



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.
POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**Desarrollo y caracterización de bioplásticos a base de fécula
de maíz y pectina: modulación de propiedades mediante
formulación y procesamiento**

Tesis que presenta

Elia Estefanía Oliva Moreno

Para obtener el grado de

Doctor en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. Armando Encinas Oropesa

San Luis Potosí, S.L.P., Mayo de 2025



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis **Desarrollo y caracterización de bioplásticos a base de Fécula de Maíz y Pectina: modulación de propiedades funcionales mediante formulación y procesamiento** presentada para obtener el Grado de Doctor en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Elia Estefanía Oliva Moreno** y aprobada el **14 de mayo del 2025** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Armando Encinas Oropesa
(Director de la tesis)

Dr. Roman López Sandoval
(Asesor de la tesis)

Dr. Vicente Rodríguez González
(Asesor de la tesis)



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Armando Encinas Oropesa.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

(Página en Blanco que se va a utilizar para colocar la copia del acta de examen.)

Dedicatoria

A mi familia, porque son el principal apoyo y motor para seguir.

A mi asesor por su tiempo, motivación y apoyo en todo el proceso.

Para Fernanda, porque aunque te fuiste antes esto te hubiera hecho muy feliz.

Agradecimientos

A mi asesor de tesis por la confianza al momento de exponer mis ideas, el apoyo y las pláticas constantes de como mejorar.

A mi comité tutorial, por el tiempo dedicado a la revisión de los avances y sus comentarios siempre con el propósito de dejar una enseñanza.

A la doctora Adriana Encinas, por aceptarme para ser parte del proyecto Cool Straws en la Universidad de Cranfield. Gracias por todo lo aprendido en ese corto tiempo.

Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), por facilitar el acceso y uso de la infraestructura. A la M. C. Ana Iris Pena por su apoyo para la realización de las caracterizaciones SEM. A la M.C. Beatriz Rivera por su apoyo en los rayos X. Al Dr. Emilio Muñoz Sandoval por su apoyo para realizar las mediciones de TGA. Al Dr. Vicente Rodríguez por su apoyo para las mediciones de espectroscopia infrarroja.

A CONACYT e IPICYT.

Índice general

Constancia de aprobación de la tesis	III
Créditos Institucionales	V
Agradecimientos	XI
Resumen	XXIII
Abstract	XXIV
1. Introducción general	1
1.1. Problemática de los plásticos	1
1.1.1. Efectos negativos del plástico	4
1.1.2. Necesidad de Alternativas Sostenibles	6

1.2. Bioplásticos: Definición y Características	8
1.3. Biopolímeros Principales en el Estudio: Pectina y Fécula de Maíz	12
1.4. Aditivos y Rellenos Utilizados en Bioplásticos	17
1.5. Propiedades Críticas en Bioplásticos	20
1.6. Estado del Arte en Investigación de Bioplásticos Sostenibles	25
2. Problema de estudio: planteamiento, hipótesis y objetivos	41
2.1. Planteamiento del problema	41
2.2. Hipótesis	43
2.3. Objetivo general y específicos	43
3. Materiales y métodos	45
3.1. Fabricación de bioplásticos por moldeo o extrusión	46
3.1.1. Técnicas de fabricación	46
3.1.2. Bioplásticos fabricados	48
3.2. Técnicas de caracterización	50

3.2.1. Actividad al agua	52
4. Resultados: Fabricación de Popotes a base de fécula	54
4.1. Planteamiento	56
4.2. Resultados y discusión	58
4.2.1. Formulación de base: fécula de maíz y arroz	58
4.2.2. Extrusión a escala laboratorio	60
4.2.3. Formulación mejorada para incrementar la resistencia al agua	63
4.3. Conclusión	77
5. Películas a base de pectina y el efecto de la adición de Brea de pino para incrementar su resistencia al agua	79
5.1. Resultados y discusión	82
5.1.1. Rayos X	85
5.1.2. Espectroscopia infrarroja	87
5.1.3. Propiedades térmicas	89
5.1.4. Pruebas de disolución en agua	92

5.2. Discusión	93
5.3. Conclusiones	94
6. Resultados: Efecto de la lecitina de soya como tensoactivo en la fabricación de películas de Pectina/Brea de pino	96
6.1. Resultados	98
6.1.1. Morfología superficial de las películas	99
6.1.2. Espectroscopia infrarroja	102
6.1.3. Actividad al agua	104
6.1.4. Pruebas de solubilidad en agua	108
6.2. Discusión	109
6.3. Conclusión	111
7. Conclusiones	112
7.1. Perspectivas	114

Índice de figuras

1.1. Curvas de los volúmenes de plástico producido y del plástico desechado (basura) a nivel global a lo largo de los años	2
1.2. Clasificación de polímeros de base biológica	11
1.3. Esquema básico de la estructura química típica de la pectina, incluida la columna vertebral del ácido galacturónico y las cadenas laterales “peludas” asociadas con la región de rhamnogalacturonano	13
1.4. Estructura de la amilosa y amilopectina en almidones	15
1.5. Diagrama que resume los efectos del plastificante, reticulante y fase hidrofóbica en la temperatura de transición vítrea (T_g), resistencia a la tracción (RT), módulo de Young (mY), elongación a la ruptura (ER) y barrera al agua (BA) en bioplásticos.	25
1.6. Clasificación de aditivos funcionales utilizados en la formulación de bioplásticos.	26

3.1. Diagrama esquemático del proceso de fabricación de los bioplásticos mediante las técnicas de moldeo y de extrusión	47
4.1. Muestras obtenidas al mezclar almidón de maíz y agua a) además de algún aditivo b) aceite de canola, c) glicerol y d) ácido oleico.	59
4.2. Muestras obtenidas al mezclar fécula de arroz y agua a) además de algún aditivo b) aceite de canola, c) glicerol y d) ácido oleico.	60
4.3. Se muestran las fotografías de los popotes producidos usando los componentes principales (fécula de maíz, glicerol y agua) y con los refuerzos de almidon de arroz, aceite de canola, ácido esteárico y celulosa.	61
4.4. Micrografías de microscopia electrónica de barrido obtenidas a diferentes magnificaciones (50, 250 y 1000X) de la muestra principal (Mix 4: fécula de maíz, glicerol y agua) y las muestras con los diferentes refuerzos.	62
4.5. Imagenes SEM de la mezcla 7 y 14 a las magnificaciones de 250 y 1000X .	63
4.6. Se muestra el proceso de la fabricación de las muestras. En el cual se inició con la muestra base (mix 4) a la que posteriormente se le agrego un refuerzo de almidón de arroz (mix 7) o celulosa (mix 14) con el propósito de aumentar las propiedades mecánicas y finalmente la adición de diferentes cantidades de ácido esteárico (SA), mix 17-mix 23, con el objetivo de aumentar la resistencia al agua.	64
4.7. Micrografías SEM a las magnificaciones 250 y 1000X de las mezclas de almidón de arroz con ácido esteárico (SA). Mix 17 (20% SA) , Mix 22 (10% SA), Mix 23 (5% SA).	65

4.8. Micrografías SEM a las magnificaciones 250 y 1000X de las mezclas de celulosa con ácido esteárico. Mix 21 (20% SA), Mix 20 (10% SA), Mix 19 (5% SA).	66
4.9. Difractogramas de las muestras reforzadas con (a) 20% m/m de fécula de arroz y (b) 20% m/m celulosa, para las diferentes concentraciones de ácido esteárico (5,10 y 20% m/m).	67
4.10. Difractogramas de las materias primas usadas en la fabricación de las muestras.	68
4.11. Espectros FTIR de la Mix 4 (Fécula de maíz, glicerol y agua), Mix 7 (Mix 4 + fécula de arroz) y Mix 22 (Mix 7 + 10% m/m de ácido esteárico), así como el espectro de la fécula de maíz en polvo como referencia.	71
4.12. espectros FTIR de la Mix 4 (Fécula de maíz, glicerol y agua), Mix 14 (Mix 4 + celulosa) y Mix 20 (Mix 14 + 10% m/m de ácido esteárico), así como el espectro de la fécula de maíz en polvo como referencia.	73
4.13. Fotografías de la evolución temporal de las pruebas de resistencia al agua para las muestras reforzadas con fécula de arroz y con diferentes concentraciones de ácido esteárico: 20% m/m (Mix 17), 10% m/m (Mix 22) y 5% m/m (Mix 23).	75
4.14. Fotografías de la evolución temporal de las pruebas de resistencia al agua para las muestras reforzadas con celulosa y con diferentes concentraciones de ácido esteárico: 20% m/m (Mix 21), 10% m/m (Mix 20) y 5% m/m (Mix 19).	76

5.1. Películas obtenidas a partir de a) solución de pectina y 10 % v/v de HCl y b) solución de 3 % m/v pectina / 7 % v/v glicerol	82
5.2. Imágenes SEM a las magnificaciones 250 y 1 000X de la película de pectina preparada a partir de una solución de HCl al 5 %	83
5.3. Imágenes SEM a las magnificaciones 1 000 y 10 000X obtenidas de la película de pectina preparada a partir de una solución de 3 % m/v pectina/ 7 % v/v glicerol / agua	83
5.4. Panel superior, fotografías de las películas de pectina sin Brea (PEC film), y con 2, 5, 8 y 10 % m/v de Brea (PEC-RX, X=2, 5, 8, 10). Micrografías SEM de las películas de pectina sin Brea (A) y (D), y películas que contienen (B) y (E) 2 % de Brea y (C),(F) 8 % de Brea.	84
5.5. Difractogramas en el rango 10°-60° 2θ de (a) Pectina en polvo y (b) Brea de pino en polvo (ROSIN), película de pectina (Pec film) y películas de pectina con 2,5,8 y 10 % m/v de Brea (PEC-RX, X= 2,5,8,10).	86
5.6. Espectros FTIR de Brea de pino en polvo (ROSIN), película de pectina (PEC film) y películas de pectina con 2,5,8 y 10 % m/v de Brea (PEC-RX, X= 2,5,8,10).	88
5.7. Curvas TGA de Brea de pino en polvo (ROSIN), película de pectina (PEC film) y películas de pectina con 2,5,8 y 10 % m/v de Brea (PEC-RX, X= 2,5,8,10).	90
5.8. Fotografías de la prueba de solubilidad a diferentes tiempos para la película de pectina (PEC film) y películas de pectina con 2,5,8 y 10 % de Brea (PEC-RX, X= 2,5,8,10).	92

6.1. Fotografías de las películas de pectina con 2, 5, 8 y 10 % m/v de brea con (panel superior) y sin (panel inferior) lecitina de soya como surfactante. . . .	98
6.2. Micrografías SEM de las películas de pectina con 2 y 8 % m/v de brea (a) y (b) con lecitina de soya, y (c) y (d) sin lecitina de soya, respectivamente. . .	100
6.3. Imágenes SEM de las películas de pectina a las cuales se les agrego 2 % (a,d), 8 % (b,e) y 10 % (c,f) de brea usando lecitina de soya como tensoactivo. . .	101
6.4. Espectros FTIR de (a) las películas de pectina con diferentes concentraciones de brea de pino con lecitina de soya (PEC-LRX, con X=2,5,8 y 10 %) y de la película de pectina (PEC film), y (b) de la películas de pectina (PEC film), de pectina con 5 % m/v de brea de pino (PEC-R5), de pectina con lecitina de soya y 5 % m/v de brea de pino (PEC-LR5) y de la lecitina de soya (polvo). . . .	103
6.5. Contenido de humedad de una película de pectina (PEC film), y en películas de pectina usando lecitina como surfactante y agregando 5, 8 y 10 % de brea (PEC-LRX, X= 5, 8, 10).	105
6.6. Resultados de la prueba de absorción de agua para la película de pectina (PEC), y películas de pectina usando lecitina como surfactante y agregando 5, 8 y 10 % m/v de brea (PEC-LRX, X= 5, 8, 10).	107
6.7. Fotografías de la prueba de disolución en agua a tiempos de t= 0, 5, 20 y 35 min en la película de pectina sin brea (PEC film) y paras las películas con brea en diferentes concentraciones (PEC-LRX, con X=2, 5, 8 y 10 %). . . .	108

Resumen

El impacto ambiental de los plásticos convencionales ha impulsado la búsqueda de alternativas sostenibles a partir de materiales renovables y biodegradables. En este trabajo, se desarrollaron y caracterizaron bioplásticos basados en pectina y fécula de maíz, incorporando aditivos funcionales como la celulosa, el ácido esteárico y la brea de pino para mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas y de barrera. En el caso de la fécula de maíz, se exploró el refuerzo con fécula de arroz o celulosa y la adición de ácido esteárico como agente hidrofóbico, logrando mejorar significativamente la resistencia al agua sin comprometer la integridad mecánica. Con este bioplástico se realizó un prototipo de popote biodegradable fabricado por extrusión. Para las películas de pectina, se investigó el uso de brea de pino como agente hidrofóbico, introducido mediante una emulsión brea-etanol. Aunque inicialmente la emulsión carecía de estabilidad, la incorporación de lecitina de soya como surfactante permitió una mejor distribución de las partículas hidrofóbicas, optimizando la resistencia al agua. Estos avances resaltan la importancia del balance entre fases hidrofóbicas y la matriz polimérica en el diseño de bioplásticos funcionales. Los materiales desarrollados son biodegradables, renovables y alineados con los principios de la economía circular, demostrando su potencial para aplicaciones prácticas como utensilios de un solo uso y empaques, contribuyendo a la reducción del consumo de plásticos derivados del petróleo.

Palabras clave: Bioplásticos biodegradables, Películas bioplásticas, Aditivos hidrofóbicos, Resistencia al agua en bioplásticos

Abstract

The environmental impact of conventional plastics has driven the search for sustainable alternatives based on renewable and biodegradable materials. In this work, bioplastics derived from pectin and corn starch were developed and characterized, incorporating functional additives to enhance their mechanical, thermal, and barrier properties. For corn starch, reinforcement with rice starch or cellulose and the addition of stearic acid as a hydrophobic agent were explored, significantly improving water resistance without compromising mechanical integrity. This bioplastic was used to produce a prototype biodegradable straw through extrusion. For pectin-based films, the use of pine rosin as a hydrophobic agent was investigated, introduced via a pine rosin-ethanol emulsion. Although the emulsion initially lacked stability, the incorporation of soy lecithin as a surfactant achieved better distribution of hydrophobic particles, optimizing water resistance. These advancements highlight the importance of balancing hydrophobic phases and the polymer matrix in designing functional bioplastics. The developed materials are biodegradable, renewable, and aligned with the principles of the circular economy, demonstrating their potential for practical applications such as single-use utensils and packaging, contributing to reducing reliance on petroleum-based plastics.

Keywords: Biodegradable bioplastics, Bioplastic films, Hydrophobic additives, Water resistance in bioplastics

Capítulo 1

Introducción general

1.1. Problemática de los plásticos

Los polímeros sintéticos, especialmente los plásticos, se consideran una de las innovaciones más significativas del siglo pasado [1]. Desde que fueron introducidos, han sustituido a los materiales tradicionales, como metales, madera, vidrios, en todo tipo de aplicaciones. Las principales ventajas de estas macromoléculas son su bajo costo de producción, sus sobresalientes propiedades termomecánicas, su elevada resistencia al deterioro causado por sustancias químicas y su gran versatilidad. Paralelamente, se han desarrollado métodos de procesamiento y aditivos adecuados que permiten fabricar objetos de plástico de distintos tamaños, con diseños y funciones variadas [2].

Como resultado de todos los avances realizados en la ciencia y tecnología de los polímeros, los plásticos se han vuelto omnipresentes en nuestras vidas, estando presentes en prácticamente todos los aspectos del día a día. El crecimiento de la población mundial ha generado a una insaciable demanda de bienes y productos que ha impulsado el crecimiento explosivo de la industria del plástico. A partir de estudios publicados en 2024, un estimado indica que

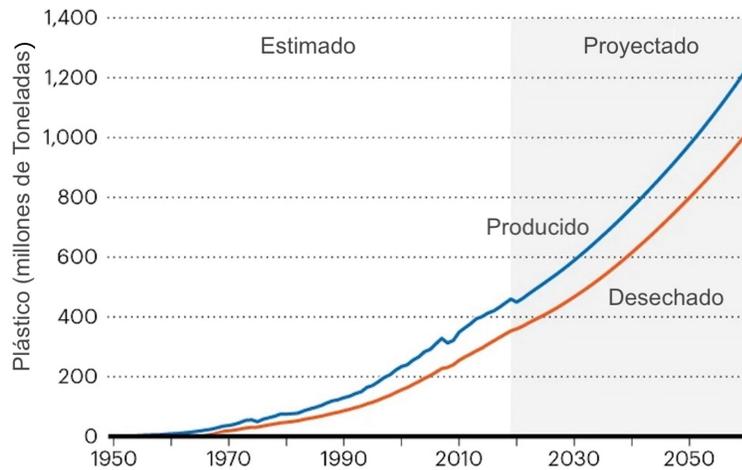


Figura 1.1: Curvas de los volúmenes de plástico producido y del plástico desechado (basura) a nivel global a lo largo de los años, adaptado de [7].

en 2022, la producción mundial de plástico se estimó en 400.3 Mton (millones de toneladas métricas), y se prevé que la producción podría duplicarse en 2050 [3]. En otro estimado se indica que la producción de plástico ha pasando de 2 millones de toneladas en 1950 a 348 millones de toneladas en 2017 y se espera que esta cifra se duplique para el año 2040 [4]. Finalmente, Ward y colaboradores mencionan que la tasa de producción anual podría triplicarse, pasando de unos 460 millones de toneladas en 2019 a 1.230 millones de toneladas en 2060 [5], como se ilustra en la figura 1.1.

Según la bibliografía [3, 6], los materiales de embalaje, la edificación/construcción, los textiles, los productos de consumo/institucionales, el transporte, la electrónica y la maquinaria industrial ocuparon los principales sectores en la producción primaria de plástico en 2015, representando el 35,9, 16,0, 14,5, 10,3, 6,6, 4,4 y 0,7% de la producción, respectivamente. El polietileno de alta densidad (HDPE), el polietileno de baja densidad (LDPE), el polipropileno (PP), el cloruro de polivinilo (PVC), el tereftalato de polietileno (PET), el poliestireno (PS) y el poliuretano (PU) constituyen la mayoría de los materiales plásticos para usos comerciales e industriales. Por ejemplo, el uso de HDPE, LDPE, PP, PVC, PET, PS y PU en la Unión Europea en 2016 ocupó el 12,3, 17,5, 19,3, 10,0, 7,4, 6,7 y 7,5% del total de materiales plásticos, respectivamente [3].

La contaminación por plásticos se ha convertido en uno de los problemas medioambientales más amenazadores por su generación masiva y sus efectos adversos en el ecosistema. El aumento del uso y la eliminación de materiales plásticos ha llevado a una gestión inadecuada de los residuos plásticos, que permanecerán prácticamente intactos en el medio ambiente debido a sus características no biodegradables [6]. La figura 1.1 ilustra el crecimiento del volumen de plástico descartado. La cantidad mundial de residuos plásticos producidos en el periodo 1950-2015 se estimó en 6300 Mton, de las cuales solo el 9% fue reciclado o reprocesado en un material secundario, y el 12% se destruyó térmicamente por combustión o pirólisis [8]. El 79% restante de los residuos plásticos fue desechado en sistemas gestionados (vertederos sanitarios), o se dejó sin contener en vertederos abiertos, fue quemado o en entornos naturales [8, 9]. Se estima que aproximadamente la mitad del plástico producido se utiliza una sola vez y del 79% no manejado, 49% se elimina en vertederos y hasta 22% se quema al aire libre o se arroja al medio ambiente a través de la basura o el vertido ilegal [5].

El mal manejo de residuos así como la falta de políticas preventivas tienen como consecuencia que una fracción importante de residuos plásticos terminen no contenidos, contaminando suelo, aire y agua. La contaminación por plásticos es visible en los campos agrícolas, el océano, las regiones costeras, los arrecifes de coral, las carreteras, la red urbana de agua, los lagos y arroyos. La contaminación por plásticos a largo plazo que amenaza el ecosistema se origina principalmente por el plástico de un solo uso.

El reciclado de plásticos tiene el problema de que los procesos empleados son extremadamente sensibles a impurezas tales como adhesivos, pigmentos y residuos de alimentos [10]. Por otra parte, el envejecimiento de los plásticos durante su ciclo de vida, el cual depende de condiciones como temperatura, humedad y exposición a la radiación solar, en particular la ultravioleta [11], hace que un mismo tipo de plástico tenga propiedades diferentes, resultando en materiales reciclados de baja calidad. Lo anterior resulta en que es más fácil desechar los plásticos de manera no controlada y que resulte quemado al aire libre, descartado al medio ambiente o que termine en vertederos.

La degradación natural de plásticos en entornos no controlados (mar, agua dulce, y suelos), requiere de tiempos muy largos. Seguido escuchamos que tardan 500 años en ser biodegradados. Chamas y colaboradores han realizado un estudio sistemático de los tiempos de degradación de plásticos tradicionales en entornos naturales no controladas, específicamente vertederos / suelo / composta, Marino, biológico, y sol. En su estudio reportan que el tiempo de vida media varía desde 58 años para botellas (HDPE) y hasta 1200 años para tuberías de plástico (PVC) [11].

El problema de contaminación por plásticos de desecho no controlado se ha centrado mucho en años recientes en los microplásticos. El término *microplásticos* es atribuido al Profesor Richard Thompson de la Universidad de Plymouth en Inglaterra, quien lo propuso en 2004 [12]. Por definición, los microplásticos son cualquier tipo de plástico con dimensiones inferiores a los 5 mm [6]. Los microplásticos se clasifican en dos categorías: microplásticos primarios y secundarios. Los microplásticos primarios se refiere a los plásticos que por fabricación son obtenidos en esos tamaños y que se encuentran en productos como microfibras y diversos productos de higiene personal. Por su parte, los microplásticos secundarios aparecen como producto de la combustión, descomposición y fragmentación de los residuos plásticos.

1.1.1. Efectos negativos del plástico

Los plásticos descartados de manera no controlada son dañinos al medio ambiente y a la salud de seres vivos. Existen numerosas publicaciones que ahondan en este tema [13, 14, 15, 16], a continuación un breve resumen.

En el caso de la contaminación del aire, o contaminación atmosférica, por plásticos desechados, la incineración de basura plástica provoca la emisión de sustancias peligrosas a la atmósfera, como microplásticos, bisfenoles y ftalatos [17]. Estas sustancias se han asociado

a la aparición de asma, alteración de la función endocrina y cáncer. La incineración de basura plástica es una práctica muy extendida, y aproximadamente el 40% de la basura plástica a escala mundial es quemada. Por su parte, los microplásticos pueden potencialmente ser ingeridos por los organismos vivos y se encuentran tanto en ambientes atmosféricos interiores como exteriores [18].

La contaminación por plásticos en agua es otro efecto negativo. Los plásticos terminan el agua a través de diversos caminos. Entre éstos se encuentran la descarga de aguas urbanas y pluviales, el desbordamiento de alcantarillas, el vertido de basura, las prácticas insuficientes de eliminación y gestión de residuos, las actividades industriales, la abrasión de neumáticos, las actividades de construcción y los vertidos ilegales [19]. La contaminación por plásticos en entornos marinos tiene consecuencias importantes para los ecosistemas, ya que provoca muchos efectos perjudiciales como asfixia, enredo, laceración, infecciones y daños internos en los organismos que los habitan. La basura plástica carece de capacidad de descomposición, lo que provoca su persistencia durante tiempos largos, causando importantes trastornos en los ecosistemas marinos [20].

El impacto de la contaminación por plásticos en suelos es también un problema importante [21]. En efecto, la eliminación inadecuada de basura plástica introduce sustancias químicas perjudiciales en el suelo adyacente. Siendo estos capaces de infiltrarse posteriormente en las aguas subterráneas y otras masas de agua cercanas, así como en el entorno circundante. La presencia de contaminación plástica en el interior del suelo ejerce efectos adversos tanto en el rendimiento de las plantas como en los parámetros del suelo. La acumulación global de plásticos utilizados en las prácticas agrícolas es preocupante, ya que puede tener consecuencias importantes para la salud del suelo, la biodiversidad y la productividad en el sector agrícola. Los microplásticos, incluidos los incorporados a determinados fertilizantes, pueden afectar a la salud humana cuando se transmiten a las personas a través de los alimentos [22].

Los riesgos potenciales para la salud humana asociados a la exposición a productos químicos tóxicos y microplásticos son significativos a lo largo de todo el ciclo de vida del

plástico [23]. Éstos pueden ocasionar diversas enfermedades, discapacidades y mortalidad prematura. Dichos riesgos pueden surgir por inhalación, ingestión o contacto directo con la piel. La presencia de compuestos químicos dañinos y contaminantes en los plásticos ha sido vinculada con efectos cancerígenos y alteraciones en la acción hormonal, lo que puede afectar negativamente la salud reproductiva, el crecimiento y la función cognitiva [24]. Por otra parte, la incineración de desechos plásticos puede liberar sustancias peligrosas como cloruro de hidrógeno, dioxinas, cadmio y partículas finas, que se han relacionado con complicaciones respiratorias y otros problemas de salud. La exposición a partículas de plástico y a sus compuestos químicos ha desencadenado respuestas biológicas adversas, como inflamación, genotoxicidad, estrés oxidativo, apoptosis y necrosis, que se han relacionado con diversas enfermedades, desde problemas cardiovasculares hasta cáncer infantil [16, 24].

