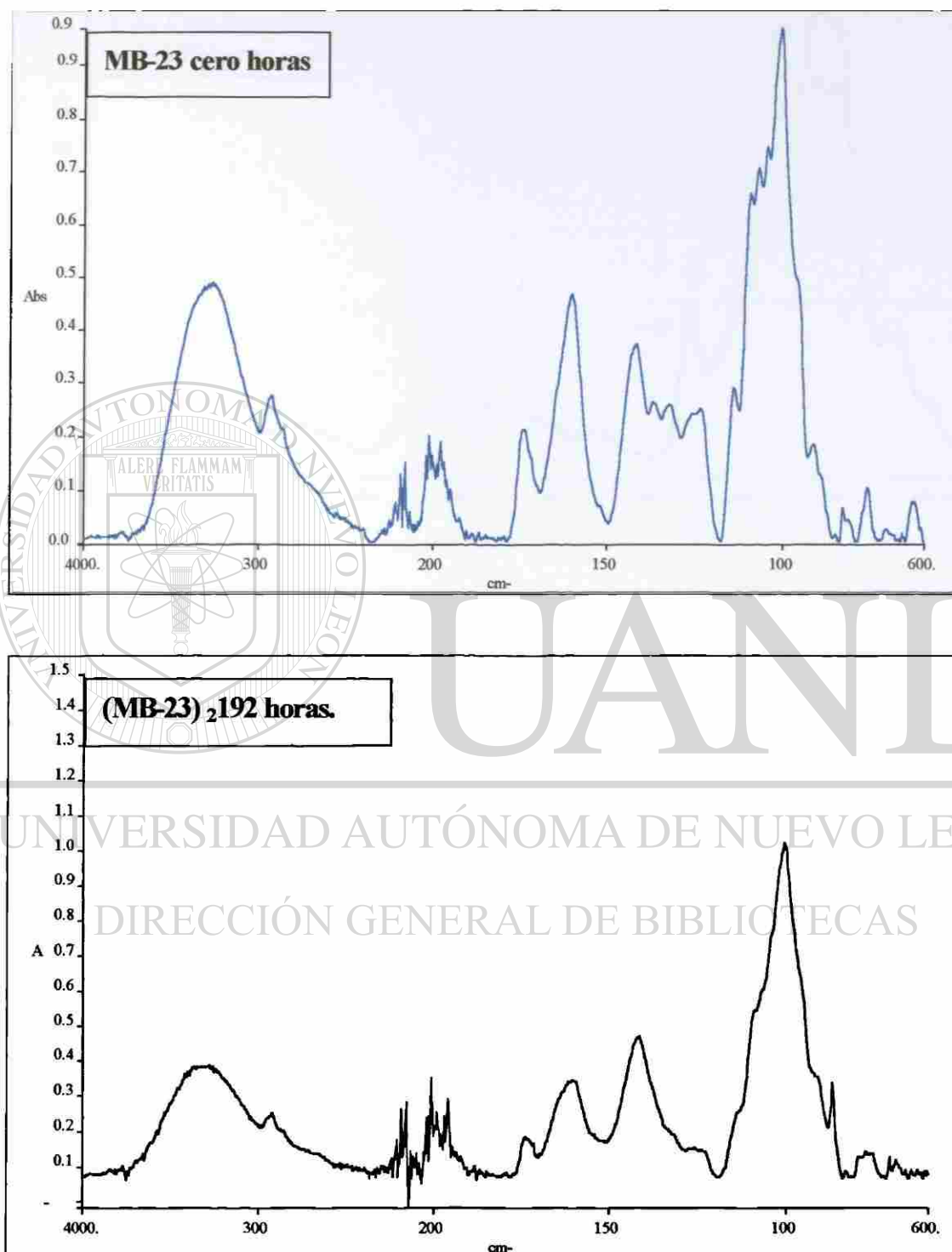




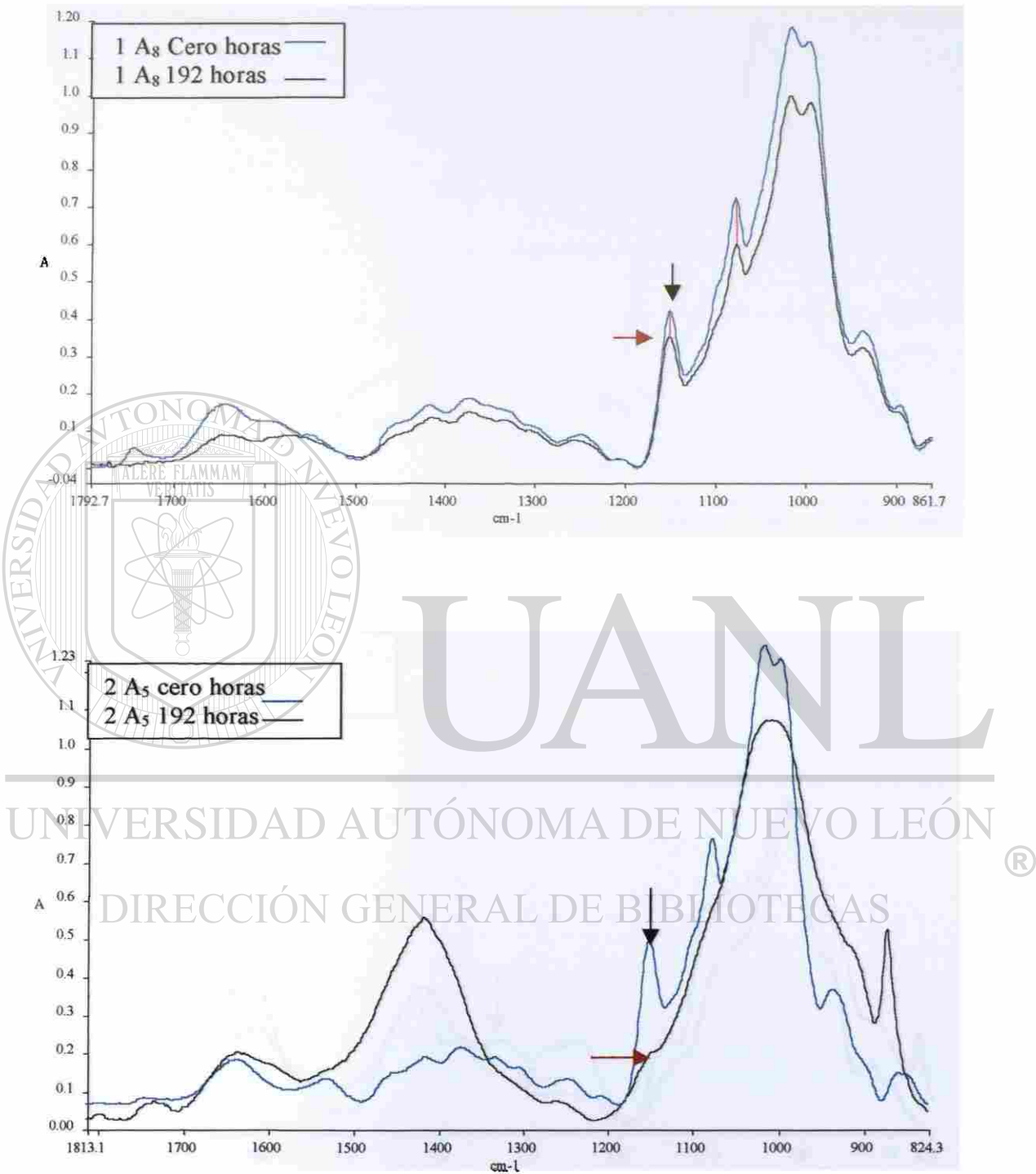
**Fig. 32. Espectros de infrarrojo de la película 2A<sub>5</sub> a las 0 horas y a las 192 horas de exposición a suelo de jardín.