1.1.2. Necesidad de Alternativas Sostenibles

Como ya se mencionó, la producción y uso de los plásticos resultan primeramente en un problema grave de contaminación no controlada, que amenaza ecosistemas y al ser humano. Por otra parte, se estima que actualmente aproximadamente 95 % de los plásticos se fabrican utilizando combustibles fósiles. Solo en 2019, la huella de carbono derivada de su producción alcanzó los 1.800 millones de toneladas de dióxido de carbono, es decir, el 3.7 % de las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero, aproximadamente el doble de lo que genera la industria de la aviación [5]. Finalmente, la materia prima para la producción de plásticos son los petroquímicos derivados del petróleo como el etileno, el propileno y el benceno, entre otros, los cuales son recursos naturales no renovables. En un artículo de 2023 se menciona que en razón de la creciente demanda de estos materiales, el consumo de plásticos derivados del petróleo podría llegar a requerir hasta un 20 % de la producción global anual de petróleo para el año 2050 [25].

La disponibilidad limitada de recursos naturales es una preocupación creciente en muchas partes del mundo. El rápido crecimiento de la población y la creciente industrialización

están ejerciendo una presión considerable sobre los recursos finitos del planeta, provocando una escasez en muchas zonas. Por lo cual, la gestión de los recursos naturales es una cuestión cada vez más apremiante a nivel global [26]. Con el aumento de la población, el mayor desarrollo económico y la creciente demanda de recursos naturales, es necesario tomar medidas para garantizar su sostenibilidad a largo plazo. De la misma manera, la huella de carbono y la poca biodegradabilidad de los plásticos comprometen la sostenibilidad. En efecto, estos tres puntos relacionados con la producción y el fin de vida de los plásticos están considerados como parte de los objetivos de desarrollo sostenible (ODS) de la ONU [27].

En particular, el **ODS 12: Producción y Consumo Responsables**, el cual promueve el uso eficiente de los recursos y la gestión sostenible de los materiales, incentivando la transición hacia materias primas renovables para reducir la dependencia de los plásticos derivados del petróleo. El **ODS 13: Acción por el Clima**, en el cual el cambio climático está vinculado directamente a las emisiones de gases de efecto invernadero. La producción de plásticos derivados del petróleo es una fuente importante de estas emisiones. El **ODS 14: Vida Submarina**, donde la contaminación de los océanos por plásticos derivados del petróleo es una amenaza grave para la vida marina y los ecosistemas acuáticos. **ODS 15: Vida de Ecosistemas Terrestres**, donde la contaminación por plásticos afecta los ecosistemas terrestres, incluidos suelos y la biodiversidad, al no ser biodegradable y permanecer en el ambiente durante mucho tiempo. Por su parte, el **ODS 9: Industria, Innovación e Infraestructura** fomenta la innovación y el desarrollo de tecnologías sostenibles que reduzcan el impacto ambiental de las industrias, incluyendo la industria de los plásticos. Así mismo, el **ODS 7: Energía Asequible y No Contaminante** promueve el acceso a fuentes de energía limpia y sostenible. La producción de plásticos a partir de petróleo está intrínsecamente ligada a la industria energética basada en combustibles fósiles. Finalmente, el **ODS 11: Ciudades y Comunidades Sostenibles** en el cual la correcta gestión de los residuos plásticos es un desafío creciente en las ciudades y comunidades.

1.2. Bioplásticos: Definición y Características

En respuesta a la problemática de los plásticos tradicionales (PET, PVC, polipropileno, etc), los petro-plásticos, se han venido desarrollando a lo largo de los años nuevas alternativas que se conocen como plásticos biodegradables o bioplásticos [28]. Su principal diferencia con los petro-plásticos es que éstos buscan reducir el impacto de la contaminación al ser biodegradables, o bien, reducir el uso de materias primas derivadas del petróleo al emplear fuentes renovables para su producción, o ambas [29]. Sin embargo, y quizás debido al uso del prefijo *bio*, es común que se confunda y se asume que todos los plásticos biodegradables son bioplásticos o bien que todos los bioplásticos son biodegradables y este no es el caso.

En el presente trabajo nos interesamos en los plásticos obtenidos a partir de recursos renovables (bioplásticos) que además tengan la propiedad de ser biodegradables.

Los plásticos fabricados a partir de recursos naturales y renovables no son nuevos y de hecho existen ejemplos de su fabricación y uso previo al surgimiento de los petro-plásticos [30]. Ejemplos de éstos son: caseínas, gelatina, goma laca, celuloide, celofán, linóleo y caucho (o hule) [31]. Estos bioplásticos fueron muy utilizados previo a la llegada de los petro-plásticos, los cuales terminaron por reemplazarlos casi totalmente en virtud de que tienen mejores prestaciones y menor costo de producción.

El éxito de los petroplásticos se debe, en gran parte, a que se han desarrollado diferentes polímeros y formulaciones que, actualmente, permiten fabricar plásticos con una gama muy amplia de propiedades fisicoquímicas, como diversos grados de cristalinidad, estabilidad térmica, propiedades mecánicas, propiedades ópticas, entre otras; las cuales pueden ser ajustadas con precisión. Por ello, han encontrado muchas aplicaciones[1]. Aunado a esto, los procesos de fabricación a gran escala y obtención de la materia prima han sido desarrollados y optimizados. En particular, actualmente la industria del petro-plástico cuenta con materias primas (el polímero) de alta calidad y costos muy optimizados.

En el caso de los bioplásticos, el desafío es desarrollar materiales a base de materia prima renovable que, al igual que los petro-plásticos, tengan buenas prestaciones, bajo costo de producción y una cadena de suministro que asegure materias primas baratas y de buena calidad.

En particular, los bioplásticos deben cumplir con un conjunto de propiedades físicas y químicas específicas para poder ser considerados como materiales funcionales y sostenibles. Estas propiedades no solo determinan su viabilidad técnica, sino también su impacto ambiental y sus posibles aplicaciones potenciales. Entre estas propiedades destaca la biodegradabilidad la cual asegura que, una vez desechados, los materiales se descompondrán bajo condiciones naturales, transformándose en compuestos inocuos como dióxido de carbono, agua y biomasa. La biodegradabilidad depende de factores como la composición química del bioplástico y las condiciones ambientales (humedad, temperatura, presencia de microorganismos). La biodegradabilidad permite reducir la acumulación de residuos plásticos en el ambiente, pero debe equilibrarse con la durabilidad requerida durante su uso. Otra propiedad fundamental de los bioplásticos es su resistencia a la absorción o permeabilidad de el agua. Ésta es una propiedad crítica para para bioplásticos, especialmente para aquellos basados en polisacáridos o proteínas que tienen una afinidad natural por el agua. En aplicaciones prácticas, los bioplásticos deben mantener su integridad estructural y funcionalidad en ambientes húmedos o durante el contacto con líquidos. Sin embargo, aumentar la resistencia al agua puede comprometer la biodegradabilidad, ya que la interacción con el agua es un paso clave en el inicio de la descomposición.

La biodegradabilidad y la resistencia al agua son dos propiedades que resultan del uso de biopolímeros para la fabricación del bioplástico. Por otra parte hay propiedades técnicas que son igualmente importantes para el uso y aplicación de los bioplásticos. La primera es la integridad mecánica del bioplástico. Esto materiales deben poseer propiedades mecánicas adecuadas, como resistencia a la tracción, flexibilidad y elasticidad, para soportar el manejo, transporte y uso en diversas aplicaciones. Estas propiedades dependen de la composición química y la estructura interna del material, así como de los aditivos utilizados. Por ejem-

plo, la incorporación de plastificantes puede mejorar la flexibilidad, pero a menudo reduce la resistencia mecánica. Por lo que un reto es encontrar un buen balance entre rigidez y ductilidad que cumpla con los requisitos específicos de cada aplicación. La otra propiedad importante es la estabilidad térmica del bioplástico. La estabilidad térmica es esencial para los bioplásticos utilizados en aplicaciones que implican variaciones de temperatura, como en procesos de envasado de alimentos o impresión 3D. Esta propiedad está relacionada con la capacidad del material para mantener su forma y funcionalidad sin degradarse o deformarse a temperaturas elevadas. La adición de aditivos, como agentes entrecruzantes o materiales de refuerzo, puede mejorar la estabilidad térmica, sabiendo que su adición puede afectar otras propiedades.

Para el caso específico de los bioplásticos obtenidos a partir de recursos renovables, éstos se obtienen a partir de diferentes biomásas disponibles a partir de recursos naturales. En la figura 1.2 se muestran los biopolímeros renovables clasificados por el tipo de monómero así como por origen, se incluyen también compuestos renovables útiles en la fabricación de bioplásticos. Como podemos ver, estos se clasifican como (a) polisacáridos que se obtienen de plantas, animales y microorganismos, (b) proteínas, obtenidas de animales o plantas, (c) polifenoles, (d) lípidos y (e) poliésteres.

Los biopolímeros naturales como el almidón, la pectina, la celulosa, las proteínas y el quitosano, etc., poseen una amplia gama de propiedades que los hacen atractivos para la fabricación de bioplásticos. Sin embargo, presentan limitaciones inherentes relacionadas con su estructura química, funcionalidad y disponibilidad, que pueden restringir su aplicación práctica.

Las principales ventajas que ofrecen son el hecho de sean renovables y biodegradables. Son amigables con el medio ambiente ya que su descomposición produce compuestos ino- cuos como agua, dióxido de carbono y materia orgánica. Poseen propiedades funcionales como la capacidad de formar películas, gelificación, reticulación o adhesión que son útiles en la fabricación de bioplásticos. Finalmente son renovables, relativamente abundantes y tienen

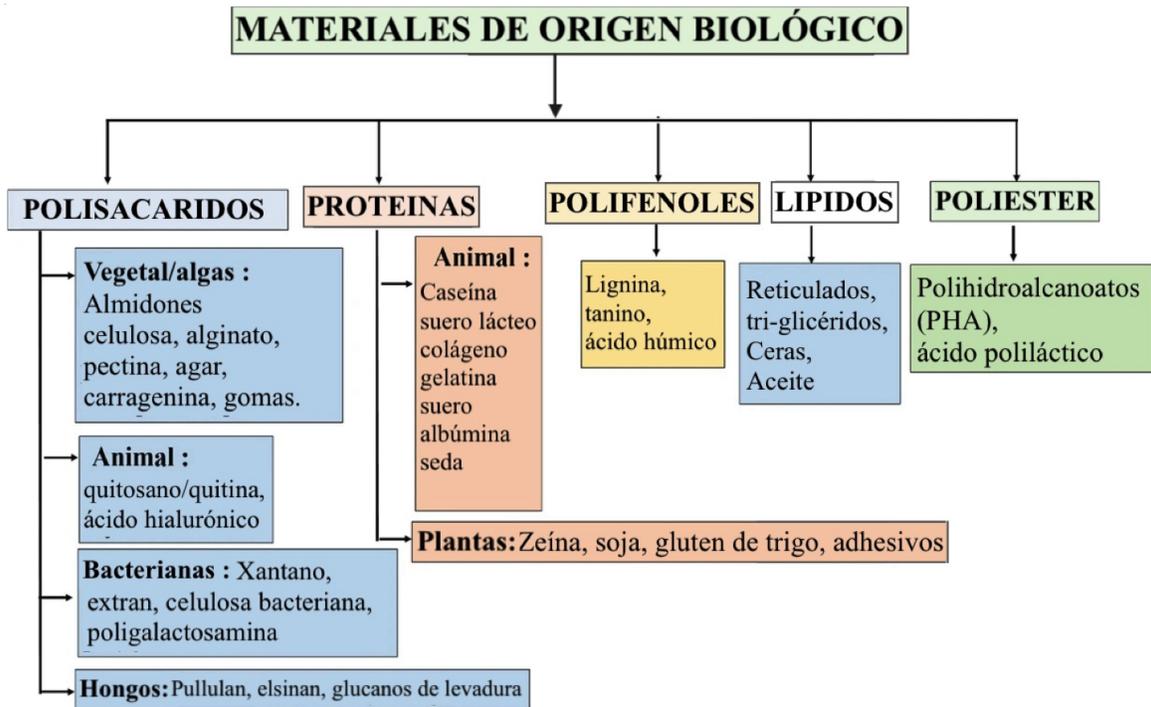


Figura 1.2: Clasificación de polímeros de base biológica, adaptado de [32].

alta disponibilidad. Sin embargo tienen limitaciones, ya que son hidrofílicos por naturaleza, lo que dificulta su uso en aplicaciones donde se requiere resistencia al agua y requieren la incorporación de agentes hidrofóbicos o procesos de modificación para superar esta limitación. De igual manera, carecen de la resistencia mecánica y la durabilidad necesarias para aplicaciones exigentes. Su estabilidad térmica es limitada, lo que dificulta procesarlos o utilizarlos en condiciones de alta temperatura. Finalmente, a pesar de que materiales como el almidón y la celulosa son abundantes, otros como la pectina y el quitosano tienen una disponibilidad más restringida debido a su dependencia de fuentes específicas. Finalmente, la variabilidad del biopolímero que resulta de la fuente específica, lugar de procedencia y condiciones climáticas y estacionales.

1.3. Biopolímeros Principales en el Estudio: Pectina y Fécula de Maíz

De los diferentes biopolímeros existentes, en el presente trabajo se han desarrollado y estudiado bioplásticos a base de (a) fécula de maíz y, (b) pectina, ambos polisacáridos.

Pectina:

La pectina es un heteropolisacárido complejo y un componente multifuncional importante de la pared celular en muchas plantas terrestres. Por lo general, se encuentra en asociación con otros compuestos como celulosa, lignina o polifenoles presentes en la pared celular de las plantas [33]. Son polisacáridos heterogéneos complejos que están compuestos por muchas secciones. La estructura de las pectinas es influenciada por reacciones de modificación química y enzimática durante el crecimiento de las plantas, durante la maduración y almacenamiento de frutas como resultado de su procesamiento [34].

La pectina posee una estructura química heterogénea la cual consiste en una columna vertebral de ácido (1→4)- α -D-galacturónico (GalA), que tiene varios grados de esterificación de metilo. Los dominios (o regiones) más comunes son las regiones lineales de homogalacturonano (HG) y ramnogalacturonano ramificado (RGI), que pueden variar dependiendo de su composición de azúcar. Estas cadenas de GalA forman parte de la región “suave” de la molécula de pectina, con algunos de los grupos carboxilo esterificados con metanol. También se presenta una región “peluda” (del inglés hairy) . Las regiones “peludas” se componen principalmente de cadenas laterales de sacáridos ramificados neutros, típicamente asociadas con las regiones RGI de la estructura polimérica [33, 35, 36], como se presenta en la Figura 1.3.

El RGI generalmente consiste en una columna vertebral de L-ramnosa y ácido D-galacturónico. Estos disacáridos se repiten en cadenas de unos 20 unidades de largo. El origen de la

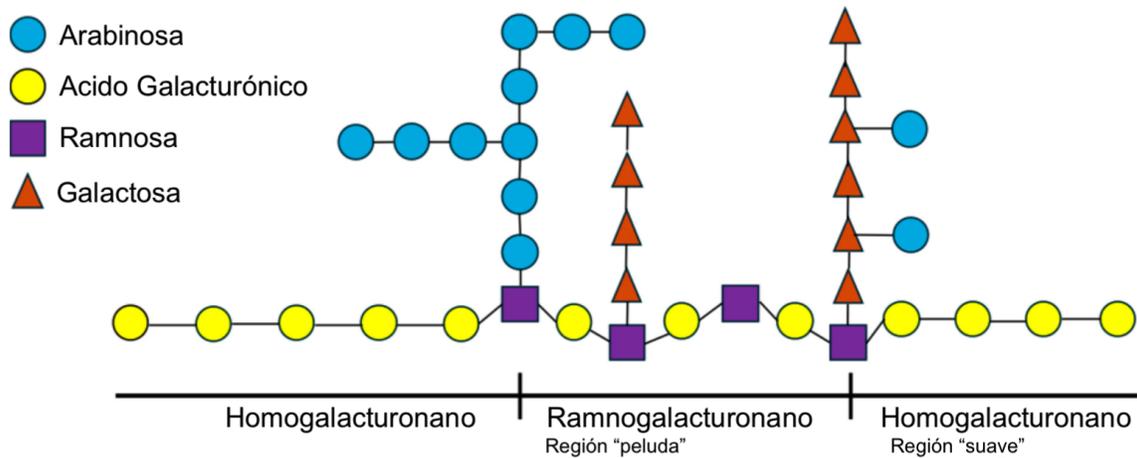


Figura 1.3: Esquema básico de la estructura química típica de la pectina, incluida la columna vertebral del ácido galacturónico y las cadenas laterales “peludas” asociadas con la región de rhamnogalacturonano, adaptada de [35].

pectina determinará la cantidad de unidades de ramnosa, que constituyen entre el 20 y el 80% de la columna vertebral. En el C4 de los residuos de ramnosa, se observa la unión de las cadenas laterales de arabinosa y galactosa [35].

Según el grado de esterificación (GE) con metanol, que se define como la proporción entre los grupos de ácido galacturónico esterificados y el total de grupos de ácido galacturónico, la pectina puede clasificarse como pectina de alto metoxilo (AM) o pectina de bajo metoxilo (BM). La AM tiene más del 50% de sus grupos carboxilo esterificados ($GE > 50$), mientras que la BM tiene un $GE < 50$. El GE afecta directamente las propiedades gelificantes de las pectinas. Por una parte, las BM forman gel en presencia de iones multivalentes, que actúan como puente entre pares de grupos carboxilo de diferentes cadenas de pectina. Por otro lado, la AM forma gel en medios ácidos con la adición de diferentes azúcares, como sacarosa o glucosa.

La propiedad física más importante de la pectina es su capacidad para formar geles. La formación de gel se produce cuando las cadenas de polímeros interactúan sobre una parte de su longitud para formar una red tridimensional [33]. Esta agregación de cadenas se produce a través de enlaces de hidrógeno, puentes cruzados de cationes divalentes y/o interacciones

hidrófobas.

Con respecto a su estabilidad química, son solubles en agua, presentan mayor estabilidad a valores de pH bajos (3-4) incluso a altas temperaturas, además son insolubles en alcohol y la mayoría de los otros solventes. Forma sales insolubles con iones metálicos di y trivalentes. La pectina forma además complejos insolubles con polímeros cargados positivamente.

El proceso de formación del bioplástico de pectina no es una polimerización en el sentido clásico (donde monómeros forman polímeros), sino más bien una reorganización y enlaces que se dan entre las cadenas poliméricas de pectina [37]. Como se indicó previamente, la pectina tiende a formar geles en un medio líquido, pero esto depende del grado de esterificación. Durante el procesamiento, el agua actúa como un medio para disolver parcialmente las cadenas de pectina y permitir su movilidad. Esto facilita la interacción entre cadenas y promueve la formación de enlaces intermoleculares. Durante la gelificación de las pectinas intervienen diferentes interacciones intermoleculares [37]. En el caso de las de BM, intervienen interacciones electrostáticas entre los cationes y las cavidades de carga negativa formadas por las cadenas poliméricas, donde se insertan los cationes. Mientras que para las AM, la gelificación ocurre en condiciones en las que se reducen las repulsiones electrostáticas y la actividad del agua, en presencia de co-solutos con valores de pH 3-4. La reticulación resulta de la formación de agregados de cadenas poliméricas de tamaños variables [36].

Fécula de maíz:

El almidón (fécula) es un polisacárido producido por plantas para el almacenamiento de energía. Se obtiene de diferentes fuentes como son cereales como maíz, trigo, arroz y cebada, así como de tubérculos como la yuca, tapioca, papa. En un material renovable, abundante, de bajo costo, biodegradable y de gran disponibilidad ya que se puede obtener en cualquier región del planeta. La fécula se obtiene como granos pequeños semi cristalinos, con tamaños que varían entre 2 a 100 μm [38]. Según su origen botánico, la forma, el tamaño, la composición, la morfología y la disposición superamolecular de los gránulos pueden variar. Las fécu-

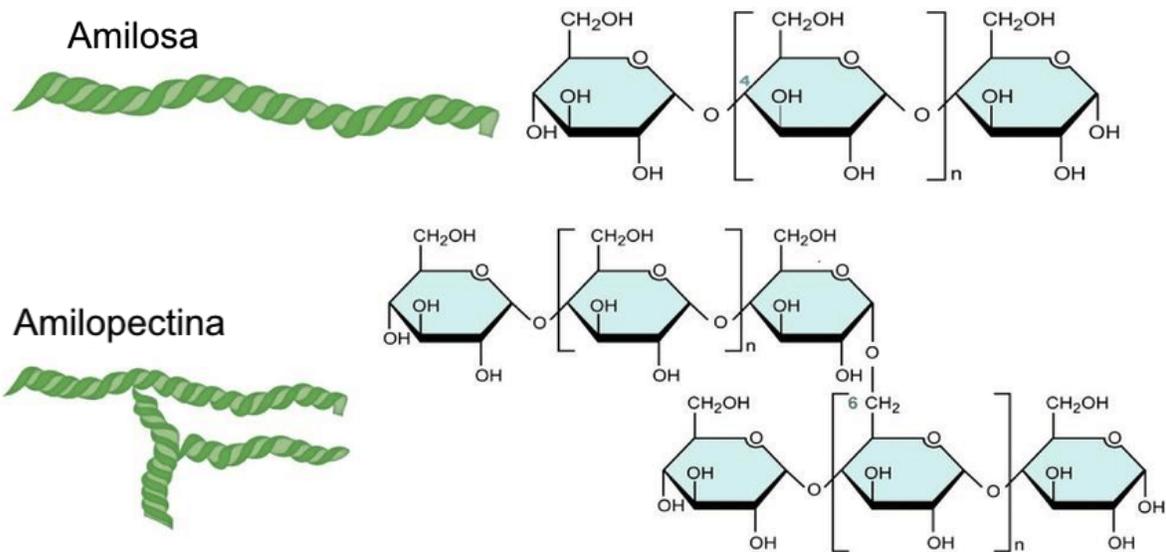


Figura 1.4: Estructura de la amilosa y amilopectina en almidones, adaptada de [40].

las están compuestas por monómeros de glucosa unidos entre sí a través del oxígeno como enlaces glucosídicos. Estos se presentan en forma de dos estructuras poliméricas principales, la amilosa que posee una estructura lineal y la amilopectina con estructura ramificada, las cuales se ilustran en la figura 1.4.

El peso molecular medio de las moléculas de amilosa está en el rango de 0.2-2 millones de daltons (Da), mientras que el de la amilopectina es de 100-400 millones de Da [38]. La estructura semi cristalina de la fécula depende de las proporciones de estas dos componentes. El contenido de amilosa puede variar del 20 al 25 %, mientras que el de amilopectina varía del 75 al 80 % en peso, según el tipo de planta. Por ejemplo, el contenido en peso de amilosa y amilopectina (a %, b %) en féculas de yuca, maíz, arroz y trigo son de (18.6, 81.4), (28,72), (35,65) y (20,80), respectivamente [39].

Las cadenas ramificadas de la amilopectina poseen una estructura helicoidal y contribuyen a la región cristalina de la fécula. La amilosa, por su parte, se encuentra dispersa en las fases amorfa y cristalina de la amilopectina. El grado de cristalinidad de los gránulos de almidón suele oscilar entre el 15 y el 45 %. A partir de estudios realizados por difracción de rayos X, se han establecido tres tipos de cristalinidad en las féculas, cristalinidad tipo A, B y

C [41, 42, 43]. La cristalinidad tipo-A es característica de granos de cereales, que es el caso del maíz y del arroz. La cristalinidad tipo-B es propia de tubérculos como la papa y féculas con alto contenido de amilosa y presentan picos de difracción. Finalmente, la cristalinidad tipo-C es una mezcla de las cristalinidades tipo A y B que se encuentra en algunas legumbres y tubérculos, como por ejemplo la fécula de la tapioca [38].

Al calentar en agua, el almidón se hidrata se vuelve soluble en agua y empieza a solubilizar la amilosa libre. Posteriormente, al seguir calentando por arriba de los 80 °C los granos se hinchan y revientan. En este punto, se pierde la estructura semi cristalina, y la amilosa comienza a ordenarse formando una red. Por su parte, la amilopectina, con su estructura ramificada, se hincha progresivamente y contribuye aumentando la viscosidad. Este proceso se conoce como gelatinización del almidón, y la amilosa juega un papel principal a través de las etapas iniciales de la gelatinización del almidón de maíz [39]. A medida que se continúa calentando y mezclando, las cadenas de amilosa y amilopectina forman enlaces intermoleculares débiles, puentes de hidrógeno y Van der Waals, que comienzan a estabilizar la red polimérica, la cual se consolida al remover el agua [44].