**



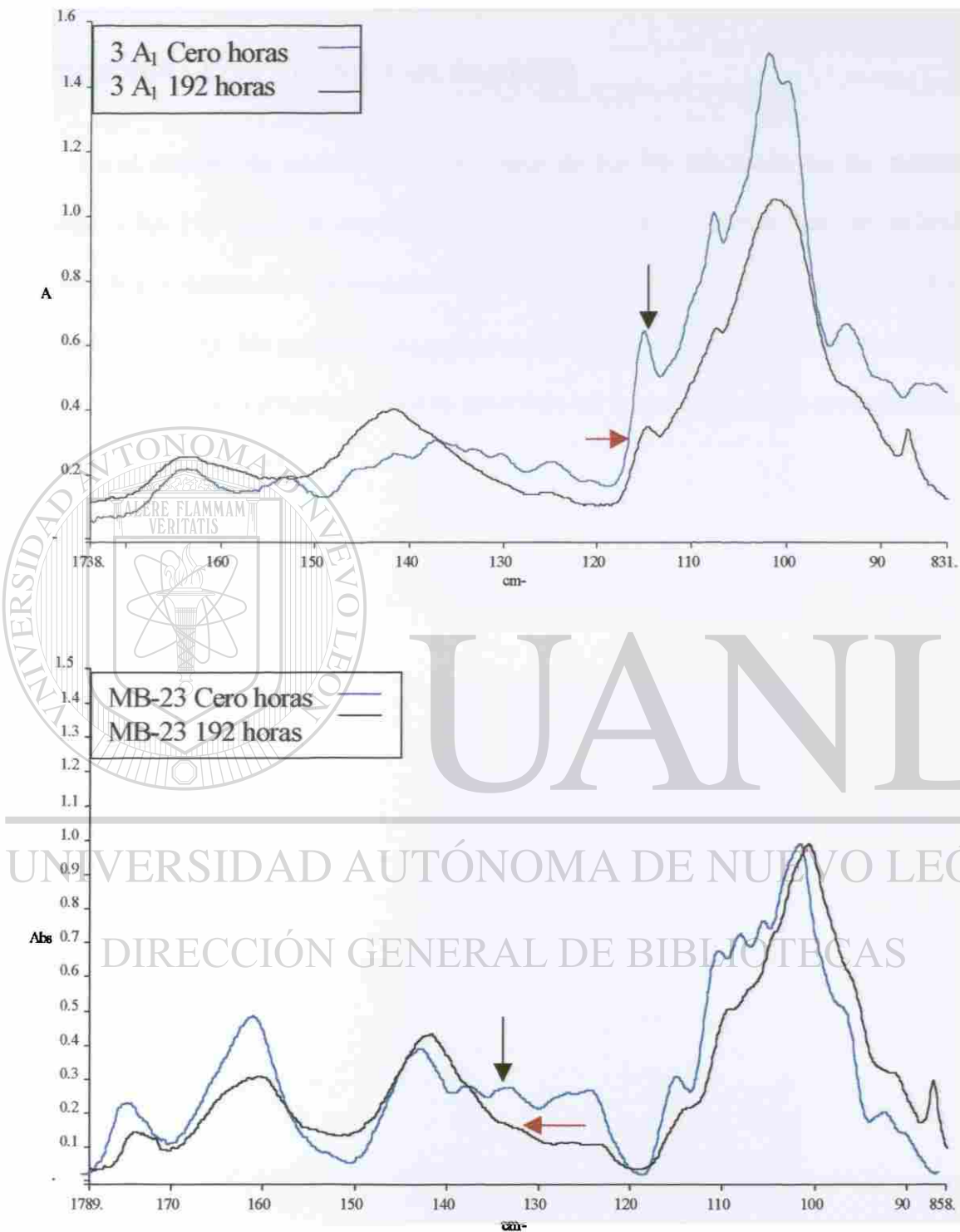
**Fig. 33.** Espectros de infrarrojo de la película 3A<sub>1</sub> estudiadas a las 0 horas y a las 192 horas de exposición a suelo de jardín.



**Fig. 34. Espectros de infrarrojo de las películas MB.23 a las 0 horas y a las 192 horas de exposición a suelo de jardín.**



**Fig.35. Espectros de Infrarrojo de las películas donde se muestra la evaluación de la disminución de absorbancia en los picos característicos.**

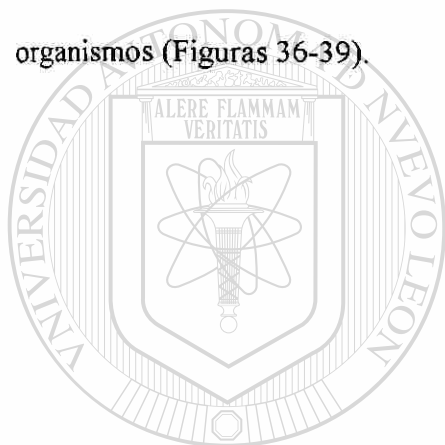


**Fig.36. Espectros de Infrarrojo de las películas donde se muestra la evaluación de la disminución de absorbancia en los picos característicos.**

---

## MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En el análisis de microscopia electrónica de barrido efectuado en las muestras obtenidas a las 192 horas de exposición en suelo, se puede observar que las películas sintéticas de polietileno de baja densidad no mostraron un deterioro aparente en esa fecha de análisis (Fig. 35). Sin embargo, las películas elaboradas a base de polímeros naturales exhibieron un deterioro considerable en su superficie así como una notable acumulación de organismos (Figuras 36-39).