La estructura final del bioplástico de fécula refleja el equilibrio entre las regiones cristalinas y amorfas formadas por la interacción de las moléculas de amilosa y amilopectina [40]. Adicionalmente, el origen botánico de la fécula así como las condiciones de procesamiento y la dinámica de eliminación del agua, juegan un papel importante en este equilibrio de fases [38]. Las regiones cristalinas están formadas principalmente por la amilosa, ya que su estructura lineal permite que las cadenas se alineen y formen estructuras empaquetadas densas. Mientras que las regiones amorfas corresponden principalmente a la amilopectina, ya que su estructura ramificada impide el alineamiento ordenado y dificulta la formación de cristales [39]. Las regiones cristalinas tienen mayor cohesión debido a su orden estructural, mientras que las regiones amorfas presentan menor cohesión, lo que facilita la movilidad local de las cadenas. En efecto, las cadenas de amilosa, al estar empaquetadas en las regiones cristalinas, tienen una baja movilidad. En cambio, las cadenas de amilopectina en las regiones amorfas son más móviles [45].

Ya que la amilopectina (favorece fase amorfa) es predominante, los bioplásticos que se obtienen a partir de mezclas de fécula y agua, poseen baja estabilidad térmica debido a que la fase amorfa tiene una baja cohesión. Así mismo, tienen una baja resistencia al agua debido a que en las amorfas, las cadenas de amilopectina tienen mayor movilidad y son más propensas a la absorción de agua. Finalmente, estos bioplásticos son quebradizos.

1.4. Aditivos y Rellenos Utilizados en Bioplásticos

En el contexto del presente trabajo, se ha buscado desarrollar bioplásticos que sean 100 % biodegradables y amigables con el medio ambiente partiendo del uso de compuestos naturales abundantes y renovables, con el objetivo de incorporar una perspectiva de sostenibilidad. En este sentido, se ha realizado una revisión bibliográfica con el fin de establecer cuáles son las componentes necesarias para hacer la formulación de los bioplásticos y de la función de cada una. A continuación se detallan las diferentes componentes a considerar para elaborar la formulación del bioplástico.

Plastificante:

Como primer punto, los plastificantes. Éstos son compuestos de bajo peso molecular, basados en moléculas orgánicas con baja volatilidad [46]. Los plastificantes se añaden a los polímeros para reducir su fragilidad. Disminuyen las fuerzas intermoleculares entre las cadenas poliméricas, aumentando así la flexibilidad y la extensibilidad. Generalmente, los plastificantes actúan introduciéndose entre las cadenas moleculares poliméricas, asociándose físico-químicamente con el polímero, reduciendo la cohesión dentro de la red de la película.

La deshidratación de estas estructuras produce películas fuertemente cohesivas que suelen requerir plastificantes. La adición de plastificante provoca una disminución de las fuerzas intermoleculares a lo largo de las cadenas poliméricas, lo que mejora la flexibilidad y la mo-

vidad de las cadenas. Se añaden para mejorar la flexibilidad de la película, disminuir su fragilidad y evitar que se encoja durante su uso [47]. Por otra parte, los plastificantes pueden tener efectos adversos en las propiedades de las películas bioplásticas, como son un aumento de la permeabilidad a gases, solutos y vapor de agua, y una disminución de la cohesión que afecta principalmente a las propiedades mecánicas y térmicas.

En el caso del agua y el glicerol, plastificantes empleados en este trabajo, ambos son utilizados con gran frecuencia como plastificantes tanto con féculas [46] como con pectina [48] y sus efectos en las propiedades mecánicas y de temperatura de transición vítrea son bien conocidos.

Aditivos hidrofóbicos:

En este trabajo se han utilizado el ácido esteárico y la brea de pino como aditivos hidrofóbicos para mejorar las propiedades de resistencia al agua. Estos compuestos se usan para mejorar la capacidad del bioplástico o plástico para actuar como una barrera frente a gases, humedad, y aromas. La propiedad de barrera juega un papel importante en la susceptibilidad del material a entornos húmedos y impacta directamente en la solubilidad del bioplástico y en la facilidad de éstos para ser biodegradados. Estas propiedades pueden ser moduladas usando cargas (rellenos) [49], o fases hidrofóbicas (lípidos, resinas) [50].

El ácido octadecanoico, o ácido esteárico (SA), es un ácido graso saturado con cadenas de 18 carbonos ($C_{18}H_{36}O_2$), presente en las grasas vegetales y animales. El SA es un compuesto de grado alimenticio, no tóxico, inerte y de bajo costo. Es biodegradable y se descompone fácilmente en el ambiente bajo condiciones favorables, alineándose con los principios de sostenibilidad. Posee propiedades bifuncionales que le permiten participar en reacciones tanto orgánicas como inorgánicas. Además, como ácido graso saturado con un punto de fusión relativamente alto, facilita la formación de complejos. La cabeza carboxílica polar del SA puede unirse a cationes metálicos, mientras que su larga cadena no polar permite su solubilidad en disolventes orgánicos [51]. Ha sido ampliamente usado y estudiado como agente para

mejorar las propiedades de barrera al agua en bioplásticos a base de almidones [51, 52, 53].

En el caso de la Brea de Pino, nuestro interés inicial fue el de aprovechar su propiedad de ser insoluble en agua para incorporarlo, en lugar de lípidos, aceites esenciales o rellenos, para mejorar la resistencia al agua de las películas. La brea de pino es una resina natural extraída principalmente del pino, obtenida mediante el calentamiento o destilación de la madera de este árbol. Se compone de una mezcla compleja de ácidos resínicos y ácidos grasos, que le confieren propiedades hidrofóbicas e insolubles en agua. Tradicionalmente, ha sido utilizada como sellador, impermeabilizante y en productos como adhesivos o barnices. Es un compuesto natural, renovable, biodegradable, abundante y barato, lo cual se alinea con la estrategia que nos hemos propuesto. Es de notar, que en la búsqueda bibliográfica, solo se encontraron un par de ejemplos de la incorporación de Brea de Pino en la formulación de bioplásticos [54, 55]. El interés por su uso en formulaciones de bioplásticos ha sido reciente, como indican en un artículo de 2024 de Ke y colaboradores [56].

Surfactante:

Un surfactante o agente tensioactivo es una molécula anfifílica compuesta por una cabeza hidrofílica (que tiene afinidad por el agua) y una cola hidrofóbica (que repele el agua y tiene afinidad por sustancias grasas o lipofílicas). Esta estructura le permite reducir la tensión superficial entre dos fases inmiscibles, como agua y aceite, facilitando su mezcla o interacción [57]. Como surfactante hemos usado la lecitina de soya. La lecitina de soya es un fosfolípido natural que se extrae del aceite de soya durante el proceso de refinación del mismo. Se obtiene mediante un proceso de desgomado, en el cual se eliminan impurezas del aceite crudo, permitiendo la separación de la lecitina.[58]. En la fabricación de bioplásticos, la lecitina de soya es atractiva porque facilita la formación de emulsiones estables en sistemas que contienen lípidos o resinas, mejorando la homogeneidad del material [57, 59]. Además, al ser biodegradable, renovable y no tóxica, se alinea con los principios de sostenibilidad y biocompatibilidad necesarios para el desarrollo de materiales plásticos ecológicos [57, 60].

1.5. Propiedades Críticas en Bioplásticos

Como se ha mencionado, las propiedades que más interesan en plásticos y bioplásticos son las mecánicas, térmicas y las de barrera al agua. A continuación se analiza la relación de la estructura del bioplástico y dichas propiedades.

El proceso de formación de bioplásticos depende de las interacciones entre sus fases cristalinas y amorfas, y de su grado de cohesión. Estos aspectos determinan sus propiedades funcionales. El agua actúa como solvente para disolver y movilizar las cadenas poliméricas, facilitando su interacción. En la fécula, el calor induce la gelatinización, liberando amilosa y amilopectina. En la pectina, el calor hidrata las cadenas, reduciendo las interacciones rígidas. Esto permite la formación de enlaces intermoleculares que estabilizan la red polimérica. Tras eliminar el solvente, el material se solidifica en una mezcla de fases cristalinas y amorfas. Las fases cristalinas son densas y ordenadas, aportando rigidez y cohesión, mientras que las amorfas son desordenadas y menos compactas, contribuyendo a la elasticidad y flexibilidad. Ambas fases están unidas por interacciones intermoleculares cuyo grado de cohesión define la fuerza y uniformidad de la estructura. Este balance entre fases cristalinas y amorfas, así como su cohesión, determina las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera del bioplástico [61]. Además, estas características pueden modularse mediante la formulación y el procesamiento empleados.

Estabilidad térmica

La estabilidad térmica es una propiedad clave en los bioplásticos, la cual determina su capacidad para mantener sus características estructurales y funcionales cuando se someten a temperaturas elevadas. Los plásticos y bioplásticos son sólidos (vítreos) por debajo de una cierta temperatura, o rango de temperaturas, y son blandos (rubbery) por arriba de esta temperatura. A esta temperatura se le conoce como la temperatura de transición vítrea (T_g) [62]. Esta temperatura es empleada como criterio para establecer el uso y aplicabilidad de los bioplásticos así como su estabilidad térmica. En bioplásticos, la fase amorfa es dominante,

con una baja proporción de fases cristalinas. Para la fase amorfa, en el estado vítreo (debajo de T_g) los movimientos moleculares son limitados a vibraciones débiles, por lo que el material es rígido y quebradizo, como un vidrio. Al incrementar la temperatura hacia la T_g el grado de libertad de las moléculas aumenta debido a la energía térmica y el material se vuelve más maleable. Esta temperatura de transición depende de factores como la estructura y propiedades químicas de las cadenas poliméricas y en particular por todos aquellos parámetros que condicionan la libertad de movimiento molecular. En los petro-plásticos las fases cristalinas no presentan transición vítrea, sino que tienen una temperatura de fusión que corresponde al cambio de fase sólido-líquido, muy similar a la que presentan los sólidos. En general esta temperatura es mayor a la de la transición vítrea. En el caso de los bioplásticos, solo se presenta la transición vítrea debido a dos factores principales, bajo contenido de fases cristalinas y la degradación térmica de éstas fases que no permite alcanzar las temperaturas de fusión.

Por lo anterior, la temperatura de transición vítrea refleja el punto en el cual la energía térmica es comparable o igual a las fuerzas moleculares que estabilizan o condicionan la libertad de movimiento molecular en la fase amorfa [62]. Aquellos factores que reduzcan la movilidad de cadenas, mayor cohesión, harán que aumente la temperatura de transición vítrea e inversamente, los factores que promuevan una mayor movilidad de las cadenas, menor cohesión, tienden a disminuir ésta temperatura [63]. En este sentido, los plastificantes que se intercalan entre las cadenas y reducen las interacciones intermoleculares, van a favorecer una disminución de la cohesión y de la temperatura de transición. Por su parte, los entrecruzadores favorecen la unión entre cadenas, aumentando la cohesión y por lo tanto favorecen un aumento en la temperatura de transición y a mayor grado de entrecruzamiento más aumenta esta temperatura. Por su parte, al incorporar una fase hidrofóbica en el bioplástico ésta puede insertarse y rellenar las regiones amorfas, reduciendo la movilidad molecular de las cadenas poliméricas lo cual favorece un aumento de la temperatura de transición [63, 64].

Propiedades mecánicas

En el caso de las propiedades mecánicas, la situación es muy similar a las térmicas. Tene-

mos la competencia entre el estímulo externo (esfuerzos mecánicos) y la movilidad de las cadenas, la cual es mayor cuando la cohesión es baja y menor a mayor cohesión.

Las propiedades mecánicas más relevantes de los bioplásticos son la resistencia a la tracción, el módulo de Young y la elongación a la ruptura. La resistencia a la tracción es la máxima fuerza que puede soportar un material antes de romperse. En este caso tenemos que si las cadenas poliméricas tienen alta movilidad, el material tiende a tener menor resistencia, ya que no hay suficiente cohesión para soportar esfuerzos externos. Al contrario, si el movimiento de las cadenas está restringido, la resistencia a la tracción aumenta. El módulo de Young, por su parte, es una medida de la rigidez de un material, es decir, su resistencia a la deformación elástica bajo una carga. Una alta movilidad de las cadenas reduce el módulo de Young, ya que el material es más flexible y puede deformarse con mayor facilidad. En contraste, una menor movilidad aumenta el módulo, ya que el material es más rígido [65]. Finalmente, la elongación a la ruptura representa la capacidad del material para estirarse antes de romperse. Para el caso de una mayor movilidad de las cadenas se favorece la elongación, ya que las cadenas pueden deslizarse unas sobre otras antes de romperse. A su vez, si las cadenas tienen movilidad restringida, la elongación disminuye porque las cadenas no pueden reordenarse fácilmente [63].

En este contexto, la adición de un plastificante resulta en una reducción de las interacciones intermoleculares al insertarse entre las cadenas poliméricas, favoreciendo la movilidad de las cadenas [66]. Una mayor movilidad de las cadenas favorece una disminución de la resistencia a la tracción por que el material pierde cohesión. Así mismo, el módulo de Young también tiende a disminuir al introducir el plastificante haciendo el material más flexible. Por último el aumento en la movilidad debido al plastificante favorece un aumento de la elongación a la ruptura ya que las cadenas pueden deslizarse más fácilmente antes de romperse.

Por su parte, la introducción de agentes reticulantes o entrecruzadores resulta en una disminución de la movilidad de las cadenas y en una mayor cohesión. En este sentido, el entrecruzador favorece un aumento de la resistencia a la tracción y del módulo de Young ya

que el material se vuelve más rígido. Por su parte, la elongación a la ruptura disminuye al verse disminuida la libertad de las cadenas a deslizarse [65].

Finalmente, la inclusión de una fase hidrofóbica estable y distribuida homogéneamente en la matriz ha sido muy estudiada y los resultados muestran que dependiendo como queda integrada esta fase en el bioplástico, la movilidad de las cadenas puede ser más restringida y en otros casos menos restringidas. Los efectos de la incorporación de la fase hidrofóbica depende de sus características y su capacidad de interactuar con la matriz [67]. En consecuencia, las propiedades mecánicas pueden variar en un sentido o en otro. Sin embargo, una tendencia que se ha observado en diversos estudios es que al introducir la fase hidrofóbica la resistencia a la tracción y el módulo de Young disminuyen, mientras que la elongación a la ruptura aumenta [68], es decir esta fase reduce la cohesión y favorece una mayor movilidad de las cadenas [63, 64].

Resistencia al agua y estabilidad en ambientes húmedos

Las propiedades de barrera al agua, como son la resistencia a la absorción o permeabilidad al agua, son propiedades importantes de los bioplásticos ya que condicionan su uso y aplicación en entornos húmedos o que requieren contacto entre el bioplástico y superficies que contienen agua. En particular, la resistencia al agua que determina la capacidad para mantener la integridad estructural en ambientes húmedos, esta determinada por la organización molecular del bioplástico y su interacción con el agua. Por otra parte, la solubilidad de los bioplásticos, que se relaciona con su resistencia al agua, es un parámetro importante ya que juega un papel importante en la biodegradabilidad así como en aplicaciones como liberación controlada de sustancias. Nuevamente, los aspectos generales de los procesos que resultan de la interacción del agua con el bioplástico se explican en términos de la movilidad de las cadenas poliméricas en la matriz.

Una alta movilidad de las cadenas facilita la entrada de agua, ya que las cadenas menos densamente empaquetadas presentan mayores espacios intermoleculares. Esto resulta en una

mayor permeabilidad al agua y por lo tanto, una menor resistencia estructural en ambientes húmedos [67]. En el caso de una baja movilidad de las cadenas, se dificulta la penetración del agua debido a una estructura más compacta y ordenada, característica de las regiones cristalinas. Estas cadenas densamente empaquetadas limitan la difusión de moléculas de agua, mejorando las propiedades de barrera. Adicionalmente el contenido de fases cristalinas y amorfas juegan un papel importante en la susceptibilidad al agua. Las fases cristalinas ofrecen una alta resistencia al agua debido a su estructura compacta, sus cadenas ordenadas y densamente empaquetadas impiden la entrada de las moléculas de agua. Por su parte, las fases amorfas con su estructura desordenada y con mayor volumen libre, facilitan la entrada de las moléculas de agua [69].

Al incorporar un plastificante, se incrementa la movilidad de las cadenas, reduciendo la cohesión de las cadenas e incrementa el volumen libre entre cadenas [63, 65]. Esto se traduce en una mayor permeabilidad y menor resistencia al agua. Por su parte, la adición de agentes entrecruzadores resulta en la formación de enlaces entre las cadenas, lo cual favorece una estructura más compacta de las cadenas que restringen la absorción y difusión del agua. Como resultado, la resistencia al agua aumenta y el bioplástico se vuelve menos permeable, es decir, las propiedades de barrera al agua mejoran. Por último, la incorporación de componentes hidrofóbicos reduce la afinidad del material con el agua y crea una barrera adicional que repele la humedad. La resistencia al agua aumenta ya que las moléculas de agua tienen mayor dificultad para interactuar con la matriz. A su vez, la permeabilidad al agua disminuye ya que se hace más difícil la difusión del agua a través de una matriz que ahora contiene obstáculos. Por lo que las propiedades de barrera al agua tienden a mejorar [67, 64].

A manera de resumen, la figura 1.5 muestra un diagrama que describe los efectos del plastificante, entrecruzador (reticulante) y la fase hidrofóbica en las propiedades térmicas, mecánicas y de barrera de agua en bioplásticos. Estos cambios de las propiedades funcionales corresponden a la tendencia general, sin embargo, las propiedades resultantes dependen y varían de acuerdo al tipo de compuestos que se usan, la sinergia entre ellos, la composición

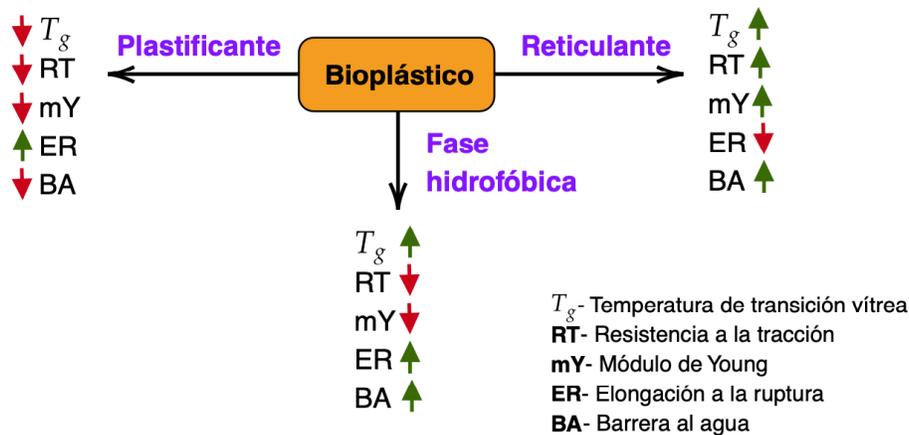


Figura 1.5: Diagrama que resume los efectos del plastificante, reticulante y fase hidrofóbica en la temperatura de transición vítrea (T_g), resistencia a la tracción (RT), módulo de Young (mY), elongación a la ruptura (ER) y barrera al agua (BA) en bioplásticos.

de la formulación y la técnica de fabricación. Por otra parte, pueden presentarse excepciones al introducir variantes en la formulación, sobre todo si se hacen mezclas de biopolímeros y/o plastificantes o bien variando el tipo surfactante o fase hidrofóbica, sobre todo si esta última interacciona químicamente con la matriz.

Por último, es importante señalar que la biodegradabilidad del bioplástico es principalmente modulada por la interacción con la humedad. Por lo que al introducir compuestos buscando optimizar alguna propiedad específica del bioplástico, es necesario buscar un buen compromiso entre la mejora deseada y una susceptibilidad a la humedad que asegure la correcta biodegradabilidad del bioplástico.

1.6. Estado del Arte en Investigación de Bioplásticos Sostenibles

Los bioplásticos son una alternativa prometedora para sustituir a los plásticos tradicionales derivados del petróleo. En este sentido, esta sustitución está condicionada por tres factores

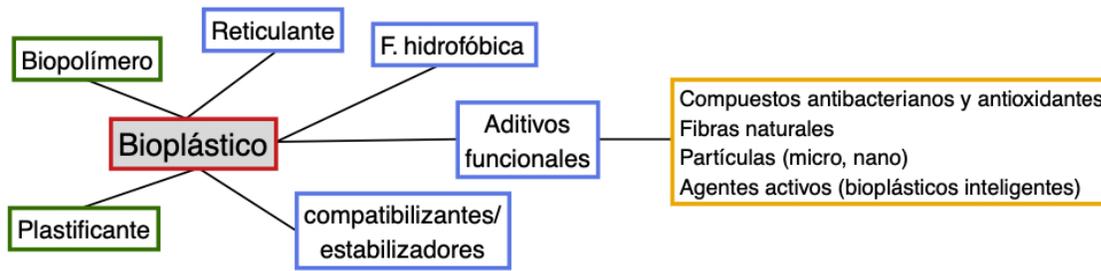


Figura 1.6: Clasificación de aditivos funcionales utilizados en la formulación de bioplásticos.

principales. El primero y más importante, es la factibilidad de poder producir bioplásticos biodegradables que exhiban un desempeño igual o mejor que el de los petro-plásticos. El segundo tiene que ver con los costos de fabricación y la viabilidad técnica de poder fabricarlos a gran escala y, el tercero es que los bioplásticos fabricados estén alineados con los principios de la economía circular y el desarrollo sostenible.

Como se ha mencionado, la principal desventaja que tienen los bioplásticos formulados en base a biopolímeros naturales y renovables es que sus principales propiedades funcionales son muy inferiores a las que poseen los petro-plásticos. Estas propiedades funcionales son: la estabilidad térmica, sus propiedades mecánicas y la resistencia (o barrera) al agua. En la búsqueda de estrategias que permitan mejorar una o algunas de estas propiedades, la investigación actual se ha desarrollado a lo largo de varios ejes, los cuales describimos a continuación.

La figura 1.6 muestra el diagrama resume los principales compuestos agregados a los bioplásticos, agrupados según su función: compatibilizantes y mejoradores, agentes reticulantes, compuestos hidrofóbicos y un nodo de aditivos funcionales, que incluye categorías como compuestos antibacterianos y antioxidantes, fibras naturales, partículas (micro y nano), agentes activos (bioplásticos inteligentes), entre otros. Esta clasificación muestra la diversidad de estrategias utilizadas para optimizar las propiedades mecánicas, térmicas, de barrera y otras características específicas de los bioplásticos.

Biopolímeros

En lo referente al origen de los biopolímeros, la tendencia más marcada actualmente sigue de considerar los posibles impactos relacionados con el origen de las materias primas [46, 70]. En este sentido se ha introducido una clasificación en términos del tipo de materia prima. La clasificación de los biopolímeros en tres generaciones refleja la el interés por el impacto ambiental, y la sostenibilidad en la producción de bioplásticos. Esta categorización responde a la necesidad de minimizar la competencia por recursos alimentarios, suelo, agua y de promover el uso eficiente de materias primas renovables o subproductos [71, 70].

La primera generación utiliza recursos agrícolas o alimentarios aptos para el consumo humano o animal, como almidón, azúcares o aceites, lo que genera preocupación debido a la competencia por recursos esenciales para la seguridad alimentaria y el uso de suelos de cultivo. Ejemplos de biopolímeros de esta generación incluyen el almidón derivado de cultivos como maíz o papa, el ácido poliláctico (PLA) producido a partir de azúcares fermentados, y los polihidroxialcanoatos (PHAs) obtenidos mediante fermentación de azúcares simples [71, 72].

La segunda generación emplea residuos agrícolas o materiales no comestibles, reduciendo así la competencia por recursos alimentarios y mejorando la sostenibilidad. Dentro de este grupo se encuentran los biopolímeros lignocelulósicos derivados de biomasa como paja de trigo o bagazo de caña, la producción de etanol celulósico como precursor para bioplásticos, y el furanoato de polietileno (PEF), obtenido de azúcares derivados de lignocelulosa [71, 72].

Finalmente, la tercera generación se basa en recursos no terrestres, como microorganismos o biomasa marina, representando un avance significativo al evitar el uso de tierras agrícolas y aprovechar recursos abundantes y renovables. Ejemplos destacados son los polihidroxialcanoatos (PHAs) producidos por bacterias o algas, biopolímeros como la carragenina y el agar provenientes de algas marinas, y polímeros proteicos derivados de microalgas como la espirulina [71, 72].

Plastificantes

Los materiales preparados a partir de biopolímeros son quebradizos y requieren el uso de plastificantes para la mayoría de las aplicaciones prácticas con el fin de aumentar la plasticidad y flexibilidad del bioplástico, y/o para disminuir la fricción durante el proceso de fabricación.