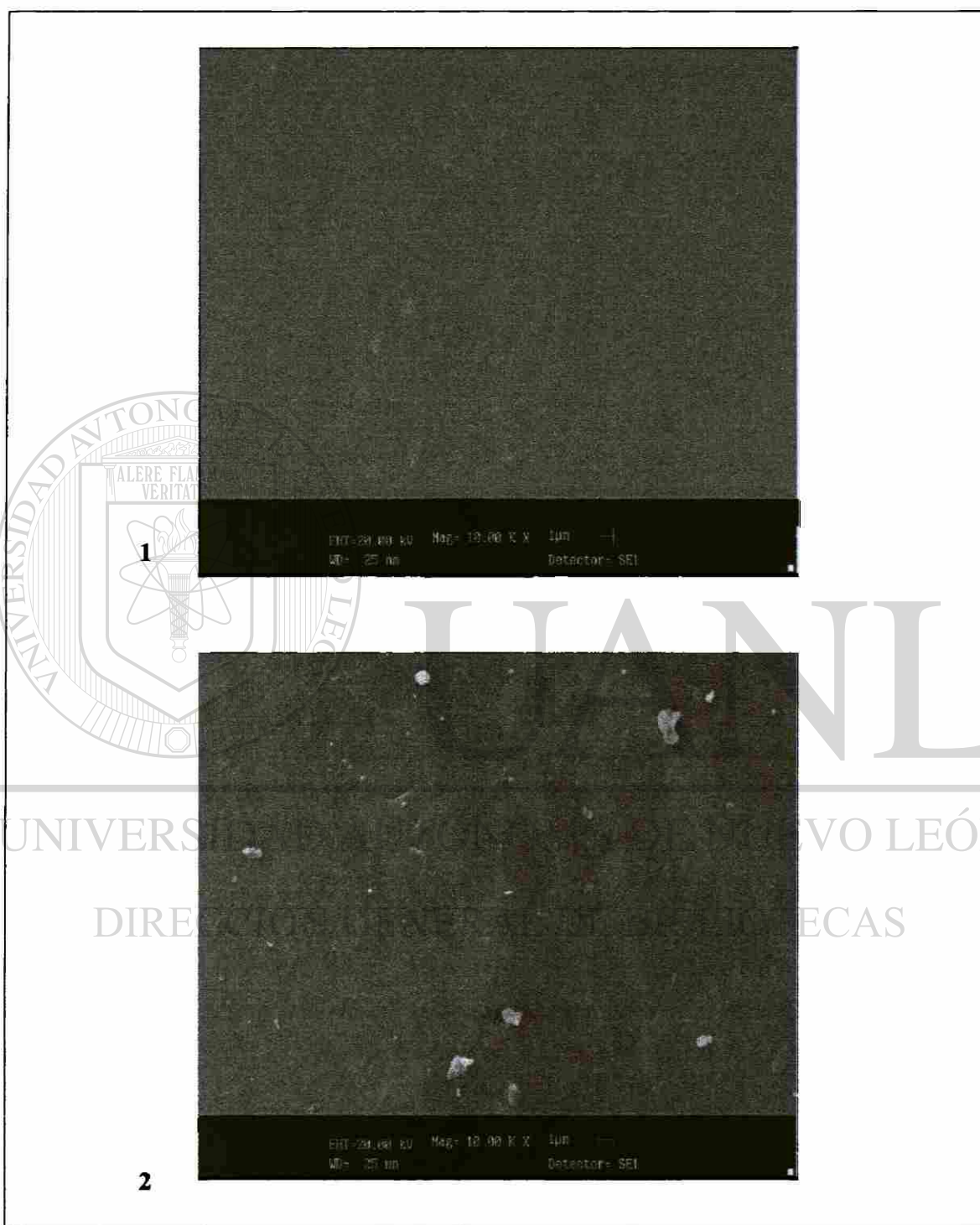
# UANL

---

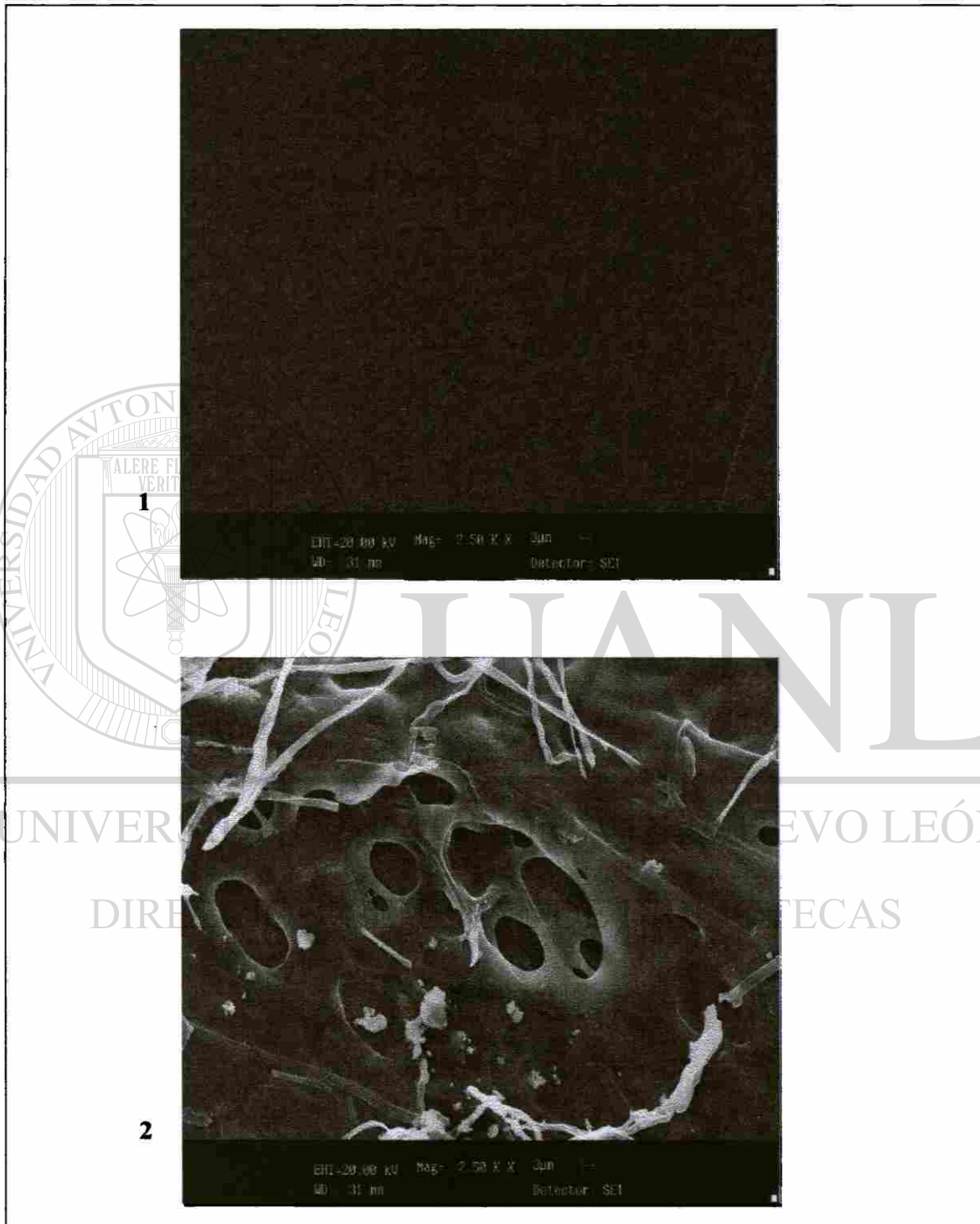
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