Cuando se añade un plastificante a un polímero, se debilitan las fuerzas de enlace intermoleculares, por lo que disminuye la cristalinidad, aumenta el movimiento relativo entre los segmentos moleculares y mejora la plasticidad del material. Por lo que, los plastificantes se utilizan como un aditivo para disminuir la dureza, la temperatura de transición vítrea, el módulo elástico, mientras que mejoran la flexibilidad y elongación. Sin embargo, éstos tienden a aumentar la permeabilidad al agua.

Los plastificantes para polímeros biodegradables deben ser compatibles con el biopolímero, presentar una alta estabilidad térmica y, al mismo tiempo, ser no volátiles durante y después del procesamiento térmico. No deben ser tóxicos ni para el ser humano ni para el medio ambiente, deben impedir la degradación macromolecular y deben contribuir a producir materiales con mejores prestaciones. Además, deben tener baja movilidad (migración) fuera del material biopolimérico y adicionalmente deben ser biodegradables.

Los biopolímeros son en su mayoría higroscópicos, por lo que el agua es el principal solvente en la fabricación de bioplásticos. Sus moléculas reducen la temperatura de transición vítrea y aumentan el volumen libre de los biomateriales, es decir, actúa como un plastificante. En este sentido, el agua es el plastificante natural más común en películas a base de biopolímeros. Además del agua, los plastificantes más utilizados son los polioles y los mono-, di- y oligosacáridos. Los polioles son especialmente eficaces para su uso en biopolímeros hidrófilos [47].

Los principales plastificantes que han sido estudiados y empleados para la fabricación

de bioplásticos son polioles como glicerol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol y polietilenglicol, propilenglicol, sorbitol, manitol y xilitol; ácidos grasos; monosacáridos como la glucosa, manosa, fructosa, sacarosa, etanolamina; urea; trietanolamina; así como aceites vegetales; lecitina; ceras; aminoácidos y tensioactivos [47]. La elección del plastificante depende principalmente de su compatibilidad y buena sinergia con el biopolímero, en particular tratándose de biopolímeros hidrofílicos (polisacáridos y algunas proteínas) o hidrofóbicos/insolubles en agua como el quitosano y la zeína de maíz.

Sin embargo, estos plastificantes también presentan problemas y limitaciones. En el caso de los polioles, se sabe que a altas concentraciones, parte del plastificante es sudado durante el secado, es decir, hay una concentración máxima para el plastificante y por lo tanto, sus efectos son limitados. Otras limitaciones de estos plastificantes es su baja estabilidad a altas temperaturas y su lixiviación del bioplástico a productos así como al medio ambiente, lo cual puede llevar también a un efecto paulatino de retrodegradación del bioplástico.

Por lo anterior, en años recientes se han explorado otros plastificantes, entre los que destacan los aceites naturales no comestibles, los líquidos iónicos y los solventes eutécticos profundos [46, 73, 74].

Muchos aceites vegetales comestibles, como el de palma, soya y canola, se han utilizado como plastificantes. Esto ha generado preocupación, ya que el uso de aceite comestible como materia prima en bioplásticos compite con el suministro de alimentos, lo que supone una amenaza para la seguridad alimentaria. Además, puede llevar a problemas medioambientales como la deforestación si se genera una demanda masiva de plantas productoras de aceite comestible. Para resolver estos problemas, se han propuesto como alternativas los aceites no comestibles. Entre los cuales se han probado el aceite de Jatrofa epoxidado y el aceite de corteza de canela epoxidado. La epoxidación de un aceite vegetal es una reacción química mediante la cual se transforman los dobles enlaces presentes en los ácidos grasos insaturados del aceite en grupos epóxido. Los aceites vegetales epoxidados tienen mayor peso molecular y una estructura más voluminosa que los aceites vegetales puros, lo que contribuye a resistir

la migración al minimizar la volatilidad en la matriz polimérica [46].

Los líquidos iónicos son sales que se encuentran en estado líquido a temperaturas relativamente bajas (generalmente por debajo de 100 °C). Están formados por un catión orgánico grande, como imidazolio, piridinio o amonio cuaternario, y un anión que puede ser inorgánico u orgánico, como tetrafluoroborato o bis(trifluorometilsulfonyl)imida. Una de sus características más notables es su baja presión de vapor, lo que los hace prácticamente no volátiles y muy estables térmicamente [75]. Además, sus propiedades físico-químicas, como la polaridad, la viscosidad y la conductividad, pueden ajustarse mediante la elección del catión y el anión, lo que los convierte en materiales altamente versátiles [73].

En el contexto de los bioplásticos, los líquidos iónicos se han utilizado como plastificantes debido a su capacidad para interactuar con las cadenas poliméricas mediante enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas y Van der Waals, lo que reduce las fuerzas intermoleculares y aumenta la flexibilidad del material. Su efectividad radica en que pueden mejorar la procesabilidad y las propiedades mecánicas del bioplástico, como la elongación y la resistencia al agrietamiento, al tiempo que disminuyen su fragilidad. Además, algunos líquidos iónicos son biodegradables y no tóxicos [46, 73].

Los solventes eutécticos profundos (o DES, por sus siglas en inglés, Deep Eutectic Solvents) son mezclas de al menos dos componentes que, al combinarse en proporciones específicas, forman una sustancia líquida con un punto de fusión significativamente más bajo que el de cada uno de sus componentes individuales [46, 76]. Generalmente, están compuestos por un donador de enlaces de hidrógeno, como la urea, y un aceptador de enlaces de hidrógeno, como una sal cuaternaria de amonio (por ejemplo, cloruro de colina). Su diseño es simple, económico y sostenible, ya que muchos de sus componentes son biodegradables, no tóxicos y fácilmente disponibles. Además, suelen presentar propiedades atractivas, como baja volatilidad, alta estabilidad térmica y capacidad para disolver una amplia gama de compuestos [74].

En bioplásticos, los solventes eutécticos profundos se han utilizado como plastificantes debido a su capacidad para reducir la rigidez de las matrices poliméricas al romper las interacciones fuertes entre las cadenas, como los enlaces de hidrógeno. Esto mejora la flexibilidad, la ductilidad y la procesabilidad del material. Además, pueden interactuar con los polímeros mediante enlaces químicos o físicos, lo que contribuye a la modificación de las propiedades mecánicas y térmicas del bioplástico [46].

Entrecruzamiento o reticulación

Un método bien conocido para producir estructuras poliméricas con mayor cohesión estructural es mediante el entrecruzamiento y reticulación de las cadenas poliméricas. El proceso de reticulación es un proceso en el que las cadenas poliméricas se conectan intra o intermolecularmente entre sí mediante enlaces covalentes o no covalentes, lo que conduce a una estructura polimérica más integrada. Con este fin, se emplean compuestos, conocidos como reticulantes o entrecruzadores, los cuales funcionan como puentes que unen diferentes cadenas mediante enlaces químicos o físicos. Los reticulantes pueden clasificarse en función del tipo de enlace que producen, dando lugar a una reticulación covalente mediante enlaces iónicos o una reticulación física dada por enlaces de hidrógeno y de Van der Waals [77]. El funcionamiento del entrecruzador en los biopolímeros depende de los diferentes grupos reactivos y funcionales en su estructura, lo cual condiciona el tipo y número de reacciones inducidas por los reticulantes. Por lo que diferentes biopolímeros requieren de diferentes entrecruzadores para obtener los resultados deseados.

El uso de reticulantes para variar las propiedades técnicas en plásticos es bien conocido y son ampliamente utilizados en petro-plásticos así como en bioplásticos. Su acción principal es entrecruzar cadenas poliméricas, lo cual tiene como consecuencia limitar su movilidad y disminuir el volumen libre dentro de las estructuras poliméricas. Las variaciones de las propiedades térmicas, mecánicas y de barrera de agua, han sido discutidas en la sección anterior.

Actualmente, el uso de los reticulantes a avanzado hacia el uso de materiales de origen natural, que son renovables y cuya obtención se alinea con la sostenibilidad y la economía circular. Adicionalmente, se ha buscado sustituir reticulantes que son considerados de riesgo por su toxicidad, como es el caso del Glutaraldehído [77]. Los reticulantes naturales más utilizados son la genipina [78], las enzimas [79], ácido cítrico [80, 81] y el ácido tánico [82, 83] debido a su baja toxicidad. [77, 84].

Fases hidrofóbicas

Como se ha mencionado, la mayoría de los biopolímeros usados para fabricar bioplásticos son hidrofílicos e higroscópicos, lo cual es responsable de la baja resistencia al agua (alta permeabilidad y pobre barrera al agua). Esta es la principal limitante para la aplicación de bioplásticos en áreas como alimentos y medicina, donde el plástico esta expuesto a medios que contienen agua.

La alta susceptibilidad al agua característica de los bioplásticos es el resultado del tipo de materiales empleados y su microestructura. Lo polímeros de origen biológico tienden a contener grupos funcionales mucho más polares que los polímeros tradicionales derivados del petróleo, lo que hace que estos polímeros sean mucho más susceptibles al ataque de la humedad a través de la interacción polar-polar y los enlaces de hidrógeno. La abundancia del grupo hidrofílico hidroxilo (-OH) presente en la cadena del polímero, facilita la asociación de la humedad a través de enlaces de hidrógeno. A nivel estructural, el espacio libre entre las cadenas del bioplástico actúan como trayectorias que facilitan la difusión del permeante a través de la matriz, estos espacios libres son resultado del uso del plastificante cuya función es intercalarse entre las cadenas poliméricas. Por otra parte, el grado de cohesión estructural también juega un papel importante en la difusión del agua a través de la matriz. Un grado bajo de cohesión da lugar a un mayor espacio libre, lo cual favorece una mayor movilidad de las cadenas, que facilita la difusión del permeante (agua).

Como se mencionó anteriormente, esto puede ser parcialmente resuelto empleando agen-

tes reticulantes, los cuales incrementan la cohesión estructural. Sin embargo, éstos modifican también las propiedades térmicas y mecánicas, de manera que no siempre es posible encontrar un buen compromiso. Una estrategia alternativa que ha sido ampliamente estudiada, es la de incorporar compuestos hidrofóbicos, en particular lípidos, en la formulación del bioplástico [64, 67, 85].

La incorporación de una fase hidrofóbica contribuye a mejorar la resistencia al agua y al vapor de agua ya que primeramente, incrementa el cociente hidrofóbico/hidrofílico en el material, lo cual reduce la solubilidad del permeante. Por otra parte, la fase hidrofóbica es inmisible al agua, por lo que una vez en la matriz ocupará parte del espacio libre, lo que resulta en una disminución del espacio libre total accesible al agua así como de la movilidad de las cadenas. Finalmente, y considerando el caso ideal de una fase hidrofóbica dispersa de manera continua y homogénea en la matriz, ésta incrementará la tortuosidad, lo que limita el proceso de difusión del permeante en la matriz.

La problemática relacionada con la incorporación de fases hidrofóbicas en bioplásticos tiene que ver primeramente con la naturaleza de dicha fase, sus propiedades fisicoquímicas, su habilidad para ser incorporada en el bioplástico y aspectos relacionados con su origen natural, renovable, no tóxico, amigable con el medio ambiente y su biodegradabilidad. Mientras que por otra parte, el problema tiene que ver con las técnicas empleadas para incorporar la fase hidrofóbica de manera que se logró una dispersión homogénea y uniforme en la matriz [64, 67].

Los lípidos que se usan con mayor frecuencia son ceras, ácidos grasos, resinas y aceites. Estas sustancias son hidrofóbicas, insolubles e inmiscibles en agua [64]. Las ceras son materiales hidrófobos formados por cadenas de átomos de carbono de longitud larga y media. Su hidrofobicidad se debe a su alto contenido en ésteres y alcanos de cadena larga, ácidos grasos de cadena larga y alcoholes. Las principales ceras que se han empleado para mejorar las propiedades de barrera al agua en bioplásticos con la cera de abeja, la cera de carnauba y la cera de candelilla [64].

Las resinas son sustancias orgánicas, sólidas o semisólidas, de origen natural o sintético, caracterizadas por ser insolubles en agua pero solubles en solventes orgánicos. Pueden ser producidas por plantas o sintetizadas químicamente. Las resinas naturales suelen ser productos de exudación de plantas, mientras que las resinas sintéticas son polímeros diseñados para propiedades específicas. Las principales resinas naturales que se han empleado son la breya de pino, la goma laca (resina animal derivada de insectos) y, la colofonia de madera [64, 67].

Los aceites y ácidos grasos son compuestos orgánicos derivados principalmente de lípidos, con una estructura química basada en cadenas hidrocarbonadas. Los aceites son mezclas de triglicéridos (ésteres de glicerol y ácidos grasos) que, a temperatura ambiente, suelen encontrarse en estado líquido debido a un alto contenido de ácidos grasos insaturados. Los ácidos grasos, por su parte, son ácidos carboxílicos con largas cadenas de carbono, que pueden ser saturados (sin dobles enlaces) o insaturados (con uno o más dobles enlaces) y que son sólidos a temperatura ambiente [69]. Los ácidos grasos que han sido utilizados para incrementar la hidrofobicidad en bioplásticos son los ácidos linoleico, oleico y esteárico. Por su parte, los aceites naturales debido a que son líquidos, se han empleado como plastificantes, sin embargo; también se han empleado específicamente para mejorar la resistencia al agua. Entre los aceites empleados encontramos aceites de: oliva, jengibre, coco y de clavo [64, 85]. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, el uso de aceites comestibles tiene el inconveniente de generar una competencia con recursos alimenticios. Otra clase de aceites que actualmente se emplean mucho son los aceites esenciales (ajo, limón, orégano, tomillo, romero), los cuales se discuten más adelante, ya que además de ser hidrofóbicos, poseen propiedades antibacteriales y antioxidantes.

En cuanto a la incorporación de estas fases hidrofóbicas en el bioplástico, la problemática esta relacionada en lograr una dispersión uniforme y homogénea de ésta en la matriz. El problema es que este proceso no es directo debido a la incompatibilidad entre la matriz (típicamente) hidrofílica y la fase hidrofóbica. Técnicamente esto requiere el uso de un agente compatibilizante que permita integrar la fase hidrofóbica en la matriz en forma de una emulsión estable, con lo que se obtiene un material compósito [67, 86]. Otra técnica empleada

consiste en incorporar la fase hidrofóbica como una emulsión inestable, la cual al separarse forma un recubrimiento hidrofóbico sobre la superficie del bioplástico [64, 67], sin embargo este es un enfoque muy limitado ya que solo una cara del bioplástico es recubierta y dichos recubrimientos se desprenden fácilmente debido a la falta de adherencia con el bioplástico.

Compatibilizantes y estabilizadores

El desarrollo y diseño de bioplásticos que posean un buen desempeño y que sus propiedades se ajusten para aplicaciones específicas requiere de formulaciones que incluyen diversos componentes. La compatibilidad entre especies poliméricas, aditivos y otros componentes es vital para que los bioplásticos tengan las propiedades deseadas. El problema que surge en mezclas complejas es la incompatibilidad entre uno o varios de los componentes, ya que dificulta la uniformidad y homogeneidad de la mezcla y por lo tanto del bioplástico. Por esta razón se hace uso de compuestos compatibilizantes o estabilizantes que permitan una adecuada interacción entre las componentes. Los estabilizantes y compatibilizantes son compuestos añadidos a los bioplásticos para mejorar su desempeño, ya sea al prevenir el deterioro del material o al facilitar la integración de componentes con propiedades químicas o físicas diferentes. A continuación mencionamos los más importantes.

Los compatibilizantes más importantes son los surfactantes o tensoactivos ya que facilitan la incorporación de compuestos y materiales que no se dispersan fácilmente en la mezcla formadora de películas. Tal es el caso de lípidos y partículas como el grafeno, arcillas, negro de humo. Para favorecer su dispersión y lograr una distribución uniforme, se añaden emulsionantes y agentes activos de superficie, como lecitinas, mono- y di-glicéridos o ésteres de mono- y di-glicéridos, ésteres de sacarosa, Tweens (Polisorbatos) o Spans (Ésteres de Sorbitano) [86, 87, 88].

Por su parte, los agentes estabilizadores se usan para varios fines. Facilitan la dispersión uniforme de componentes heterogéneos, evitando defectos como burbujas, grietas, o zonas débiles en la estructura. Así mismo, ayudan a inhibir reacciones químicas no deseadas, como

la oxidación o el amarillamiento, que afectan la vida útil del bioplástico. Ejemplos de estabilizadores con la carboximetil celulosa o CMC y algunas gomas naturales, como las gomas Guar, Arábica y Xantan.

Bioplásticos reforzados

La incorporación de materiales de refuerzo para formar compósitos ha sido una de las estrategias ampliamente estudiada en los últimos años y hay varios artículos de revisión recientes que abordan el tema [69, 89, 90, 91].

El caso ideal de compuesto reforzado corresponde al material de refuerzo disperso de manera uniforme y homogénea en la matriz bioplástica. En este caso, los principales parámetros a considerar son la naturaleza del material de refuerzo: orgánico/inorgánico, hidrofóbico/hidrofílico, compatibilidad/incompatibilidad con el biopolímero, su forma esférica-oblataprolata. Según el tipo de refuerzo y la composición de la formulación del bioplástico, existen métodos físicos y químicos que permiten optimizar la mezcla y obtener un compuesto con el material de refuerzo homogéneamente integrado en la matriz bioplástica. Estos métodos se describen con detalle en la literatura [69, 89, 91].

La incorporación de materiales de refuerzo en bioplásticos puede mejorar las propiedades de barrera al agua y gases ya que llenan el volumen libre, reduciendo así la porosidad y aumentando la tortuosidad para la difusión de permeantes. La selección de partículas impermeables a la humedad, el oxígeno y otros gases es importante para inhibir la vía de difusión de dichos permeantes en las matrices poliméricas [69]. Los principales materiales de refuerzo que se han empleado son: nanoarcillas, nanopartículas de celulosa, nanocarbonos, fibras naturales, nanopartículas de lignina, nanopartículas metálicas inorgánicas, como las de óxido de zinc y sílice [69, 89].

Bioplásticos activos e inteligentes

Los bioplásticos activos son materiales biodegradables diseñados no solo para cumplir funciones estructurales o de empaque, sino también para incorporar propiedades funcionales adicionales que interactúan con su entorno o cumplen un propósito específico durante su uso. Estas funcionalidades se logran mediante la incorporación de compuestos activos. Por su parte, los bioplásticos inteligentes poseen propiedades adicionales que se caracterizan por mostrar una respuesta ante algún estímulo externo.

Las propiedades activas más estudiadas son propiedades antibacterianas, antioxidantes y antifúngicas [92, 93, 94]. En relación a propiedades antibacterianas, los aceites esenciales han sido ampliamente estudiados. Los aceites esenciales más empleados son los aceites de orégano, tomillo, canela, clavo, árbol de té, limón, menta, eucalipto, lavanda, albahaca, romero, jengibre y salvia [68, 92, 95, 96]. Otras formulaciones antibacterianas probadas en bioplásticos incluyen la utilización de nanopartículas de óxidos metálicos como óxido de zinc, dióxido de titanio, óxido de cobre y dióxido de silicio. También se han explorado componentes vegetales como la cáscara de granada, el extracto de Andaliman, el extracto de cúrcuma, el extracto de calófiol, el extracto de hojas de betel, el polvo de arjuna, el polvo de raíz de regaliz, el polvo de hojas de morera y el contenido fenólico de la fibra de lino. Otros compuestos que se han probado son el quitosano, péptidos antibacterianos como bacteriocina, nisina, sal de cloruro de colina y la bacteriocina [93, 97].

En cuanto a las propiedades antioxidantes, la estrategia es similar, se debe incluir en la formulación algún compuesto que posea esta propiedad. Los aceites esenciales mencionados anteriormente poseen en mayor o menor medida la propiedad de ser también antioxidantes [68, 92, 95]. Hay compuestos naturales antioxidantes que han sido probados, en particular carvacrol, eugenol, achiote, ácidos P-cumáricos, curcumina, ácido cafeico, ácido gálico, vitamina C, quercetina y ácido tánico [94]. También se han utilizado residuos de alimentos que contienen antioxidantes, como cáscara de granada, residuos de orégano, cáscara y semilla de aguacate y cáscara de naranja. Otros antioxidantes incluyen componentes bioactivos como la naringina, los fenoles y la catequina, polímeros con propiedades antioxidantes como la lignina, la esporopolenina y el quitosano. Así como la carboximetilcelulosa, y sales orgánicas

como el cloruro de colina [93, 97].

Para la fabricación de bioplásticos con propiedades antifúngicas se han aplicado varios agentes, incluidas nanopartículas de óxidos metálicos como el óxido de zinc y el dióxido de titanio, conservadores alimenticios comunes como el benzoato sódico y el sorbato potásico, así como compuestos bioactivos como la cavoxina, el carvacrol, el transcinamaldehído y compuestos fenólicos [93].

Otra propiedad activa que es deseable es la protección a la radiación UV [98]. La radiación UV corresponde a radiación electromagnética en el rango de 100-400 nm. La radiación UV se subdivide en tres regiones de acuerdo a su longitud de onda, UVC (200–280 nm), UVB (280–315 nm), and UVA (315–400 nm). Siendo principalmente la radiación UVA la que más afecta el entorno terrestre, específicamente en el rango de 290-400 nm [99]. La protección a la radiación UV se puede obtener ya sea empleando biopolímeros que naturalmente absorben en el UV o bien, incorporando compuestos o materiales que absorben ésta radiación. Los biopolímeros que presentan absorción en el UVB y UVB son el quitosano, gelatina y suero lácteo (whey). Mientras que la pectina también muestra absorción en el UV, pero es una absorción débil [99]. Por otra parte, la incorporación de compuestos y materiales que absorben el UV ha sido demostrada con diversos tipos de materiales. Entre estos, nanopartículas de TiO_2 , ZnO , Ag , CeO_2 , así como puntos cuánticos de sulfuros y de carbón. Compuestos fenólicos como la lignina, melamina, curcumina. Pigmentos naturales de plantas como antocianinas y shikonina. Otros derivados de plantas como aceites esenciales y extractos de plantas poseen diversos compuestos polifenólicos [98, 99].

Finalmente, otros tipos de propiedades activas importantes que han sido estudiadas en bioplásticos son, captadores de oxígeno, para lo cual se han usado el ácido ascórbico, ácido gálico, glucosa oxidasa, Pirogaliol y lazasa. Otra propiedad activa de interés es la captación de etileno lo cual ha sido validado empleando óxidos metálicos, carbón activado, dióxido de titanio y KMnO_4 . Así mismo, hay interés por emisores de CO_2 , lo cual ha sido posible con ácido cítrico, bicarbonato de sodio y carbonato ferroso [100].

En los últimos años, se ha visto un interés creciente por el desarrollo de películas bioplásticas inteligentes. En este caso la inteligencia se refiere a la capacidad del bioplástico y responder mediante algún cambio fisicoquímico ante algún estímulo externo, como puede ser el pH o la temperatura. alternativamente, se incluyen también bioplásticos que incorporen sensores con capacidad de detectar componentes presentes en el entorno como puede ser humedad, compuestos tóxicos, etc. Existen varios artículos de revisión sobre el tema [97, 100, 101, 102, 103, 104]. Sobre los bioplásticos inteligentes es importante diferenciar las funciones que son inherentes al bioplástico y aquellas que son incorporados de manera adicional e independiente del bioplástico. El desarrollo de bioplásticos inteligentes se enfoca más en la segunda categoría que incluye la incorporación de sensores, sistemas de transmisión de información, etc [97, 100, 101, 102]. Este enfoque no será abordado, ya que nos interesamos en propiedades que se pueden implementar en el bioplástico a partir de su formulación.

El único ejemplo de bioplásticos inteligentes que involucra la formulación del bioplástico es la detección de cambios en el pH vía cambios de color. La variación del pH puede monitorearse incorporando compuestos sensibles al pH. Estos compuestos experimentan cambios químico-estructurales que dan lugar a cambios de color. Los compuestos que han sido probados como monitores de pH en bioplásticos son las antocianinas de patata morada, col morada, baya haskap y uva. También los extractos de té rojo (pu-erh) y té verde, extracto de romero, extracto de jamun, betalaínas y alizarina [101, 103].

Para la preparación de bioplásticos que contenga alguno o varios de estos compuestos, se emplean técnicas que aseguren su homogeneidad y uniformidad en la matriz. Para el caso partículas insolubles, si son hidrofílicas éstas se mezclan directamente, mientras que si son hidrofóbicas se requiere de un surfactante o una funcionalización superficial para mejorar su integración. En el caso de compuestos solubles en agua, estos son disueltos en la solución formadora del plástico, sin embargo esto puede llevar a interacciones químicas en la mezcla que cambien las propiedades del material, por lo que también pueden ser encapsuladas. Mientras que para aceites esenciales, como ya se mencionó, éstos son incorporados como

una emulsión en la solución formadora del plástico.