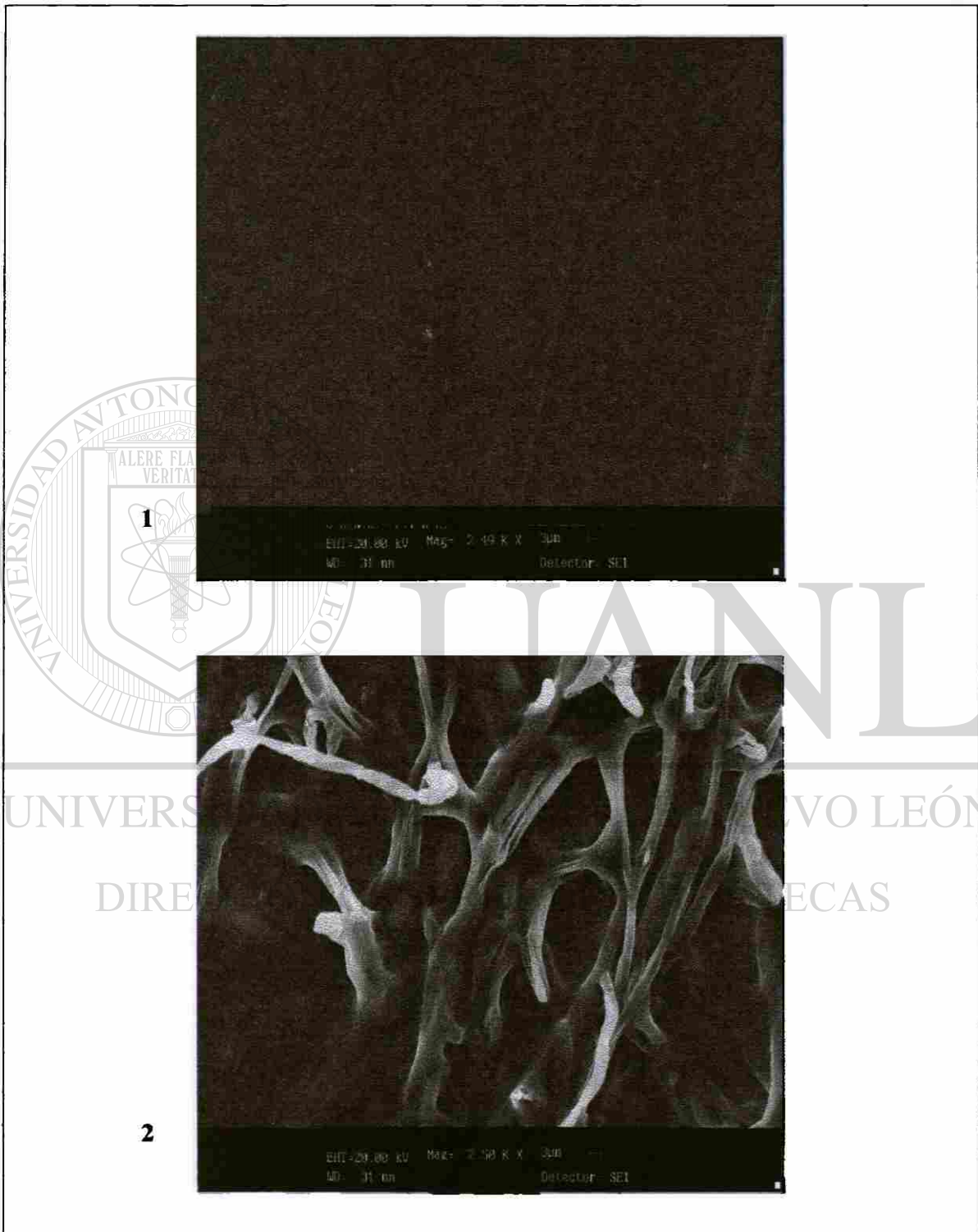


**Fig. 37. Micrografía electrónica de Barrido del control negativo (PBDE) a las cero (1) y a las 192 horas (2).**



**Fig. 38. Micrografía electrónica de Barrido de la película 1 A<sub>8</sub> a las cero (1) y a las 192 horas (2).**

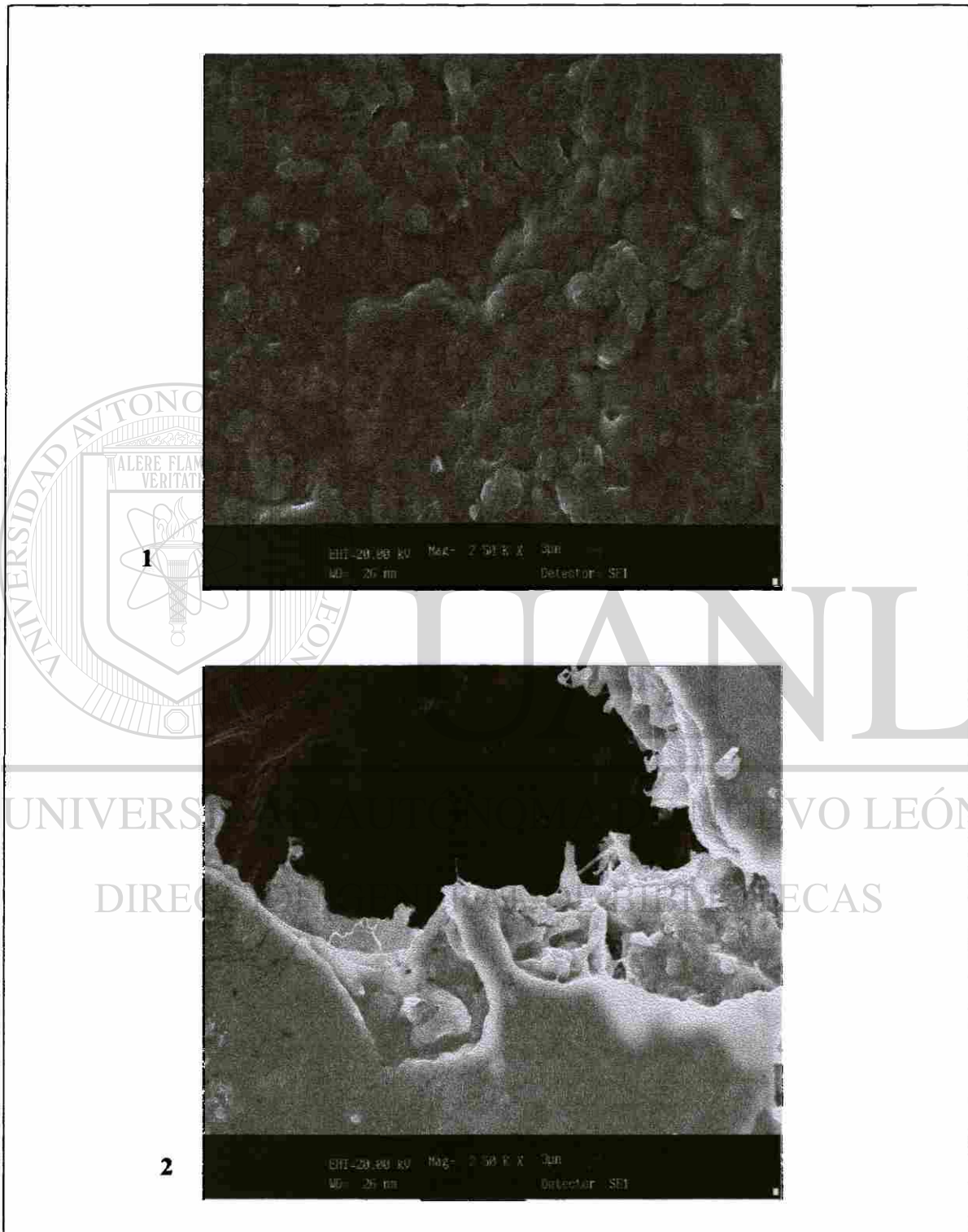




**Fig. 39. Micrografía electrónica de Barrido de la película 2 A<sub>5</sub> a las cero (1) y a las 192 horas (2).**



**Fig.40. Micrografía electrónica de Barrido de la película 3 A<sub>1</sub> a las cero horas (1) y a las 192 horas (2).**



**Fig. 41. Micrografía Electrónica de Barrido del control positivo (MB-23) a las cero (1) y a las 192 horas (2).**

## RESPIROMETRÍA

La película 2 A<sub>5</sub> presenta una producción de 500 mg de CO<sub>2</sub> en un tiempo de 960 horas (40 días), seguida de las formulaciones 2A<sub>8</sub>, 3A<sub>1</sub> con 400 y 350 mg de CO<sub>2</sub> respectivamente. La película utilizada como control positivo, presenta una producción de CO<sub>2</sub> de 200 mg a las 792 horas (33 días) (Fig. 39).

El CO<sub>2</sub> (mg) producido por la película de PEBD (control negativo), coincidió con la producción del medio de composta (Fig. 39). Esto demuestra que una insignificante mineralización de la película de control negativo. La completa mineralización de todas las películas se presentó en un tiempo aproximado de 1080 horas (45 días), con diferente producción de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, la velocidad de biodegradación fue mayor en la película MB-23 (Control positivo), la cuál presentó a las 168 horas ( 7 días) una biodegradación del 40%. Las películas 2A<sub>8</sub> y 3A<sub>1</sub> presentan una velocidad de biodegradación semejante, sin embargo, el 40% de biodegradación es alcanzado en un tiempo de 276 horas (11.5 días). Finalmente el comportamiento de la biodegradación de estas películas es el mismo (Fig. 40).

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

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

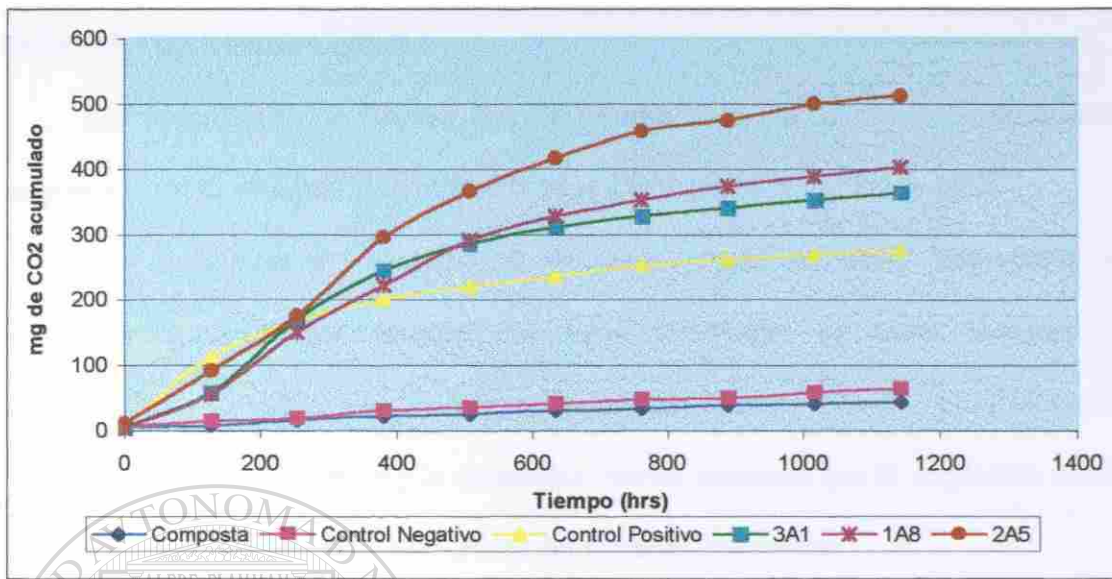


Fig. 42. Cinética de producción de CO<sub>2</sub> de las películas analizadas.

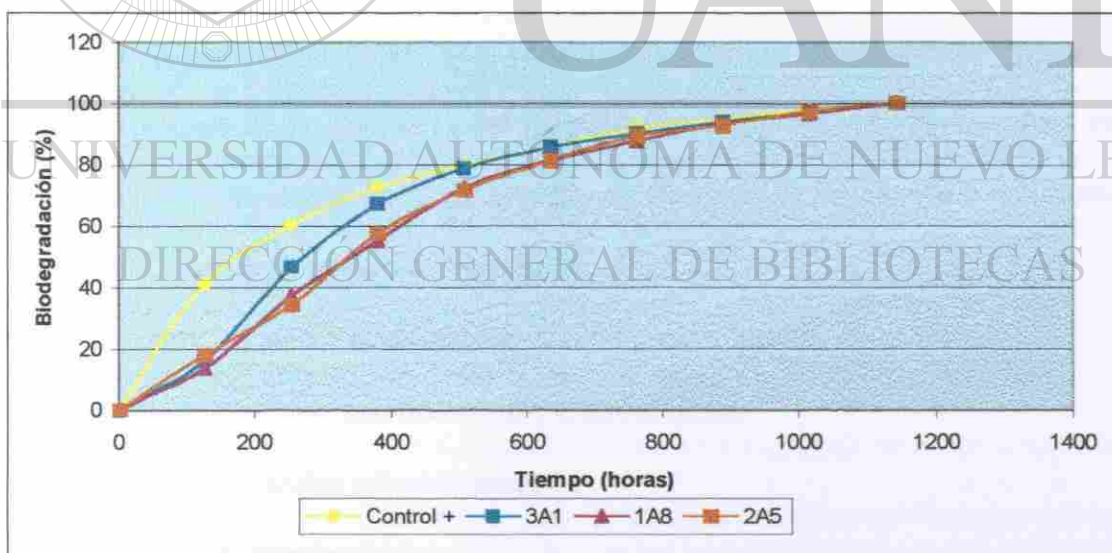


Fig.43. Porcentaje de biodegradación por Respirometria.