Capítulo 2

Problema de estudio: planteamiento, hipótesis y objetivos

En este capítulo procedemos a plantear el problema de estudio así como la hipótesis central del trabajo, el objetivo general y los objetivos específicos.

2.1. Planteamiento del problema

La contaminación ambiental generada por el uso creciente de plásticos derivados del petróleo es uno de los desafíos más críticos a nivel mundial. Los plásticos convencionales son responsables de una acumulación persistente de residuos en los ecosistemas debido a su baja degradabilidad, lo que trae efectos negativos y de riesgo a la biodiversidad y la salud humana. Ante este problema, surge la necesidad de desarrollar nuevas alternativas que no solo reduzcan el impacto ambiental, sino que también sean biodegradables y provengan de fuentes naturales y renovables. En este contexto, los bioplásticos, formulados a partir de biopolímeros como la pectina y la fécula de maíz, representan una alternativa prometedora

para reemplazar, al menos parcialmente, los plásticos de origen petroquímico en diversas aplicaciones.

No obstante, el desarrollo de bioplásticos con propiedades adecuadas para competir con los plásticos convencionales plantea varios desafíos. Entre los aspectos críticos, destacan la baja resistencia al agua, baja estabilidad térmica y la estabilidad mecánica limitada de los bioplásticos. Estos materiales, por naturaleza, tienden a ser hidrofílicos, lo que reduce su viabilidad en aplicaciones que requieren resistencia a la humedad. Por otro lado, las propiedades mecánicas de los bioplásticos suelen ser inferiores a la de los petro-plásticos, restringiendo sus posibles usos. Así, la mejora de la resistencia al agua, la estabilidad térmica, y las propiedades mecánicas se convierte en un requisito esencial para la fabricación de bioplásticos funcionales que sean competitivos.

Este proyecto de tesis se centra en el desarrollo y caracterización de prototipos de bioplásticos a partir de biopolímeros naturales, explorando el impacto de diferentes aditivos y agentes de refuerzo en sus propiedades. El estudio aborda, en primer lugar, la fabricación de un prototipo de popote biodegradable elaborado con una base de fécula de maíz, glicerol y agua, en el cual se explora la adición de fécula de arroz o celulosa como refuerzos y ácido esteárico como agente hidrofóbico para mejorar la resistencia al agua del material. En segundo lugar, se estudia el efecto de la incorporación de brea de pino en películas a base de pectina, donde se emplea etanol como vehículo para la brea, resultando en una emulsión hidrofóbica que, pese a su limitada estabilidad, aporta mejoras en la resistencia al agua de las películas. Finalmente, el tercer capítulo explora la introducción de lecitina de soya como surfactante para estabilizar la emulsión de brea de pino en la matriz de pectina, logrando una dispersión más homogénea y partículas de brea de menor tamaño, lo cual contribuye a una resistencia mejorada al agua.

A pesar de los avances logrados en la formulación de bioplásticos, el diseño de materiales con propiedades mecánicas y de barrera óptimas continúa siendo un reto importante. Este estudio busca contribuir al desarrollo de bioplásticos con mejores propiedades funcionales

mediante el uso de aditivos y agentes de refuerzo naturales y sostenibles, promoviendo así el avance hacia materiales biodegradables que puedan integrarse en la economía circular.

2.2. Hipótesis

El uso de biopolímeros, como la pectina y la fécula de maíz, en combinación con aditivos como la glicerina, ácido esteárico, lecitina de soya, brea de pino y refuerzos de celulosa o fécula de arroz, mejora significativamente las propiedades mecánicas, térmicas y de biodegradabilidad de las películas biodegradables. Estos aditivos actúan como plastificantes, surfactantes y agentes de refuerzo, controlando aspectos clave como la flexibilidad, la resistencia al agua y la estabilidad térmica. Además, la incorporación de estos aditivos y biopolímeros permite el desarrollo de materiales más sostenibles, renovables y con menor impacto ambiental, contribuyendo a la transición hacia alternativas viables a los plásticos convencionales derivados del petróleo.

2.3. Objetivo general y específicos

Objetivo general: Desarrollar y caracterizar bioplásticos a partir de materiales naturales y renovables, como pectina, fécula de maíz, y aditivos como la glicerina, ácido esteárico, lecitina de soya, brea de pino y refuerzos de celulosa o fécula de arroz, con el fin de mejorar sus propiedades térmicas, de resistencia al agua, y de biodegradabilidad. Se busca crear formulaciones que ofrezcan soluciones sostenibles y ambientalmente amigables, que puedan competir con los plásticos convencionales derivados del petróleo, promoviendo una menor huella de carbono y alineándose con los principios de la economía circular y el desarrollo sostenible.

Objetivos específicos: para el desarrollo del trabajo se plantearon los siguientes objetivos específicos,

Objetivo específico 1: Desarrollar formulaciones de bioplásticos utilizando pectina y fécula de maíz como biopolímeros base, incorporando aditivos como glicerina, ácido cítrico, lecitina de soya y brea de pino, y explorar diferentes técnicas de procesamiento para la obtención de películas biodegradables.

Objetivo específico 2: Evaluación de las propiedades térmicas de los bioplásticos mediante el análisis termogravimétrico (TGA), evaluando cómo el uso de aditivos y rellenos afecta la degradación y las transiciones térmicas.

Objetivo específico 3: Evaluar la resistencia al agua de las películas bioplásticas, determinando su grado de solubilidad y absorción de agua, y analizar cómo la incorporación de aditivos, como la brea de pino, influye en la ralentización de la disolución en medios acuosos.

Objetivo específico 4: Investigar el efecto de los aditivos (glicerina, ácido cítrico, lecitina de soya y brea de pino) en las propiedades físicas, mecánicas, térmicas y de biodegradabilidad de los bioplásticos.

Objetivo específico 5: Caracterizar las propiedades estructurales y funcionales de los bioplásticos desarrollados mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja (FTIR), análisis de biodegradabilidad en agua, y optimizar las formulaciones con base en los resultados obtenidos para mejorar el rendimiento final.

Capítulo 3

Materiales y métodos

A continuación se presentan los materiales y métodos que se utilizaron para realizar el presente trabajo.

Durante este trabajo se fabricaron bioplásticos a base de fécula de maíz empleando los métodos de moldeo (casting) así como por extrusión. Así mismo se fabricaron películas bioplásticas a base de pectina utilizando únicamente la técnica de moldeo. La caracterización de estos materiales se realizó por microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y termogravimetría. Finalmente, se estudio la actividad al agua de los bioplásticos.

3.1. Fabricación de bioplásticos por moldeo o extrusión

3.1.1. Técnicas de fabricación

Para el presente estudio, los bioplásticos fueron preparados empleando las técnicas de moldeo (casting) o bien por extrusión. Para el estudio de la fabricación de popotes se usaron ambas técnicas, mientras que para los estudios en películas bioplásticas a base de pectina, únicamente se usó la técnica de casting para la fabricación de las muestras. La figura 3.1 muestra de manera esquemática el principio de cada una de estas técnicas, las cuales describimos a continuación.

El método de casting (moldeo, o vaciado) es un proceso ampliamente utilizado para la fabricación de películas de bioplástico debido a que es simple y versátil. Los principales pasos de este método son los siguientes, Fig. 3.1:

Primeramente se realiza la preparación de la solución de biopolímero, comúnmente llamada la solución formadora de película. En este paso se disuelven los ingredientes. Se pesa el biopolímero (almidón o pectina) y se disuelve en un solvente, en este caso agua o una mezcla de agua con un agente acidificante (ácido clorhídrico (HCl), ácido acético o ácido cítrico). Luego se calienta la solución a temperaturas específicas (normalmente entre 70-95 °C) para facilitar la disolución completa y, en algunos casos, la gelatinización (en el caso de almidón) o la formación de enlaces intermoleculares. Una vez realizada la disolución del biopolímero se incorporan plastificantes (como glicerol) para mejorar la flexibilidad, o bien, otros aditivos como agentes hidrofóbicos (ácido esteárico o brea de pino), surfactantes (lecitina de soya) y se mezcla adecuadamente para asegurar una dispersión uniforme. El siguiente paso es el vaciado de la mezcla en moldes planos. En este paso es importante controlar la cantidad de solución para obtener películas con espesores uniformes. Una vez que la mezcla es vertida, sigue el secado, el cual puede realizarse a temperatura ambiente o en una estufa de secado controlada (30-50 °C). El tiempo de secado varía de unas pocas horas a varios días,

dependiendo de las condiciones ambientales y la cantidad de solvente. Por último se lleva a cabo el desmoldeo, donde la película seca se despega del molde.

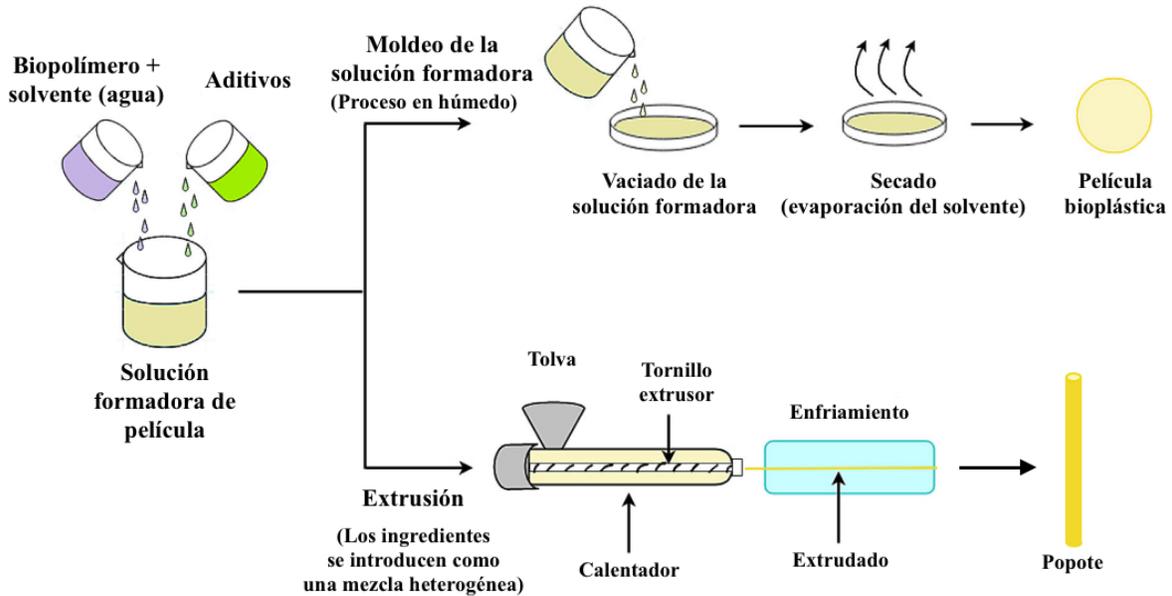


Figura 3.1: Diagrama esquemático del proceso de fabricación de los bioplásticos mediante las técnicas de moldeo y de extrusión, adaptado de [105].

En cuanto a la extrusión, es importante señalar que, por una parte, el método de casting o moldeo, solo permite obtener películas, mientras que la extrusión nos ha permitido fabricar tubos de bioplástico. Adicionalmente, la técnica de extrusión es un proceso continuo comúnmente empleada para la fabricación de plásticos a gran escala. Los principales pasos de este método son los siguientes, Fig. 3.1:

Como primer paso se prepara la mezcla del bioplástico, el biopolímero (fecúla de maíz o mezclas con fécula de arroz o celulosa) se mezclan con el plastificante (glicerol) y otros aditivos en estado seco o líquido. En esta etapa, también se pueden incorporar los agentes hidrofóbicos (ácido esteárico). De ser necesario, se realiza un secado previo en el cual la mezcla se seca o se deja reposar para reducir el contenido de humedad inicial, ésto para evitar burbujas durante la extrusión. Una vez lista la mezcla, ésta se introduce en la tolva del extrusor. El equipo típicamente cuenta con un cilindro con husillos helicoidales que transpor-

tan, mezclan y calientan el material. Posteriormente se pasa a la etapa de fusión y mezclado. El material se calienta en varias zonas del cilindro extrusor a temperaturas controladas. Los husillos del cilindro generan un cizallamiento que funde y homogeniza el material, asegurando una distribución uniforme de todos los componentes. Finalmente, el material fundido es expulsado a través de una boquilla donde pasa por el dado (die) para formar la estructura tubular. El tubo extruido es posteriormente enfriado con el fin de consolidar el material y evitar deformaciones o rupturas. Finalmente, el tubo se corta en las dimensiones deseadas.

3.1.2. Bioplásticos fabricados

Películas de fécula: Previo a la fabricación de popotes, se realizaron pruebas para estudiar el comportamiento de formulaciones basadas en féculas de maíz o arroz con diferentes aditivos. Una vez elegidos los materiales se probó el método de fabricación con cada uno de ellos, basado en el método propuesto por Marti, A., et al., [106], y las muestras consistieron en películas obtenidas por moldeo o casting.

Se mezclaron las cantidades elegidas de almidón y agua en un vaso de precipitado a una temperatura de 150 °C durante 30 min para el almidón de maíz y 1:30 hrs para el almidón de arroz. Después de este tiempo las muestras se dejaron enfriar durante 15 min y se pusieron en un contenedor a secar a temperatura ambiente.

A continuación se retomaron las mismas mezclas base y se agregó un aditivo. En este caso glicerol, ácido oleico y aceite de canola. Usando las mismas condiciones de procesamiento descritas anteriormente.

Extrusión de popotes: Para realizar la extrusión de popotes a escala laboratorio se utilizó el Klarstein Kitchen Hero Food Processor Machine para preparar la mezcla y el Philips Pasta and Noodle Maker para realizar la extrusión.

Como punto de partida se utilizó una mezcla con una composición base de 50% m/m de almidón de maíz, 25% m/m de glicerol y 25% m/m de agua. Posteriormente se agregó un segundo biopolímero de refuerzo, en este caso se probó con fécula de maíz o celulosa al 20% m/m. Finalmente se estudio el efecto de incorporar ácido esteárico, como aditivo hidrofóbico (al 5, 10 y 20% m/m).

Las mezclas se elaboraron en la máquina procesadora de alimentos multifuncional Kitchen Hero 9, en la que primero se hizo una mezcla de los componentes sólidos (almidón de maíz, celulosa o almidón de arroz y ácido esteárico) y, posteriormente, se añadieron los plastificantes (agua y glicerol), mezclando de nuevo a una temperatura de 60 °C.

La mezcla resultante se colocó en una máquina de pasta Philips Pasta and Noodle Maker en la que se realizó el proceso de extrusión. Se obtuvieron tubos de 8 mm de diámetro las cuales fueron secadas durante 2 horas a 90 °C.

Películas de Pectina:

A lo largo del trabajo se fabricaron películas de pectina por el método de casting. En un primer tiempo se hicieron pruebas preliminares para obtener películas estables. Se probaron dos diferentes métodos para la fabricación de películas de pectina. En el primero se realizaron soluciones de HCl al 5 y 10% v/v, a las cuales se les agregaron 50 mg/ 1ml de HCl de pectina en polvo y se dejaron en agitación durante 2 horas a 50°C para posteriormente ser colocadas en cajas Petri y dejar secar a temperatura ambiente durante 2 días. El segundo método consistió en utilizar una solución de 3% m/v de pectina / 7% v/v glicerol/ agua, la cual se dejó en agitación durante 2 horas a 70°C. La solución fue colocada en cajas Petri para dejar secar a temperatura ambiente durante 3 días.

Películas de Pectina con Brea:

Las películas de pectina con brea fueron realizadas por el método de moldeo. Primero se

realizó una solución al 1 % v/v de ácido acético, a la cual se le agregó 3 % m/v de pectina cítrica y 7 % v/v de glicerol, en agitación magnética a 75°C hasta disolver. Posteriormente se agregaron diferentes cantidades de brea de pino (2, 5, 8 y 10 % m/v) previamente disuelta en etanol, mezclando durante 10 min a 120 °C. Finalmente las soluciones fueron colocadas en cajas Petri y secadas a temperatura ambiente. En este caso se introdujo el ácido acético que es un ácido más suave que el HCl.

Fabricación de películas Pectina/Brea con lecitina de soya:

Las películas de pectina/lecitina/brea fueron realizadas por el método de moldeo. Primero se realizó una solución de pectina, para la cual, se agregaron 3 % m/v de pectina cítrica y 7 % v/v de glicerol en agua desionizada agitando magnéticamente a 90°C hasta disolver. A esta solución se agregó 1 % m/v de ácido cítrico, en lugar del ácido acético, con el propósito de bajar el pH de la mezcla y así inducir la gelación de la pectina.

Posteriormente, se pesaron 3 % m/v de lecitina a la cual se le agregó su mismo peso en agua y se agito lentamente hasta obtener una pasta viscosa. A esta pasta se le agregó brea a distintas concentraciones (2, 5, 8 y 10 % m/v), la cual fue previamente disuelta en etanol. Se mezcló poco a poco hasta obtener una solución homogénea. Después poco a poco se agregó la solución de pectina y se dejó en agitación magnética hasta homogenizar. Finalmente, las mezclas se colocaron en cajas Petri para ser secadas a temperatura ambiente.

3.2. Técnicas de caracterización

Microscopía electrónica de barrido en modo ambiental: La caracterización morfológica de las muestras de fécula de maíz elaboradas para el estudio de la fabricación de popotes biodegradables se realizó mediante microscopia electrónica de barrido (ESEM) con un equipo FEI XL30 en una Universidad de Cranfield. Las muestras se montaron sobre cinta de

carbono y recubiertas con oro.

El resto de las caracterizaciones morfológicas se llevaron a cabo en el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) asociado a la División de Materiales Avanzados (DMAv) del IPICYT en el microscopio electrónico de barrido (ESEM) FEI QUANTA 250 en modo ambiental, y de manera similar, las muestras fueron montadas en pines de aluminio sobre cinta de carbono y recubiertas con oro.

Difracción de rayos X (XRD): Para el estudio de la fabricación de popotes biodegradables, la estructura cristalina de las diferentes mezclas se estudió mediante difracción de rayos X, los patrones de difracción se obtuvieron en un rango angular de $2\theta = 20^\circ$ a 90° con una radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ \AA}$), en el difractómetro de la Universidad de Cranfield.

El resto de las caracterizaciones XRD se llevaron a cabo en el LINAN-IPICYT, utilizando el difractómetro de rayos X Rigaku SmartLab, con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ \AA}$) a una velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$ en el rango angular de 10 a 90 2θ grados.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR): Se realizó el análisis mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) utilizando un espectrómetro IR Tracer 100 en la Universidad de Cranfield, en el contexto del estudio de la fabricación de popotes biodegradables. Los análisis se realizaron en un rango espectral comprendido entre 400 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} en el modo de transmitancia.

FTIR se realizaron en el Laboratorio de Nuevos Materiales Nanoestructurados y Catálisis Heterogénea (LANOCAT) de la División de Materiales Avanzados del IPICYT, en un espectrómetro FTIR Shimadzu IR-tracer utilizando el método ATR en el rango de 500 - 4000 cm^{-1} .

Análisis termogravimétrico: Se realizó un análisis termogravimétrico en un equipo Perkin-Elmer Thermogravimetric Analyzer 4000 con el objetivo de evaluar la degradación térmica de las películas. En un rango de 25 a 700 °C con una rampa de temperatura de 20°C / min, en un ambiente de nitrógeno.

3.2.1. Actividad al agua

Pruebas de disolución:

Se realizó una prueba de resistencia al agua, para la cual se colocaron los popotes fabricados en vasos de precipitados que contenían 40 mL de agua destilada durante 30 min. Se tomaron fotografías cada 5 min para comparar las muestras.

Por último, se llevó a cabo una prueba para conocer su solubilidad en agua, se cortaron tiras de 8mm de ancho y 2 cm de largo y se colocaron en agua desionizada durante 1 hora, tomando fotografías cada 5 min.

Finalmente se realizó una prueba para conocer la solubilidad en agua de las películas, se cortaron tiras de 8 mm de ancho y 2 cm de largo, las cuales se colocaron en cubetas con agua desionizada durante 40 min.

Contenido de humedad:

Para determinar el contenido de humedad de las películas, se cortaron muestras de $2 \times 2 \text{ cm}^2$, y se registró el peso inicial de cada una de ellas (W_1). Después, se secaron en un horno de aire caliente a 40°C durante 48 hrs y se registró el peso final después del secado (W_2).

El contenido de humedad (MC) fue calculado usando la siguiente fórmula:

$$MC \% = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100. \quad (3.1)$$

Absorción de agua:

El análisis de absorción de agua fue realizado usando el ASTM D570 con algunas modificaciones. Se utilizaron películas de 60x60 mm^2 y 1 mm de espesor, las cuales fueron secadas a una temperatura de 40 °C durante 2 días. Después las películas se pesaron (M_i) y fueron sumergidas en agua desionizada a temperatura ambiente durante 1 hora. Pasada la hora, se utilizó papel aluminio para retirar las muestras y se retiró el exceso de humedad con toallas de papel. Para posteriormente ser pesadas (M_f), debido a la pérdida de masa durante la prueba las muestras fueron reacondicionadas a 40 °C durante 2 días y finalmente pesadas (M_r).

El porcentaje de absorción de agua fue calculado mediante la suma del porcentaje de incremento en peso de la muestra (IW):

$$IW(\%) = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100. \quad (3.2)$$

La pérdida de material soluble durante la prueba (SML):

$$SML(\%) = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100. \quad (3.3)$$

La prueba fue realizada por triplicados y los promedios se reportan como agua absorbida (WA):

$$WA = IW + SML \quad (3.4)$$

Capítulo 4

Resultados: Fabricación de Popotes a base de fécula

La contaminación por plásticos es un problema global y los daños generados en el medio ambiente y ecosistemas acuáticos son bien conocidos. Una fuente importante de preocupación son los plásticos de un solo uso (P1U). Éstos son aquellos diseñados para ser utilizados una sola vez antes de ser desechados o reciclados. Estos plásticos incluyen productos como bolsas, envases de alimentos, utensilios de cocina desechables, botellas de bebidas, empaques y envolturas. Generalmente están hechos de polímeros como el polietileno, polipropileno y poliestireno, que son económicos de producir y duraderos, pero presentan un alto impacto ambiental debido a su baja degradabilidad.

El popote —voz náhuatl, popotl: paja o carrizo— [107] desechables es un tipo de P1U que se destaca no solo por su intenso uso, si no también por su tamaño reducido, bajo peso y flexibilidad que les permite filtrarse fácilmente de la basura al medio ambiente y que además dificulta su reciclaje. Estos se fabrican por extrusión y son, por lo general, de polipropileno (PP) el cual es muy barato. Reportes del año 2019 estiman que Estados Unidos se usan 500 millones de popotes por día, mientras que en China se usaron 46 billones de popotes ese año,

equivalente a 30 popotes por persona [108, 109, 110]. En 2019, se recogieron alrededor de 32.4 millones de popotes durante las operaciones de limpieza del medio natural, el 90% de las cuales eran de la variedad de P1U, lo que muestra su importante presencia en los residuos marinos y costeros. Además, los popotes de plástico son la quinta categoría más importante de artículos recogidos en la basura, en número absoluto de artículos [110].

Con el fin de intentar reducir el impacto medioambiental de los plásticos de un solo uso, se han propuesto e implementado varias estrategias normativas y técnicas. En algunos casos, países y regiones impusieron restricciones o incluso prohibiciones completas de los productos de P1U, como los popotes y las bolsas de plástico, entre otros. En el caso de México, las reformas para regular P1U en las leyes de gestión de residuos en México son recientes. En 2021, 29 de las 32 entidades federativas consideraban en sus leyes estatales instrumentos para hacerlo [111]. En San Luis Potosí, la Ley del Uso De Bolsas de Plástico y Popotes en Establecimientos Comerciales entró en vigor en febrero de 2020, y prohíbe el uso de popotes de plásticos en la venta y consumo de bebidas [107].

Para su uso, los popotes requieren dureza, resistencia al agua, flexibilidad, resistencia al calor y baja densidad. Actualmente, han surgido popotes biodegradables, como los popotes de PLA, los popotes de papel compuesto de poliéster y nanocelulosa, los popotes híbridos de micro/nanocelulosa, los popotes compuestos de celulosa/lignina y los popotes de papel comercial, etc. Entre ellas, los popotes de papel se consideran la alternativa más rentable a los popotes de plástico, los popotes de papel producen mucho menos gases de efecto invernadero durante su ciclo de vida que los popotes de plástico [112]. Sin embargo, el papel tiene desventajas como la de ser hidrofílicos y la escasa resistencia, que se atribuyen a la estructura porosa del papel y a la expansión de la celulosa que absorbe el agua, lo que provoca el deterioro de las propiedades mecánicas. El PLA es un biopolímero compuesto por monómeros de ácido láctico que puede prepararse mediante la fermentación de hidratos de carbono. Debido a que el proceso de preparación no requiere plastificantes adicionales, el PLA es el primer polímero de origen biológico que se produce comercialmente. El popote de PLA es actualmente la alternativa más utilizada al popote de PP debido a sus propiedades mecánicas

superiores, flexibilidad, material de alta elongación y fuerte hidrofiliidad, que son similares a las del PP. Sin embargo, sigue siendo un polímero caro.

En este sentido es deseable desarrollar alternativas de popotes que sean fabricados a partir de biopolímeros que sean fácilmente biodegradados, que posean propiedades adecuadas y que su fabricación sea compatible con técnicas empleadas actualmente a gran escala, como es el caso de la extrusión.

4.1. Planteamiento

Se busca el desarrollo de bioplásticos que utilicen fuentes naturales y sostenibles, que sean abundantes y que puedan degradarse e incorporarse al medio ambiente en poco tiempo. Algunos ejemplos de las materias primas más utilizadas para lograr este objetivo son las féculas, la celulosa, algunas proteínas como las pectinas y diferentes tipos de grasas y aceites de origen natural [113]. Los biopolímeros basados en féculas presentan una buena alternativa para el desarrollo de plásticos biodegradables aptos para múltiples aplicaciones de un solo uso, debido a la abundancia y bajo costo de la fécula como materia prima [114].

La fécula es un carbohidrato de reserva que se encuentra en ciertas plantas, principalmente en forma de almidón almacenado en raíces, tubérculos, semillas y algunos frutos. La fécula es rica en polisacáridos (especialmente en amilosa y amilopectina), y se obtiene al extraer el almidón de estos vegetales. En su estado natural, el almidón no es un termoplástico. Sin embargo, puede volverse termoplástico mediante un proceso que descompone su estructura granular. Este proceso, conocido como plastificación, implica añadir plastificantes (como glicerol o agua) para interrumpir los enlaces de hidrógeno dentro de los gránulos de almidón. Cuando se aplican calor y cizallamiento (por mezcla o extrusión) al almidón con plastificantes, la estructura cristalina de los gránulos de almidón se rompe. Los plastificantes como el glicerol reducen las fuerzas intermoleculares (enlaces de hidrógeno) entre las

moléculas de almidón, haciéndolas más flexibles y permitiendo el flujo bajo calor. La fécula pasa a un estado amorfo similar al termoplástico, lo que permite moldearlo y darle forma. Este almidón termoplástico (TPS) puede procesarse de manera similar a los termoplásticos sintéticos [114, 115]. El plastificante más utilizado en la producción de fécula termoplástica es el glicerol debido a su bajo coste y compatibilidad.

Uno de los principales problemas de la fécula termoplástica es su gran capacidad para absorber agua del medio ambiente, así como sus pobres propiedades mecánicas en comparación con los plásticos derivados del petróleo [114, 115, 116, 117]. Algunos enfoques utilizados para resolver estos problemas incluyen la modificación química de la fécula; la mezcla de éste con otros polímeros como el alcohol polivinílico y algunos poliésteres biodegradables; así como la combinación con diferentes fibras de celulosa [118, 119]. Esto ha demostrado ser eficaz para aumentar las propiedades mecánicas, así como la resistencia al agua.

Otras estrategias utilizadas para aumentar la resistencia al agua incluyen la adición de lípidos como ceras naturales como puede ser la cera de abeja [120], aceites esenciales y algunos ácidos grasos, entre los que se encuentran el ácido oleico y el ácido esteárico [53].

El objetivo de este estudio fue diseñar y desarrollar un material biodegradable a base de fécula que reuniera las propiedades adecuadas para su aplicación como prototipo de popote.

Se utilizó como material base almidón termoplástico o almidón plastificado combinado con celulosa y ácido esteárico con el fin de aumentar las propiedades mecánicas y la resistencia al agua.

El bioplástico fue fabricado por extrusión que es un método común para procesar almidón termoplástico. El proceso de extrusión implica alimentar la mezcla de fécula y plastificante a través de un extrusor, donde se somete a calor, presión y fuerzas de cizallamiento. El material fundido se empuja a través de un dado al final del extrusor, dándole la forma deseada.

El punto de partida fue basarnos en dos féculas: de maíz y de arroz como principal componente, empleando agua como plastificante. A partir de esta combinación se procedió a probar, para cada fécula, la adición de aditivos para ver su efecto en las propiedades del producto. Estos aditivos fueron: aceite de canola, glicerol y ácido oleico. Con esto se buscó establecer una formulación inicial fécula-agua-aditivo basada en la fécula y aditivo que proporcionara las mejores propiedades de procesabilidad y estabilidad.

Posteriormente, ésta formulación de base se utilizó para fabricar los prototipos de popote por extrusión y estudiar el efecto de la adición de otros compuestos de refuerzo y de funcionalidad. Como refuerzos se usaron mezcla de las dos féculas o celulosa y como funcionalizantes se usaron dos lípidos: aceite de canola y ácido estéarico (un ácido graso).

4.2. Resultados y discusión

4.2.1. Formulación de base: fécula de maíz y arroz

En el caso de las muestras de almidón de arroz y de maíz nos basamos en el método usado por Marti, A., et al [106] para la preparación de pastas libres de gluten. Se mezclaron las cantidades elegidas de fécula y agua en un vaso de precipitado a una temperatura de 150 °C durante 30 min para la fécula de maíz y 1:30 h para la fécula de arroz. Después de este tiempo las muestras se dejaron enfriar durante 15 min y puestas en un contenedor a secar a temperatura ambiente. Las siguientes muestras fueron hechas usando las mismas cantidades de almidón y agua, así como un aditivo los cuales fueron glicerol, ácido oleico y aceite de canola. Usando las mismas condiciones de procesamiento descritas anteriormente.

Se obtuvieron cuatro muestras para los dos tipos de almidón. En la figura 4.1 se pueden ver las muestras obtenidas mezclando fécula de maíz y agua (figura 4.1a), así como las

muestras obtenidas agregando los diferentes aditivos, aceite de canola (figura 4.1b), glicerol (figura 4.1c) y ácido oleico (figura 4.1d).

Las muestras a las cuales se les agrego algún aceite (canola o ácido oleico) se mostraron más dureza, pero a la vez se volvían más quebradizas, a diferencia de la muestra con glicerol la cual se mostró significativamente más flexible y a la vez resistente (figura 4.1c).

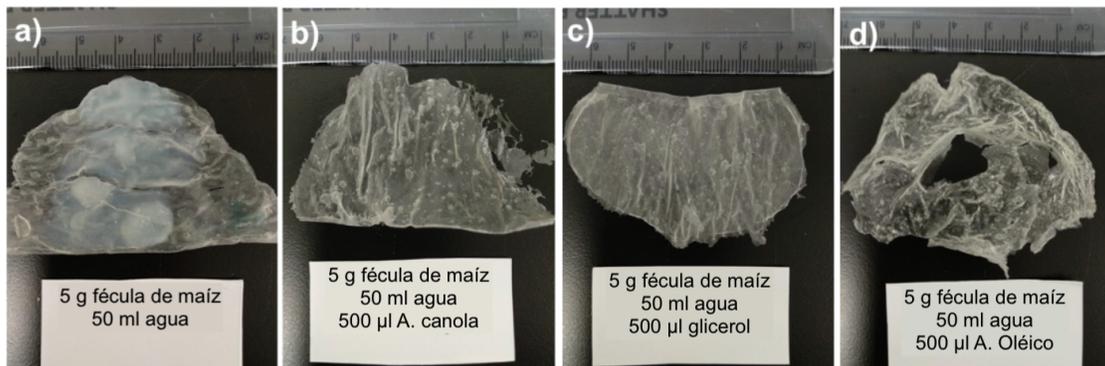


Figura 4.1: Muestras obtenidas al mezclar almidón de maíz y agua a) además de algún aditivo b) aceite de canola, c) glicerol y d) ácido oleico.

La figura 4.2 muestra fotos de las muestras obtenidas usando almidón de arroz y agua (figura 4.2a), así como agregando diferentes aditivos, aceite de canola (figura 4.2b), glicerol (figura 4.2c), ácido oleico (figura 4.2d). En el caso de las muestras preparadas con almidón de arroz, se observó que para los tres aditivos empelados, éstas se mostraron significativamente más duras y quebradizas que las obtenidas con la fécula de maíz.

A diferencia de las muestras con fécula de maíz no se observó algún cambio significativo entre las muestras a las que se les agrego algún aditivo y al agregar glicerol a la fécula de arroz éste sigue teniendo una consistencia dura en comparación con la muestra en la figura 4.1c.

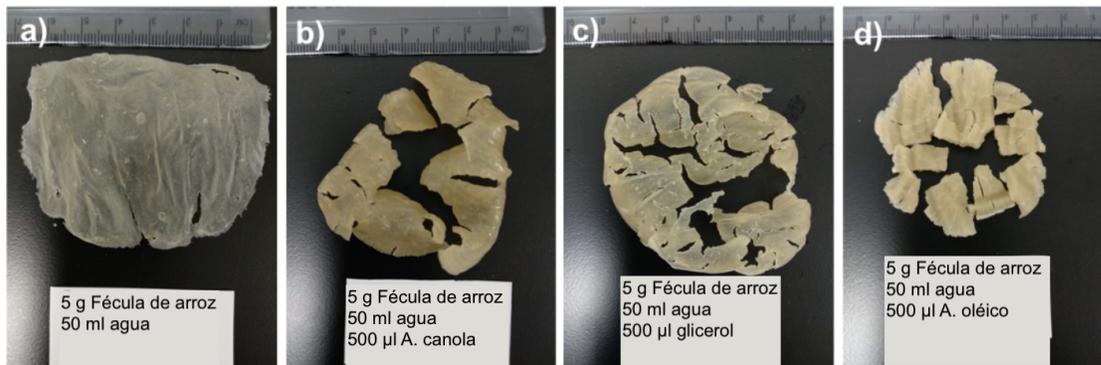


Figura 4.2: Muestras obtenidas al mezclar fécula de arroz y agua a) además de algún aditivo b) aceite de canola, c) glicerol y d) ácido oleico.

Después de realizar una evaluación de las muestras obtenidas, se decidió utilizar como mezcla base para la extrusión a escala laboratorio la mezcla de un volumen agua con fécula de maíz al 10% en peso y 1% en volumen de glicerol.

4.2.2. Extrusión a escala laboratorio

Una vez establecida la formulación de base, se procedió a fabricar los materiales por extrusión empleando un dado cilíndrico de 8 mm de diámetro interior.

Se comenzó utilizando las mismas cantidades usadas para la fabricación de las muestras anteriores. Sin embargo, la formulación tuvo que ser modificada para lograr la extrusión de las muestras puesto que se obtenía un mezcla líquida que no logró adquirir la forma deseada al colocarla en la máquina. La optimización de este proceso llevó a una formulación agua-fécula-glicerol de 50% m/m de fécula de maíz, 25% m/m glicerol y 25% m/m agua.

Partiendo de esta formulación se probó agregar fécula de arroz o bien celulosa y por otra parte, se probó el aceite de canola así como el ácido esteárico.

Las muestras obtenidas después de esta optimización de la mezcla se muestran en la figura 4.3, donde observamos que se obtuvieron cilindros de 8 mm de diámetro de diferentes longitudes. Las diferentes mezclas probadas corresponden a la Mix 4: Fécula de maíz, glicerol y agua, Fig. 4.3 a). Mix 7: Fécula de maíz, Fécula de arroz, glicerol y agua, Fig. 4.3 b). Mix 12: Fécula de maíz, glicerol, agua y aceite de canola, Fig. 4.3 c). Mix 13: Fécula de maíz, glicerol, agua y ácido esteárico, Fig. 4.3 d), y la Mix 14: Fécula de maíz, Celulosa, glicerol y agua, Fig. 4.3 e).

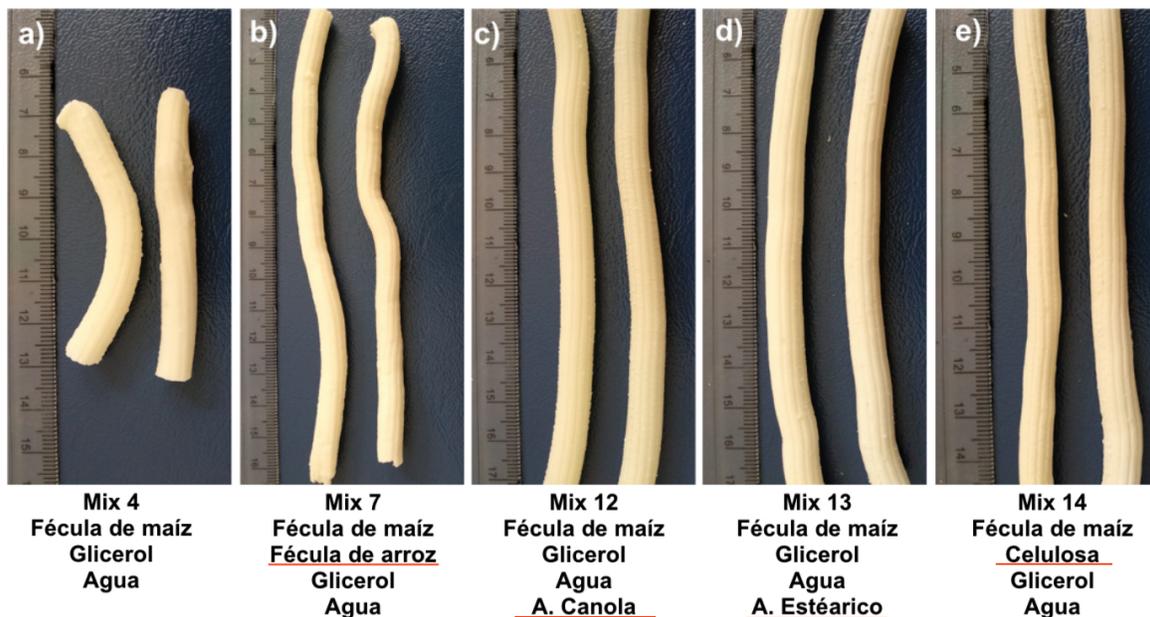


Figura 4.3: Se muestran las fotografías de los popotes producidos usando los componentes principales (fécula de maíz, glicerol y agua) y con los refuerzos de almidon de arroz, aceite de canola, ácido esteárico y celulosa.

Las muestras que mejoraron sus propiedades tanto en dureza como en flexibilidad fueron las fabricadas utilizando los refuerzos de fécula de arroz (mix 7) y celulosa (mix 14).

Caracterización por microscopía electrónica de barrido

Todas las muestras fueron llevadas al microscopio electrónico de barrido con el objetivo de observar la estructura y morfología del material y como esta podía influenciar las propiedades mecánicas. Las imágenes obtenidas a diferentes magnificaciones de cada una de las diferentes mezclas se muestran en la figura 4.4.

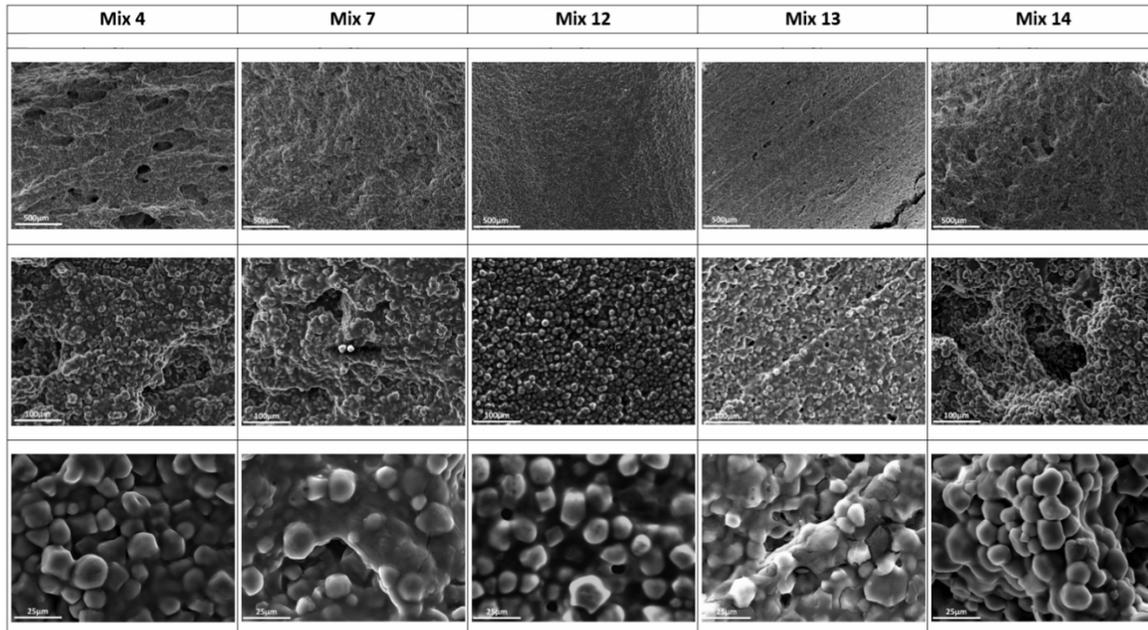


Figura 4.4: Micrografías de microscopía electrónica de barrido obtenidas a diferentes magnificaciones (50, 250 y 1000X) de la muestra principal (Mix 4: fécula de maíz, glicerol y agua) y las muestras con los diferentes refuerzos.

Como se puede apreciar en la imágenes, en todas las muestras se observan los granos de fécula y una evidente rugosidad superficial. En el renglón de abajo que muestra la máxima magnificación a 1000X, apreciamos que, si bien los granos de fécula lucen muy parecidos, la textura y apariencia del bioplástico claramente varía según el tipo de aditivo o material de refuerzo empleado.

La figura 4.5 muestra imagenes a las magnificaciones de 250 y 1000X de las mezclas Mix 7 y Mix 14, en estas imágenes, se puede apreciar como los granos de fécula se encuentran

unidos por el plastificante, resultando en una mejora en la estabilidad mecánica de estas dos muestras.

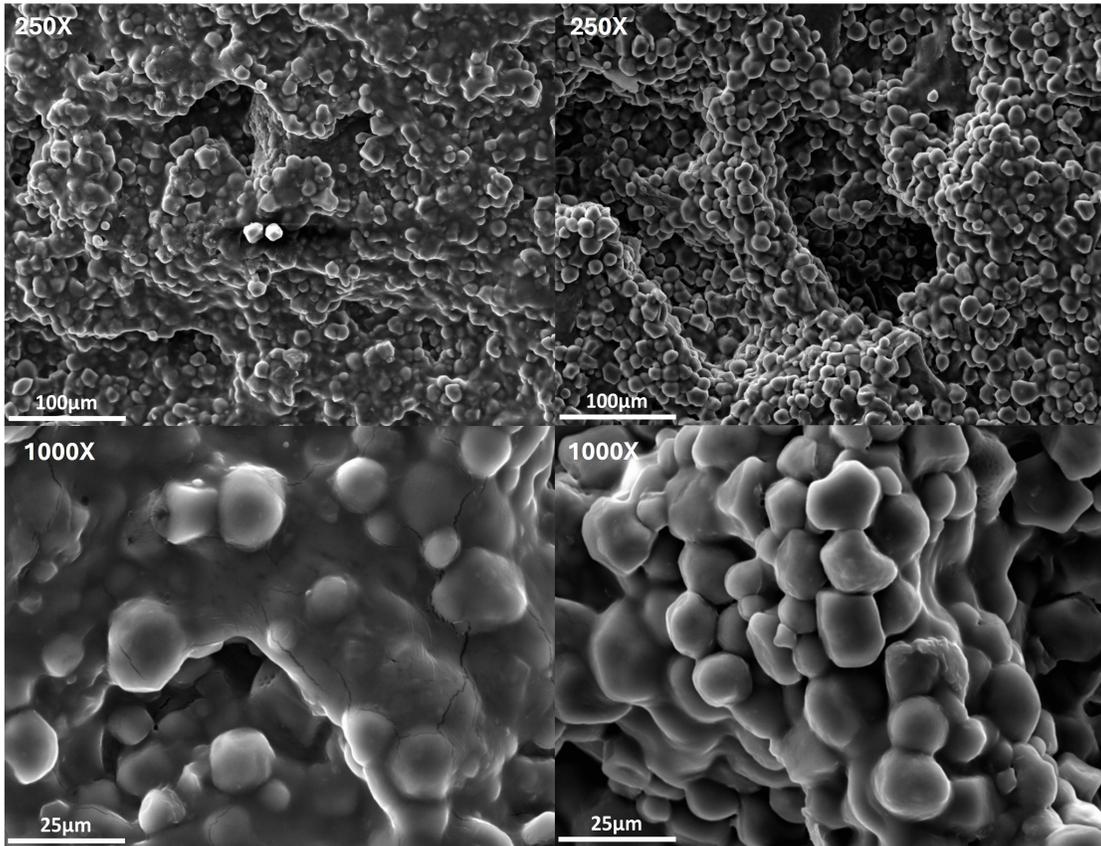


Figura 4.5: Imágenes SEM de la mezcla 7 y 14 a las magnificaciones de 250 y 1000X

Por lo tanto se tomaron las muestras a las que se les agregó los aditivos de fécula de arroz (mix 7) y celulosa (mix 14) para continuar el proceso de fabricación y mejora de la prueba de concepto de popote.

4.2.3. Formulación mejorada para incrementar la resistencia al agua

Uno de los aspectos importantes a considerar en la fabricación del popote es la resistencia que se tendrá a los líquidos. En un esfuerzo por mejorar esta característica se agregó a la lista de aditivos el ácido esteárico, esto basándonos en el estudio realizado por Schmidt, y colabo-

radadores [53]. En el cual se encontró que al agregar hasta un 20 % en peso de ácido esteárico a una mezcla de almidón se podía incrementar las propiedades mecánicas y resistencia al agua de las mismas.

A los componentes de las mezclas Mix 7 y Mix 14, se les agregó 20 % m/m , 10 % m/m y 5 % m/m de ácido esteárico, además se cambiaron las condiciones de fabricación disminuyendo la temperatura a 50 °C y mezclando los componentes sólidos por 2 min antes de agregar el agua y el glicerol.

La figura 4.6 muestra esquemáticamente el camino recorrido en el desarrollo de las pruebas de popote.

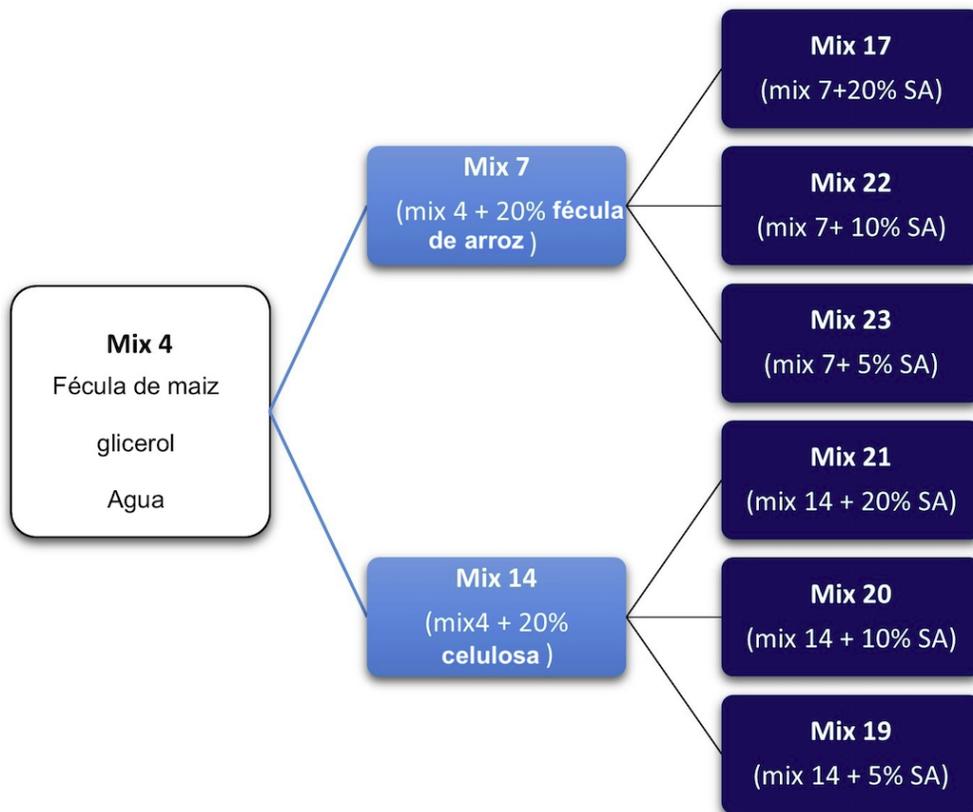


Figura 4.6: Se muestra el proceso de la fabricación de las muestras. En el cual se inició con la muestra base (mix 4) a la que posteriormente se le agrego un refuerzo de almidón de arroz (mix 7) o celulosa (mix 14) con el propósito de aumentar las propiedades mecánicas y finalmente la adición de diferentes cantidades de ácido esteárico (SA), mix 17-mix 23, con el objetivo de aumentar la resistencia al agua.