## PROPIEDADES DE BARRERA

Las propiedades de barrera que se determinaron fue la de la permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua. Esta solo se le hizo a la película 3 A<sub>1</sub>.(Tabla 14).

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

La materia puede considerarse como un conjunto de partículas discretas empaquetadas juntas de varias forma. Si estas partículas se arreglan siguiendo un orden, el sólido resultante es de naturaleza cristalina, pero si las partículas se arreglan aleatoriamente, el sólido se considera amorfo, es obvio que ningún sólido puede formar un arreglo de materia completamente continuo, pero consistirá de una red que contendrá “poros” cuyo

tamaño dependerá de la naturaleza del material que forma esta membrana. Esta red de poros será mas o menos rígida, según el grado de vibración de los átomos o moléculas que la formen, el número de poros y su tamaño.

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

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

---

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

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

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

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

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

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

C= Concentración

S= Coeficiente de solubilidad

P= presión parcial

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

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

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

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

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

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



- Se aplican las leyes de Fick y de Henry

- 

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

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

Donde

D = Coeficiente de difusión

S = Coeficiente de solubilidad

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

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

Donde

A = Superficie del material de envase

T = Tiempo de paso del permeante considerado

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

l = espesor de la membrana

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

---

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

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

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

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

Los parámetros que favorecen la permeación son:

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

En nuestro caso, la permeabilidad al oxígeno únicamente se determinó en 2 películas de la misma formulación 3 A<sub>1</sub> la cual se encuentra entre los rangos de 4,800 – 8,200 cc /m<sup>2</sup>/24 h.

Tabla 20. Pruebas de barrera

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

<sup>a</sup>Mil Milésimas de pulgada μm: micra o micrómetro

<sup>A</sup> Promedio y desviación estándar de cinco réplicas.

<sup>b</sup> Promedio y desviación estándar de 20 réplicas.

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

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

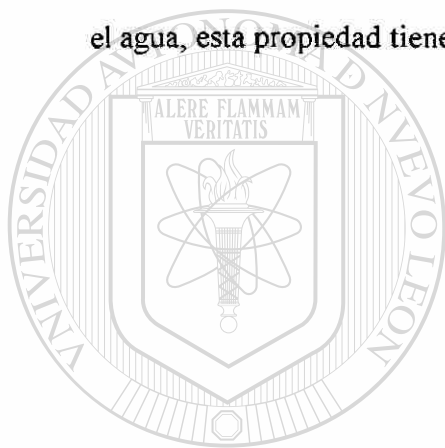
---

## CONCLUSIONES

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

- La evaluación de la biodegradación en un ambiente natural (Suelo) se determino en Verano e Invierno del 2001, encontrando que las condiciones ambientales prevalecientes en el Verano (T°, HR.) no permitieron la recuperación de las películas.
- En Invierno las películas fueron recuperadas (18 días) y evaluado lo extenso de la biodegradación.
- Por medio de IRTF, se evaluó las disminución de los picos característicos para cada formulación encontrando que en 192 horas presentaban en promedio una disminución de 50 % en la Absorbancia
- El control negativo (PEBD) no presentaba ningún cambio en el espectro de IRTF.
- El control positivo (MB.23), presentaba una disminución mayor de un 80 % en la Absorbancia.
- Por medio de Microscopia Electrónica de Barrido se pudieron observar los daños físicos en las películas analizadas, así como crecimiento microbiano.
- El control no presentaba ningún daño aparente, únicamente la adhesión de partículas sólidas.
- La mineralización total de las películas plásticas determinadas por el método de Respirimetria se logro en un tiempo de 1080 horas, con diferente producción de CO<sub>2</sub>.
- La biodegradación de estas películas en un ambiente natural (suelo) fue de aproximadamente 18 días, encontrando un efecto entre las condiciones ambientales presentes durante el análisis.

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



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

---

## RECOMENDACIONES

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

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

**Apéndice 1**

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

Composición de la película: 3 A<sub>1</sub> Almidón Aniónico D-Quitosan (1:1) con polietilenglicol como plastificante.

Transmisión al vapor de Agua (WVTR)

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

Donde

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

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

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

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

Permeación

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

Donde

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

mmHg DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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

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

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

Permeabilidad

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

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

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



## BIBLIOGRAFÍA

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

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

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

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

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

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

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

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

---

Chstjingakis *et al* (1998) FT-IR Spectroscopic determination of the degree of cell wall pectins from stored peaches and correlation to textural changes. *Carbohydrate Polymers* No. 37 pp.395-408.

Clavinnial A.M. (1999) Classification and comparison of Thermal and Mechanical properties of commercialised biodegradable polymers. *Metther selection way for Industrial Applications*.

Cuq, B, Gordand N, and Guilbert ,S.(1995) *Edible films and coating as active layers*. Active Food Packaging. McGraw-Hill Book Co, New York.

Dalev, P.G. *et al* (2000) Biodegradation of chimically modified gelatin dilms in soil. *Journal of Applied Polymers Science*. Vol. 78. pp 1341-1347.

Damsay G.J.M. *et al* (1985) Evaluation of infrarred spectroscopic techniques for analysing chitosan. *Macromoléculas* Vol.186. pp.1671-1677.

Degli-Innocenti F (2000) *Enviromental impact of biobased materials: Biodegradability and Compostability*. Biobased Packaging Material for de Food Industry, Weber J.C. Ed. European Concerted Action.

Díaz R. E.I. (2000) Encapsulado de aceite de hígado de tiburón con una matriz de Pectina-Alginato-Quitosano. *Tesis de Maestría*. Centro de Investigación y Desarrollo, A.C.

Gantard N, Thibault R, Cuq B and Gilbert,S (1996) Influence of relative humidity and films composition on oxigen and carbon dioxide permeabilities of edible films. *Journal Agricultural and Food Chemistry*. Vol 44. pp. 1064-1069.