Una vez fabricadas las muestras, se realizó una evaluación sensorial, en donde se encontró que ambas muestras aumentaron su dureza siendo necesario aplicar más fuerza para lograr romperlos.

Microscopía electrónica de barrido

Se realizó un análisis por medio de microscopía electrónica, en donde se logró observar una mejora en el rompimiento, distribución y plastificación de los granos de almidón dando como resultado una superficie más lisa y homogénea en los materiales. La figura 4.7 muestra las imágenes SEM de las muestras a las que se les agregó fécula de arroz y ácido esteárico como aditivos.

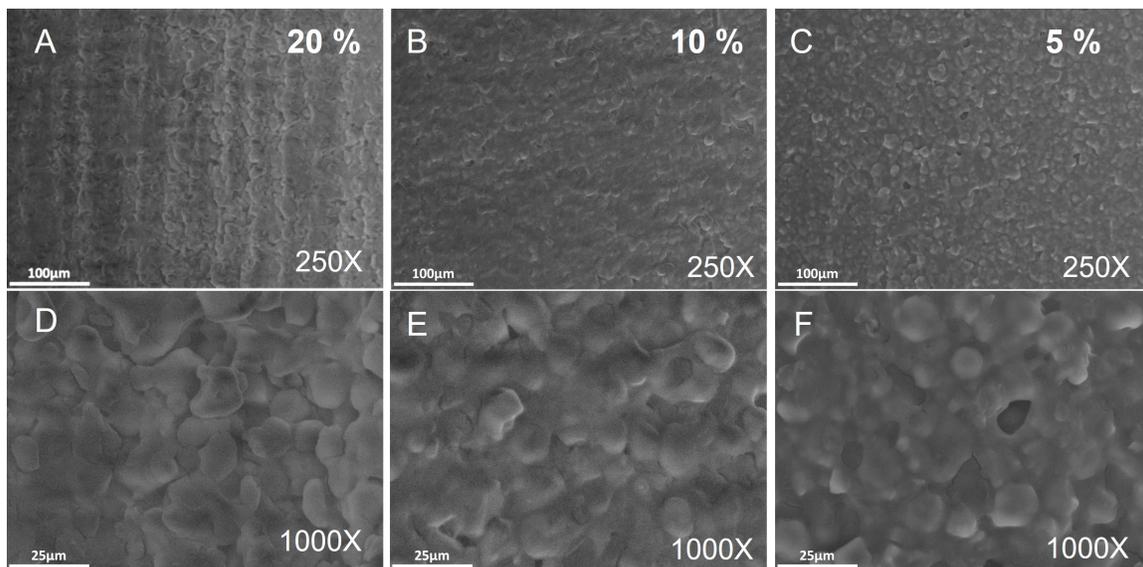


Figura 4.7: Micrografías SEM a las magnificaciones 250 y 1000X de las mezclas de almidón de arroz con ácido esteárico (SA). Mix 17 (20% SA) , Mix 22 (10% SA), Mix 23 (5% SA).

En la figura 4.7 E se observa que la mezcla Mix 22 posee una superficie más homogénea y suave en comparación a las otras mezclas (4.7 D y F), esto es reflejado en la dureza del material al ser manipulado manualmente.

Por su parte, las micrografías SEM de las muestras que contienen celulosa y ácido esteárico se muestran en la figura 4.8. En este caso, la mezcla Mix 21 (figura 4.8 D) posee una mejor distribución de los granos procesados de fécula, además de una mejor unión entre ellos. En estas muestras, la superficie no es tan lisa como en las muestras de arroz, esto se debe a la presencia de la celulosa dado que ésta no plastifica en presencia de glicerol o agua formando un compósito con el almidón.

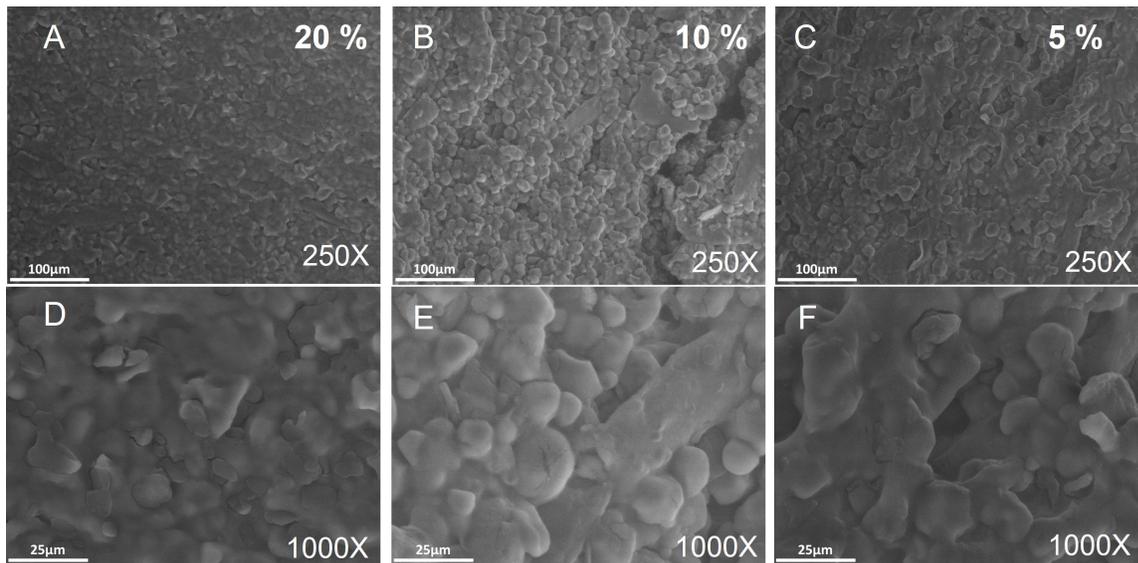


Figura 4.8: Micrografías SEM a las magnificaciones 250 y 1000X de las mezclas de celulosa con ácido esteárico. Mix 21 (20% SA), Mix 20 (10% SA), Mix 19 (5% SA).

Difracción de rayos X

Se ha realizado la caracterización por difracción de rayos X en las muestras extruidas. Los difractogramas se muestran en la figura 4.9 para la serie reforzada con (a) 20% m/m de fécula de arroz y (b) 20% m/m de celulosa. En cada caso, se presentan los tres espectros correspondientes a las tres concentraciones empleadas de ácido esteárico (5,10 y 20% m/m).

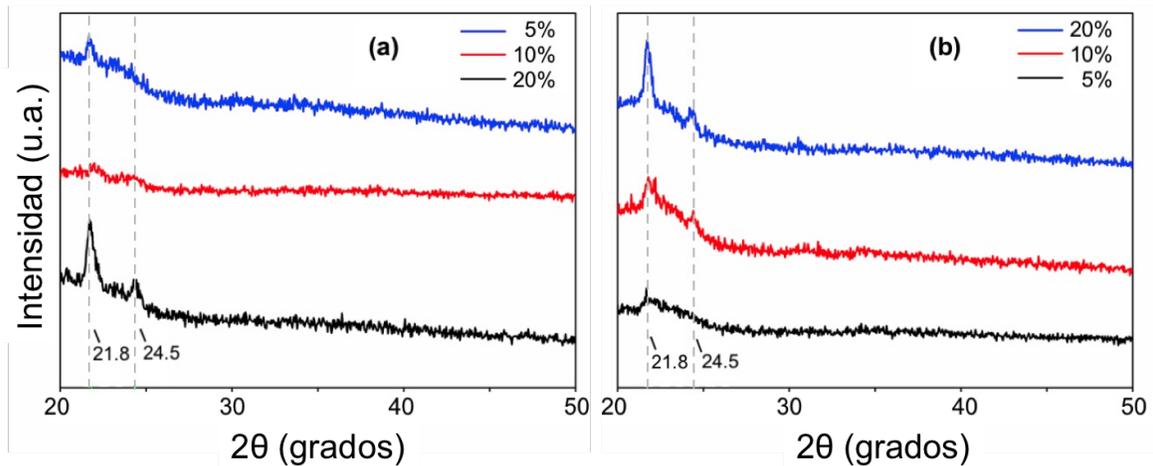


Figura 4.9: Difractogramas de las muestras reforzadas con (a) 20% m/m de fécula de arroz y (b) 20% m/m celulosa, para las diferentes concentraciones de ácido esteárico (5,10 y 20% m/m).

La señal, en el rango de observación (20-50°), presenta una señal de fondo consistente con un sistema de baja cristalinidad (pseudo-amorfo) entre 20 y 27°, con un par de picos de difracción que son más claros en las muestras con mayor contenido de ácido esteárico. A ángulos mayores, los espectros no muestran ningún pico adicional. En la figuras 4.9 (a) y (b), se han marcado con líneas verticales los ángulos de 21.8° y 24.5° que corresponden a la posición de los picos de difracción que se hacen más evidentes, particularmente en las muestras que tienen el contenido más alto de ácido esteárico (20% m/m). Sin embargo se pueden observar claramente las diferencias entre las muestras que contienen como refuerzo la fécula de arroz [Fig. 4.9 (a)] y la celulosa [Fig. 4.9 (b)]. Si comparamos las intensidades de estos dos picos entre las muestras con fécula de arroz y celulosa, vemos que éstos muestran una evolución diferente al variar la concentración de ácido esteárico.

Con el fin de entender mejor estos difractogramas es necesario considerar las características de rayos X de los materiales que las componen. En este caso debemos considerar ambas féculas (maíz y arroz) así como la celulosa y el ácido esteárico.

La difracción de rayos X en féculas ha sido previamente reportada [41, 42, 43]. En el

caso de las féculas, para el DRX se definen tres tipos de cristalinidad conocidas como tipo-A, tipo-B y tipo-C. La tipo-A es propia de granos de cereales, que es el caso del maíz y del arroz. Para éstos, el patrón de rayos X presente picos de difracción en 15° , 17° , 18° y 23° 2θ [41, 42]. La cristalinidad tipo-B es propia de tubérculos como la papa y féculas con alto contenido de amilosa y presentan picos de difracción en 5.6° , 14.6° , 17.2° , and 22.2° 2θ . Finalmente, la cristalinidad tipo-C es una mezcla de las cristalinidades tipo A y B que se encuentra en algunas legumbres y tubérculos, por ejemplo la fécula de la Yuca es tipo-C. Por su parte, la celulosa cristalina y la α -celulosa presentan un difractograma con picos de difracción en 16.1° , 22.5° y 34.6° que corresponden a los planos (110), (200) y (004), respectivamente [121, 122]. Finalmente, la difracción de rayos X del ácido esteárico muestra dos picos característicos de difracción en $2\theta \approx 21.4^\circ$ y 24° [123].

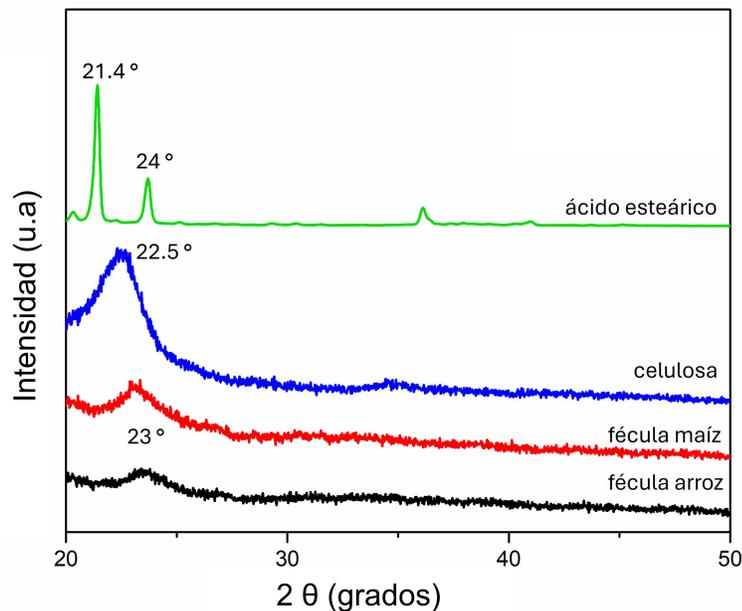


Figura 4.10: Diffractogramas de las materias primas usadas en la fabricación de las muestras.

Los difractogramas de las materias primas utilizadas en la fabricación de las muestras se muestran en la Figura 4.10. En nuestro caso, tenemos dos féculas con cristalinidad tipo-A, con un pico de difracción en 23° . La celulosa, por su parte muestra un pico de difracción en 22.5° , mientras que el ácido esteárico aportaría señales en 21.4° y 24° . Sin embargo, hay que

considerar que el proceso de extrusión en presencia de agua y glicerol favorece una disminución de la cristalinidad tanto en las féculas como en la celulosa en razón de las temperaturas elevadas del proceso así como el cizallamiento mecánico, lo cual favorece el cambio hacia un estado más amorfo. La evolución estructural resultante podría manifestarse como un ensanchamiento de los picos de difracción (pocos cambios) hasta la desaparición de los picos y la aparición de una señal característica de una estructura amorfa en la cual ya no se deben observar los picos de difracción. Esto es consistente con los resultados reportados por Yang, et al., [124], que mostraron como los picos de difracción de la fécula tienden a reducir su intensidad hasta desaparecer al formar el bioplástico incrementando la concentración de glicerol. El ácido esteárico, por su parte, es inmiscible en medio acuoso, por lo cual es de esperar que durante el proceso de extrusión, éste pase de la fase sólida a la fase líquida para finalmente regresar a su fase sólida una vez que el material extruido es enfriado. Al ser inmiscible, es de esperar que en el material extruido, el ácido esteárico se presente como una fase casi pura y no mezclada dispersa en la matriz, similar al caso de una emulsión.

Considerando lo anterior así como los difractogramas de la figura 4.9. Notamos que para el caso de las muestras con celulosa [Fig. 4.9 (b)], no se observa ninguna señal en 34.6° , lo que sugiere que la celulosa paso a una fase amorfa luego del proceso de extrusión. Lo mismo parece haber ocurrido con las féculas ya que los difractogramas no muestran picos de difracción en 23° . Por lo que los picos de difracción en 21.8° y 24.5° se pueden atribuir principalmente al ácido esteárico y su variación podría explicarse como el resultado de la contribución de las señales de las féculas en 23° o bien de la celulosa en 22.5° , que podrían resultar en un ensanchamiento y variación de la amplitud del pico centrado en 24.5° . De manera similar, para el pico en 21.4° el cual podría ser afectado por el pico en 22.5° de la celulosa.

Espectroscopía infrarroja (FTIR)

De manera complementaria, las muestras fueron caracterizadas por FTIR con el fin de analizar los principales grupos funcionales presentes e identificar posibles cambios químicos.

La figura 4.11 muestra los espectros FTIR de la Mix 4 (Fécula de maíz, glicerol y agua), Mix 7 (Mix 4 + fécula de arroz) y Mix 22 (Mix 7 + 10% m/m de ácido esteárico). Adicionalmente se muestra el espectro de la fécula de maíz en polvo como referencia.

La fécula de maíz en polvo muestra un espectro característico [42] con una banda ancha alrededor de $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ debido a las vibraciones de estiramiento O-H en los grupos hidroxilo y que es típico de los polisacáridos. La banda centrada en 2928 cm^{-1} , de menor intensidad, es debida a las vibraciones de estiramiento C-H. En la región de $900\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$, se encuentran varios picos correspondientes a los estiramientos C-O y C-C dentro de los anillos de glucosa del almidón. El pico alrededor de $1020\text{-}1045\text{ cm}^{-1}$ suele ser prominente para el almidón y sirve como su huella digital. La banda situada en 1642 cm^{-1} es atribuida al agua fuertemente ligada (deformación H-O-H) presente en el almidón debido a su naturaleza higroscópica y la banda en 1337 cm^{-1} está asociada a la flexión O-H de alcoholes primarios o secundarios y su intensidad depende de la conformación particular de las cadenas de amilosa y amilopectina en el almidón [42].

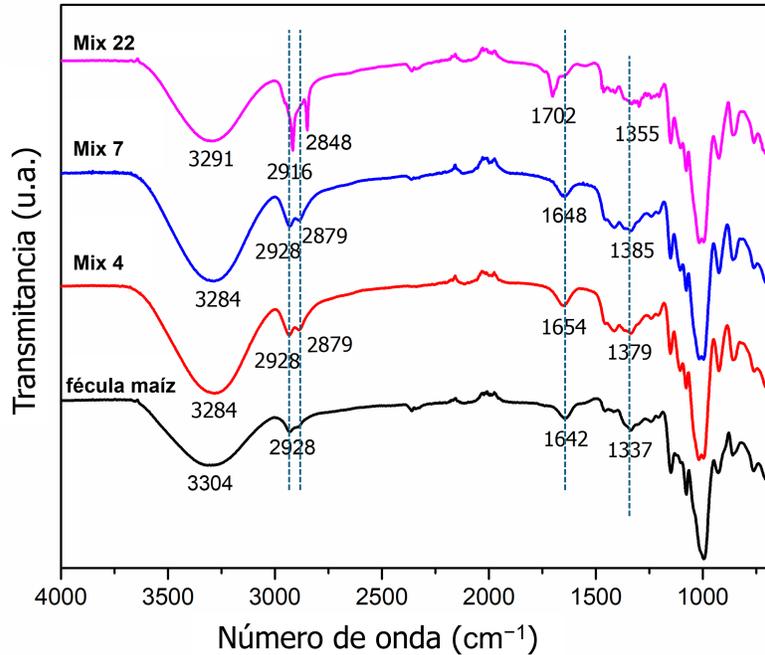


Figura 4.11: Espectros FTIR de la Mix 4 (Fécula de maíz, glicerol y agua), Mix 7 (Mix 4 + fécula de arroz) y Mix 22 (Mix 7 + 10 % m/m de ácido esteárico), así como el espectro de la fécula de maíz en polvo como referencia.

Para el caso del bioplástico obtenido a partir de la Mix 4, que únicamente contiene la fécula de maíz, glicerol y agua, el espectro debe reflejar el resultado de los cambios que resultan de la plastificación de la fécula en presencia del plastificante [125]. La interacción intermolecular más importante que determina las propiedades de las películas de fécula es el enlace de hidrógeno. Los cambios en la red de enlaces de hidrógeno debidos a cambios en la composición de la matriz alteran esta estructura y, en consecuencia, modulan la red de la matriz plástica.

En este sentido el primer cambio notable es en la banda del estiramiento O-H que muestra una mayor amplitud y un ligero corrimiento de su mínimo. Esto se interpreta considerando que el glicerol tiene grupos O-H que se superpondrán con el estiramiento O-H de la fécula. Por su parte, se observa que la banda de la fécula en polvo situada en 2928 cm^{-1} se desdobra y el plástico ahora presenta adicionalmente una banda pequeña en 2879 cm^{-1} . Este desdoblamiento es consecuencia de las interacciones entre el glicerol y la fécula, que generan nuevos

entornos moleculares para las vibraciones C-H, resultando en la aparición del nuevo pico. La banda en 1337 cm^{-1} de la fécula de maíz en polvo asociada a la flexión O-H de alcoholes primarios o secundarios, muestra un corrimiento a 1379 cm^{-1} debido nuevamente la formación de enlaces de hidrógeno entre la fécula y el glicerol. Por su parte, notamos que la banda centrada en 1642 cm^{-1} atribuida al agua fuertemente ligada al almidón, se recorre a 1654 cm^{-1} , lo cual es indicativo del cambio en la cantidad de agua ligada luego de la plastificación en presencia de agua y glicerol. Por último, la banda centrada en $1020\text{-}1045\text{ cm}^{-1}$ atribuida al almidón (polisacáridos), muestra cambios en las bandas situadas entre $1100\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$. Basiak, et al. atribuyen esto a corrimientos inducidos y que dependen de la concentración de glicerol [125].

Para el caso del material reforzado con fécula de arroz, Mix 7 en la figura 4.11, vemos que no hay cambios importantes con respecto a la muestra no reforzada (Mix 4) que solo contiene fécula de maíz, glicerol y agua. Los únicos cambios observables son pequeños y corresponden a corrimientos de la banda en 1654 cm^{-1} (Mix 4) a 1648 cm^{-1} (Mix 7) y en 1379 cm^{-1} (Mix 4) a 1385 cm^{-1} (Mix 7). Adicionalmente, también se observan pequeños cambios en estructura de las bandas situadas entre $1100\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$. Como se mencionó anteriormente, éstas dos féculas (maíz y arroz) son muy parecidas, ambas poseen cristalinidad Tipo-A y en términos de su composición, tienen contenidos muy similares de amilosa y amilopectina, 28 y 35% para la fécula de maíz y 35 y 65% para la fécula de arroz, respectivamente [39]. En este sentido, los cambios observados entre los espectros de las muestras Mix 4 y Mix 7 se pueden interpretar considerando que la fécula de arroz no contribuye con nuevos enlaces, su adición equivale únicamente a aumentar la cantidad de fécula presente en la mezcla, lo que es equivalente a disminuir la concentración de agua y glicerol. Por lo anterior, solo se observan pequeños corrimientos de las bandas que, como se indicó anteriormente, reflejan la cantidad de agua y de glicerol [42, 125].

El FTIR del ácido esteárico ha sido previamente reportado por nuestro grupo [126] y el espectro presenta tres bandas en 2918 , 2848 y 1705 cm^{-1} . Las dos primeras están asociadas al estiramiento C-H de las cadenas hidrocarbonadas largas. Mientras que la última, refleja el

estiramiento C=O del grupo carboxilo. En espectro correspondiente a la Mix 22 mostrado en la figura 4.11, podemos ver que las tres bandas del ácido esteárico aparecen de manera clara en las longitudes de onda esperadas con ligeros corrimientos debido a su superposición con bandas cercanas. El hecho que estas bandas no sufren cambios en la matriz plástica concuerda con la interpretación de los DRX, esto es, al ser inmisible en agua, el ácido esteárico queda como una fase independiente al seno de la matriz plástica con la cual no forma ningún tipo de enlace químico.

Para el caso de las muestras reforzadas con celulosa, la figura 4.12 muestra los espectros FTIR de la Mix 4 (Fécula de maíz, glicerol y agua), Mix 14 (Mix 4 + celulosa) y Mix 20 (Mix 14 + 10% m/m de ácido esteárico). Adicionalmente se muestra el espectro de la fécula de maíz en polvo como referencia.

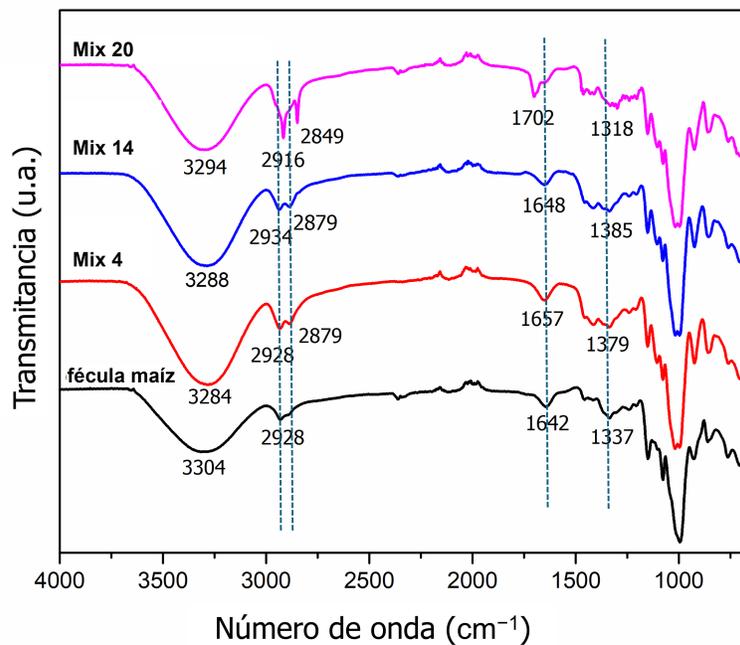


Figura 4.12: espectros FTIR de la Mix 4 (Fécula de maíz, glicerol y agua), Mix 14 (Mix 4 + celulosa) y Mix 20 (Mix 14 + 10% m/m de ácido esteárico), así como el espectro de la fécula de maíz en polvo como referencia.

Los espectros de la fécula en polvo así como del bioplástico de base, Mix 4, ya han sido

interpretados, por lo que nos enfocamos a los casos del plástico reforzado con celulosa sin (Mix 14) y con 10% m/m de ácido esteárico (Mix 20). Comparando los espectros de las muestras Mix 4 y Mix 14, vemos que se parecen mucho. Solo se observan ligeros corrimientos en dos bandas: la banda centrada en 1657 cm^{-1} (Mix 4) se recorre a 1648 cm^{-1} (Mix 14) y la banda en 1379 cm^{-1} (Mix 4) se mueve a 1385 cm^{-1} (Mix 14). La falta de cambios más notorios en los espectros se debe a que la celulosa presenta bandas [127] importantes en las regiones de $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ del estiramiento O-H y vibraciones de estiramiento C-H alrededor de $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, las cuales se empalman con las bandas de la fécula. Sin embargo, la celulosa también tiene bandas de flexión C-H características cerca de 1375 cm^{-1} . Así mismo, el proceso de extrusión puede reducir la cristalinidad de la celulosa, lo que generaría bandas más anchos y menos definidos en las bandas relacionadas con la celulosa, lo cual podría explicar el corrimiento observado de 1379 a 1385 cm^{-1} .