---

Gongard N, Guilbert S (1994) *Bio-packaging, technology and propieties of edible and/or biodegradable material of agricutural origen*. In Food and Preservarion, Mathlouthi, M. Ed. Blackie Academic and Professional. Glasgow.

Gordon S.H. Imam.S.H. Sharren R.L. Govind N.S. Greene R.V (2000) A semiempirical model for predicting biodegradation profiles of individual polymers in starch-poly ( $\beta$ -hidroxibutyrate-co- $\beta$ -hidroxivalerate) bioplastic. *Journal of Polymers Science*. Vol. 76, pp 1767-1776.

Guilbert S (1986) *Technology and application of edible protective films*, Food Packaging and Preservation, Mathlouthi, M. Ed, Elsevier Aplied Science Publishers, New York.

Guilbert, S. Cuq B, and Gontard N (1997) Recent innovarions in edible and/ biodegradable packaging material. *Food Additives and Contaminants*. Vol. 14. pp.741-751.

Hagenmaier. R.D. and Baker, R.A. (1994) Reduction in gas exchange of citrus fruti by wax coating. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Vol.42. pp.283-287.

---

Hoagard V. K. and Parris N (1996) Chitosan pectin laminated films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol.44. pp.1915-1919.

Huang et al (1995) Polymer waste management biodegradation, incineration and recycling. *Journal Macromoleculs*. Vol.32. pp.593-597.

Huang J.C, Shetty A.S.and Song W.M. (1990). Biodegradable Plastics: A review. *Advances in polymers Technology*, Vol. 10 No.1 pp. 23-30.

---

INEGI (2002). Desechos Sólidos Municipales [Internet]. <  
<http://www.inegi.gob.mx/dsus/on/estadisticas/ambientales>. Disposición de residuos sólidos  
municipales. Html

Jiménez, C. B. (2001) *Residuos sólidos*, La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnologías Apropiada. Limusa Ed. México.

Mathias L.J. Natural Polymers. [Internet]. <http://www.psrc.usm.edu/spanich/natupoly.htm>.  
>[Accesado 19 Febrery ,2002).

Mathur, N.K. Narang, I.K (1990) Chitin and chitosan versatile polysaccharides from marine animals. *Journal of Chemical Education*. Vol.64. No.11.pp.938-942.

Mu, D, M. Huang, Y.W and Gates, K.W (1996) Use of edible films and fhosfate to improve the quality of frozen breaded shrimp. *Food Science and Technology Abstracts*. Vol. 28 pp.11A2.

Nicol S. (1991) Life after death for empty shells. *New Scientist*. 9 Febreary pp.96-98.

No. H. K. Lee S. and Meyer S. P (2000) Correlation between physicochemical characteristic and binding capacitation of Chitosan products. *Journal of Food Science*. Vol. 65. No.7. pp.1134-1137.

Ottendri M.R Richmond, A.C. Scott G. A.(1992) *Consensus on definition and nomenclature*, Biodegradable polymers and plastics. Vert M.J. Feinjen, Albertsson. G, Scott G, and E. Chiellini Ed. Redwood press Ltd, Melksham Wiltshire.

Petersen, K, et al (1999) Potencial of biobased materials for the food packaging. Trends in *Food Science & Technology*. Vol. 10 No.2.pp.52-68.

---

Rinaudo, M (1996) *Physicochemical properties of pectin in solution and gel states*, Pectins and Pectinases, Visser, J. Y, Votagen A.G. Ed. Eksevier Science, B.V.

Rindlav Westing A, Stading M, Hermansson, A.M and Gatenholm P (1998) Structure, mechanical and barrier properties of Amylose and Amilopectin films. *Carbohydrate Polymers* Vol.36 pp.217-224.

Rodriguez R, Huei C, Horng D.H (1996) Effect of molecular weight of chitosan with the grade of deacetylation on the thermal, mechanical and permeability properties of the prepared membrane. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 29. pp. 353-358.

Rolin C (1990). *Pectin* Industrial Gums Polissacharides and their derivatives. Wistler R.I. and Bermiller, N.J Ed. Third Edition. London

Shukla, P.T. (1992). Trends in Zein research and utilization. *Cereal Food World*. Vol. 37 pp. 225.

Soto Valdez H, Mendoza Wilson Ana Maria, Higuera Ciapara Inocencio, Nieblas Nieblas

---

José Manuel.(1998). Técnicas de Investigación Envases de Alimentos. Manual de Prácticas Programa de Posgrado en Ciencias.

Stuchell Y. Mand Krochta J.M. (1995) Edible coating on frozen king salmon: Effect of whey protein isolate and acetylated monoglycerides on moisture loss and lipid oxidation. *Journal of Food Science*. Vol. 60 No.1. pp. 28-31.

Thakur B.R. Singh R.K. and Handa A.K. (1997) Chemistry and uses of pectin-a review. *Food Science and Nutrition*. Vol. 37.pp 47-73.

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

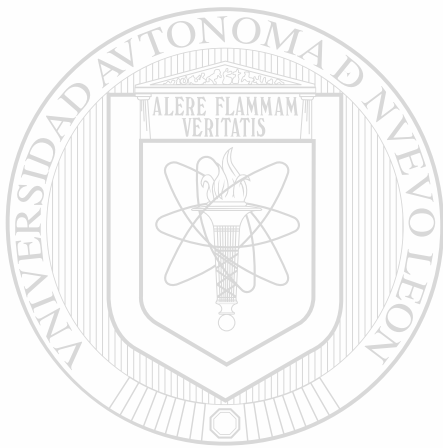
Vantuil R, Fowler P, Lawther M, Claus J. (2000) *Properties of biobased packaging materials*. Biobased Packaging Material for the Food Industry, Weber J.C. Ed. European Concerted Action.

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

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

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN<sup>®</sup>  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