Para el caso de la muestra con ácido esteárico, Mix 20, los cambios en el espectro con respecto a la muestra sin éste componente, Mix 14, son similares a los que ya se han descrito para el caso de muestras reforzadas con fécula de arroz. Aquí nuevamente se observan las tres bandas características del ácido esteárico en las mismas posiciones, ver Fig. 4.11, centradas en 2916 , 2848 y 1702 cm^{-1} . La semejanza con el caso anterior hace suponer que nuevamente, el ácido esteárico no se mezcla ni forma enlaces químicos con la matriz, por lo que se encuentra como una fase separada al interior de ésta.

Pruebas de resistencia al agua

Como se mencionó anteriormente, un criterio importante que se ha considerado para el desarrollo de estos materiales como prototipos de popotes biodegradables es que posean una buena resistencia al agua. Un problema bien conocido con los bioplásticos fabricados a partir de biomasa biodegradable es que son muy susceptibles y poco resistentes al agua. Como señalan Yang y Paulson [128], las propiedades mecánicas y de barrera de bioplásticos están fuertemente asociadas a la polaridad de sus constituyentes. En este sentido, se ha intentado

mejorar las propiedades de barrera a la humedad de las películas hidrofílicas mediante la incorporación de lípidos a través de la tecnología de emulsión o laminación. Entre los materiales lipídicos investigados, las ceras y los ácidos grasos saturados de cadena larga y los alcoholes grasos fueron los que han mostrado mejor capacidad para mejorar las propiedades de barrera contra la humedad de las películas hidrofílicas [128, 67]. En base a lo anterior se retomó el estudio realizado por Schmidt, et al. [53]. En el cual mostrarón que al agregar ácido esteárico, un ácido graso, a una mezcla de almidón se incrementaba la resistencia al agua.

Las pruebas de resistencia al agua se realizaron colocando muestras extruidas en vasos de precipitado que contenían 40 mL de agua destilada durante 30 min y se tomaron fotografías cada 5 min.

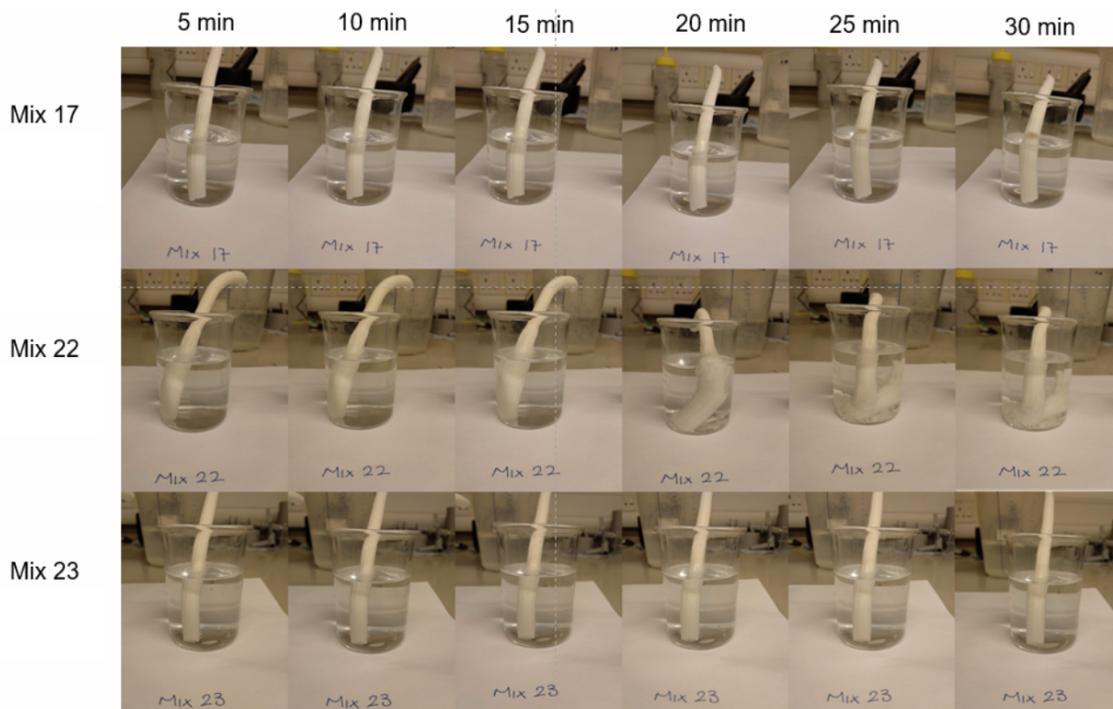


Figura 4.13: Fotografías de la evolución temporal de las pruebas de resistencia al agua para las muestras reforzadas con fécula de arroz y con diferentes concentraciones de ácido esteárico: 20% m/m (Mix 17), 10% m/m (Mix 22) y 5% m/m (Mix 23).

La figura 4.13 muestra fotografías de la prueba de resistencia al agua realizadas en las

muestras Mix 17, Mix 22 y Mix 23 que contienen 20%, 10% y 5% en masa de ácido esteárico, respectivamente.

Las observaciones realizadas muestran que éstas muestras que contienen el refuerzo de fécula de arroz y ácido esteárico en general muestran una baja resistencia al agua. En particular la muestra Mix 22 casi se disuelve totalmente después de los 30 min de la prueba. En las otras muestras se observó un debilitamiento importante del material.

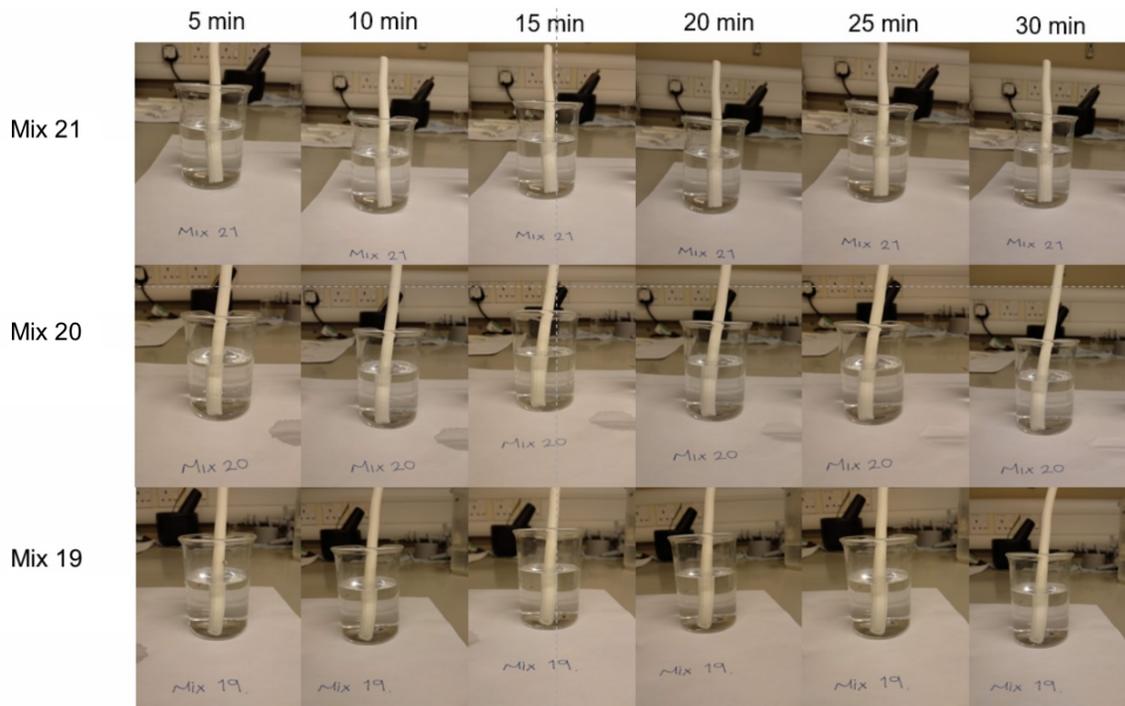


Figura 4.14: Fotografías de la evolución temporal de las pruebas de resistencia al agua para las muestras reforzadas con celulosa y con diferentes concentraciones de ácido esteárico: 20% m/m (Mix 21), 10% m/m (Mix 20) y 5% m/m (Mix 19).

En contraste, las muestras reforzadas con celulosa y ácido esteárico resistieron los 30 min que duro la prueba en comparación con las muestras anteriores que sufrieron cambios a partir de los 10 min iniciada la prueba. La figura 4.14 muestra fotografías de la prueba de resistencia al agua realizadas en las muestras Mix 21, Mix 20 y Mix 19 que contienen 20% , 10% y 5% en masa de ácido esteárico, respectivamente. Particularmente la muestras con 10 y 20% de ácido esteárico (Mix 20 y 21) no presentaron ningún cambio visible en su

estructura después de los 30 min que duro la prueba. La muestra con 5% de ácido esteárico, por su parte, si mostró un deterioro visible el cual se hizo notable después de 15 minutos.

A partir de estos resultados podemos decir que las diferencias en la resistencia al agua mostrada entre las muestras reforzadas con fécula de arroz y celulosa se pueden adjudicar a la estructura fibrilar de la celulosa, que a pesar de posibles cambios inducidos por el proceso de extrusión, ayudan a reforzar la estructura del bioplástico de manera más eficiente que la fécula de arroz, que como vimos de los resultados de XRD y FTIR, se comporta igual que la fécula de maíz. Por otra parte y considerando que para el caso de las muestras reforzadas con celulosa, la resistencia al agua solamente mejoró para concentraciones de 10 y 20% y no para 5% , se concluye que el ácido esteárico es capaz de mejorar la resistencia al agua siempre que su concentración sea lo suficientemente elevada.

4.3. Conclusión

Se ha estudiado la viabilidad de fabricar por extrusión popotes biodegradables a base de fécula de maíz. En una primera etapa se estableció la composición básica de la formulación biopolímero y plastificante, esto se realizó usando la técnica de moldeo para fabricar películas. Se probaron las féculas de maíz y de arroz como biopolímeros y el glicerol y los aceites de canola y oléico como plastificantes. Las pruebas realizadas permitieron determinar que la mejor formulación era a base de fécula de maíz y glicerol.

Los popotes se fabricaron en base a una mezcla de fécula de maíz, agua y glicerol, a los cuales se añadió como material de refuerzo la fécula de arroz y celulosa, con el fin de mejorar la estabilidad mecánica. Una vez determinada la concentración ideal para cada uno de estos refuerzos, se procedió a estudiar el efecto de adicionar diferentes concentraciones de ácido esteárico, una fase hidrofóbica, introducida para mejorar las propiedades de resistencia al agua.

Los resultados mostraron que entre la fécula de arroz y la celulosa, esta última permitió obtener un material extruido de mejor calidad y mayor estabilidad mecánica. Mientras que la introducción del ácido esteárico mejoró notablemente las propiedades de resistencia al agua de los popotes extruidos. Los análisis de rayos x y de espectroscopia FTIR, mostraron una integración uniforme del ácido esteárico en la estructura del bioplástico, el cual no interactúa químicamente con el resto de los compuestos presentes en la mezcla. Por lo que la fase hidrofóbica está integrada dentro de la matriz reduciendo el volumen disponible.

El efecto de mejora a la resistencia al agua se explica en base al incremento del cociente hidrofóbico/hidrofílico en el material, lo cual reduce la solubilidad del agua al entrar en contacto con el bioplástico. Por otra parte, la fase hidrofóbica es inmisible al agua, por lo que una vez en la matriz, ocupa parte del espacio libre, lo que resulta en una disminución del espacio libre total accesible al agua así como de la movilidad de las cadenas poliméricas. Finalmente, y considerando el caso ideal de una fase hidrofóbica dispersa en la matriz, ésta incrementará la tortuosidad, lo que limita el proceso de difusión del agua en la matriz.

Las pruebas de resistencia al agua de las muestras con mejor desempeño arrojaron resultados favorables hasta tiempos de 30 minutos sin mostrar deterioro del material.

NOTA: Debido a temas de confidencialidad del proyecto realizado en la Universidad de Cranfield, no fue posible continuar con el estudio de los popotes a base de fécula de maíz. Por lo cual se tuvo que buscar materiales alternativos para el desarrollo de bioplásticos.

Capítulo 5

Películas a base de pectina y el efecto de la adición de Brea de pino para incrementar su resistencia al agua

En la actualidad existe un gran interés por desarrollar biopolímeros que puedan ser alternativas viables a los polímeros tradicionales derivados del petróleo. Los biopolímeros son atractivos porque pueden obtenerse a partir de materias primas renovables, abundantes y de bajo coste. Sin embargo, su costo, propiedades y rendimiento pueden variar significativamente en función del proceso de fabricación y de otros compuestos químicos necesarios para alcanzar las propiedades deseadas y el rendimiento del material. La pectina, un polisacárido natural y renovable, ha ganado mucha atención como material de base para desarrollar plásticos comestibles, biodegradables y renovables [129]. En los últimos años ha demostrado ser una alternativa atractiva como embalaje para alimentos y como plástico de uso médico [130]. Un obstáculo importante que limita el uso de la pectina es su naturaleza hidrosoluble en medios acuosos, que hace que se disuelva con bastante rapidez, lo que la hace poco práctica para muchas aplicaciones [131]. Para superar este inconveniente, se han propuesto varios enfoques, en los que la pectina se mezcla con otros materiales para desarrollar

materiales compuestos [48]. La mayoría de estos enfoques tienen el inconveniente de ser procesos complejos o dependientes de compuestos químicos más caros o peligrosos para el medio ambiente, o ambas cosas. Esto supone un obstáculo importante para el uso práctico de materiales basados en la pectina, que pierde competitividad frente a opciones menos costosas basadas en plásticos tradicionales derivados del petróleo. En este sentido, otra vía hacia alternativas útiles y no costosas basadas en la Pectina para plásticos es combinarla con otros compuestos naturales, renovables, abundantes y no costosos. En este sentido, la colofonia, o brea de pino, es un polímero natural abundante, renovable y de bajo coste que se extrae de los árboles [132, 133]. Debido a su carácter hidrófobo, la brea de pino tiene el potencial de mejorar la baja resistencia al agua de la pectina. La brea de pino, como aditivo natural renovable para mejorar la resistencia al agua, presenta ventajas sobre otras alternativas similares como las ceras naturales, ya que tiene un punto de fusión más alto. Además, la buena solubilidad de la brea de pino en etanol simplificaría el proceso de incorporación con la Pectina. En este estudio, se exploraron las propiedades de las películas de Pectina que contienen diferentes cantidades de brea de pino. La microscopía electrónica de barrido, la espectroscopia infrarroja, así como el análisis termogravimétrico sugieren que la brea de pino se dispersa en la película de pectina formando pequeñas gotas aisladas, lo que le permite existir como una fase separada. Las pruebas de solubilidad en agua muestran claramente una mejora de la resistencia al agua en las películas que contienen brea de pino con respecto a las películas de pectina pura.

El objetivo del estudio ha sido analizar los cambios en la resistencia al agua de películas de pectina empleando brea de pino como aditivo hidrofóbico.

Al igual que los bioplásticos hechos a base de fécula de maíz, como los considerados en el capítulo anterior, la pectina es un biopolímero que tiene ventajas importantes como materia prima. En particular al considerarla desde una perspectiva de sostenibilidad y economía circular ya que ésta se obtiene como subproducto de biomasa residual a diferencia de las féculas que son un producto directo de procesos de producción. Las féculas requieren suelos para su fabricación y su uso como materia prima compite con otros usos. La pectina por su

parte, se obtiene principalmente de subproducto o bien de desechos, por lo que no requiere suelos.

Por su parte, la brea de pino, también conocida como colofonia o resina de pino, es una sustancia natural obtenida principalmente de la destilación de la savia de coníferas, como el pino. Se presenta como un sólido translúcido de color amarillo a ámbar y es conocida por su alta viscosidad y adhesividad [134]. En términos químicos, la brea de pino está compuesta en su mayoría por ácidos resínicos, entre los que destacan el ácido abiético y otros ácidos diterpénicos [135]. Estos ácidos le confieren propiedades hidrofóbicas y una baja solubilidad en agua. Una ventaja de la brea de pino es que es soluble en etanol [134], lo cual permite trabajarla como una solución líquida, facilitando su uso como recubrimiento así como su incorporación en mezclas líquidas. Posterior a la evaporación del etanol, la brea de pino recupera su fase sólida. Otros atributos importantes que motivan el uso de la brea de pino es que es una resina natural de origen renovable con propiedades hidrofóbicas, biocompatible [56] y biodegradable [136, 137].

A pesar de su aparente viabilidad, hay algunos pocos ejemplos de la incorporación de brea de pino en matrices bioplásticas. Payon, et al.[55], estudiaron su incorporación en películas a base de féculas mientras que Domene, et al. [138], estudiaron mezclas de fécula, alcohol polivinílico y brea de pino, y Ahang, et al., estudiaron películas de fécula sustituyendo parte del glicerol con brea de pino [139]. En el caso de bioplásticos a base de pectina, no se encontraron estudios previos [140, 141].

Esto plantea la necesidad de investigar el impacto de la brea de pino en las propiedades físicas, químicas y de biodegradabilidad de las películas de bioplástico, con el objetivo de desarrollar materiales que puedan ser aplicables en condiciones más exigentes sin comprometer su carácter sostenible.

5.1. Resultados y discusión

Las películas de pectina se fabricaron de acuerdo con los métodos antes mencionados.

Se obtuvieron películas flexibles de 10 cm de diámetro, las cuales dependiendo del método de fabricación mostraron diferencias en su flexibilidad. En donde la película fabricada a partir de una solución de pectina y 10% v/v de HCl fue la menos flexible y la película fabricada a partir de una solución de 3% m/v pectina / 7% v/v glicerol la más flexible. Ambas películas poseen un color opaco amarillento. Fotos de las películas fabricadas a partir de una solución de pectina y 10% de HCl y a partir de una solución de 3% m/v pectina / 7% v/v glicerol se muestran en la Figura 5.1

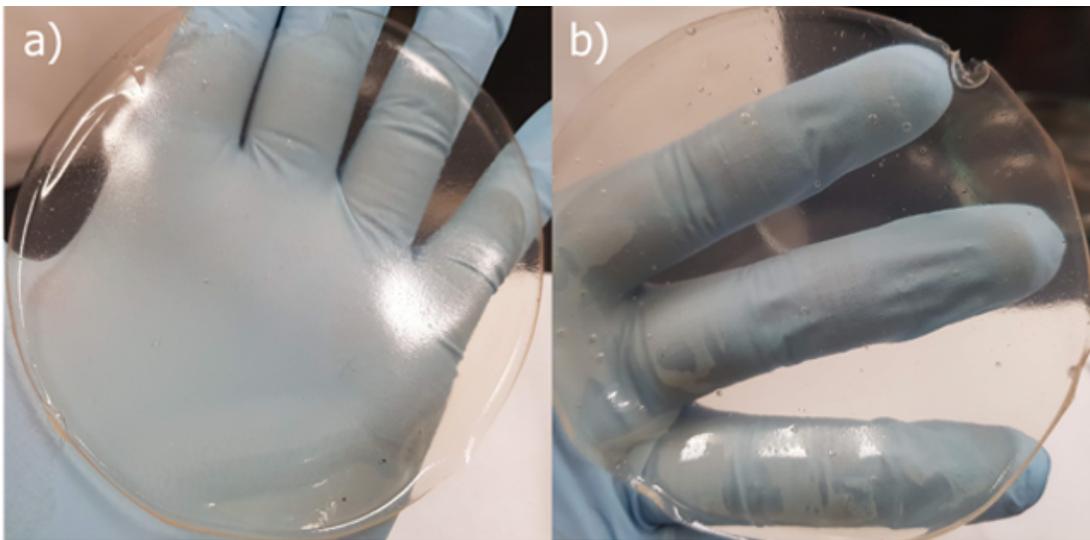


Figura 5.1: Películas obtenidas a partir de a) solución de pectina y 10% v/v de HCl y b) solución de 3% m/v pectina / 7% v/v glicerol

La caracterización morfológica por medio de microscopía SEM mostró la presencia de pequeños granulos en las películas donde se utiliza HCl en el método de fabricación, los cuales sugieren que el polvo de pectina no fue totalmente disuelto en la solución. Esto es debido a que el pH ácido del HCl, induce muy pronto la gelificación de la pectina provocando una ralentización en el proceso de disolución. Imágenes SEM de la película de pectina preparada

con una solución de HCl al 5 % v/v se muestran en la Figura 5.2 en las que se observan los gránulos no disueltos de pectina los cuales están señalados con flechas.

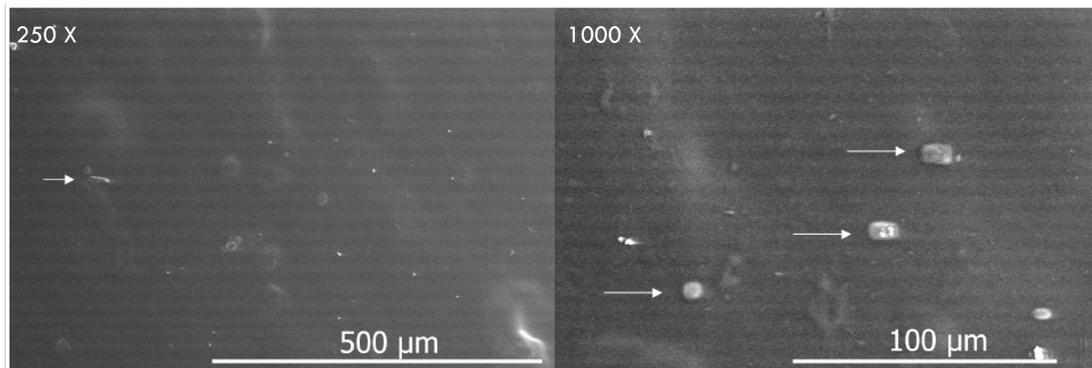


Figura 5.2: Imágenes SEM a las magnificaciones 250 y 1 000X de la película de pectina preparada a partir de una solución de HCl al 5 %

La Figura 5.3 muestra imágenes SEM de la película fabricada con una solución de 3 % m/v pectina/ 7 % v/v glicerol / agua. A diferencia de las imágenes de las películas mencionadas anteriormente, en estas se logra observar una superficie lisa sin la presencia de gránulos. Y en las que solo se logra ver la presencia de una textura muy pequeña la cual puede deberse al molde.

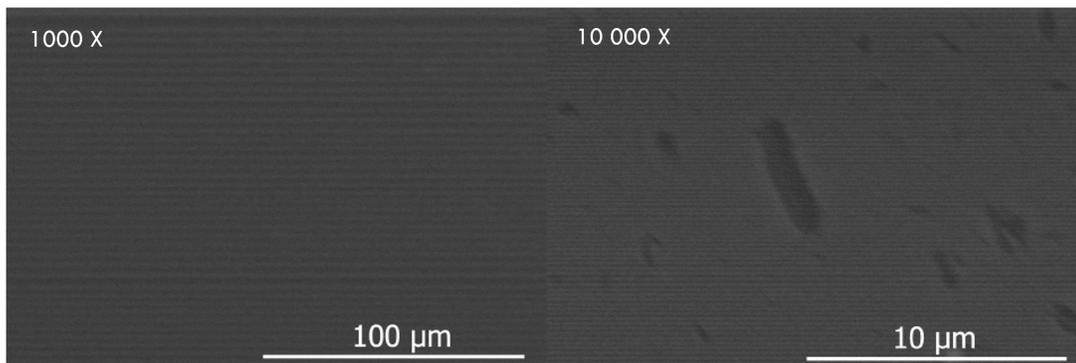


Figura 5.3: Imágenes SEM a las magnificaciones 1 000 y 10 000X obtenidas de la película de pectina preparada a partir de una solución de 3 % m/v pectina/ 7 % v/v glicerol / agua

Uno de los problemas observado en las películas de pectina es su baja resistencia al agua. En un esfuerzo por mejorar las propiedades de las películas, en este trabajo se optó por el

uso de brea de pino como una opción para mejorar la resistencia al agua de las películas de pectina.

Las películas de pectina/brea fueron fabricadas como se describe en la metodología. Se fabricaron películas de pectina a las cuales se les agrego varias cantidades de brea de pino (2, 5, 8 y 10 % m/v).

Se obtuvieron películas de 45 mm de diámetro. El panel superior de la Figura 5.4 muestra las fotografías de las películas obtenidas incrementando en contenido de Brea de izquierda a derecha. Se logra observar que solo la película de pectina es transparente y conforme la Brea es agregada adquieren una coloración parecida al ámbar característica de la Brea.

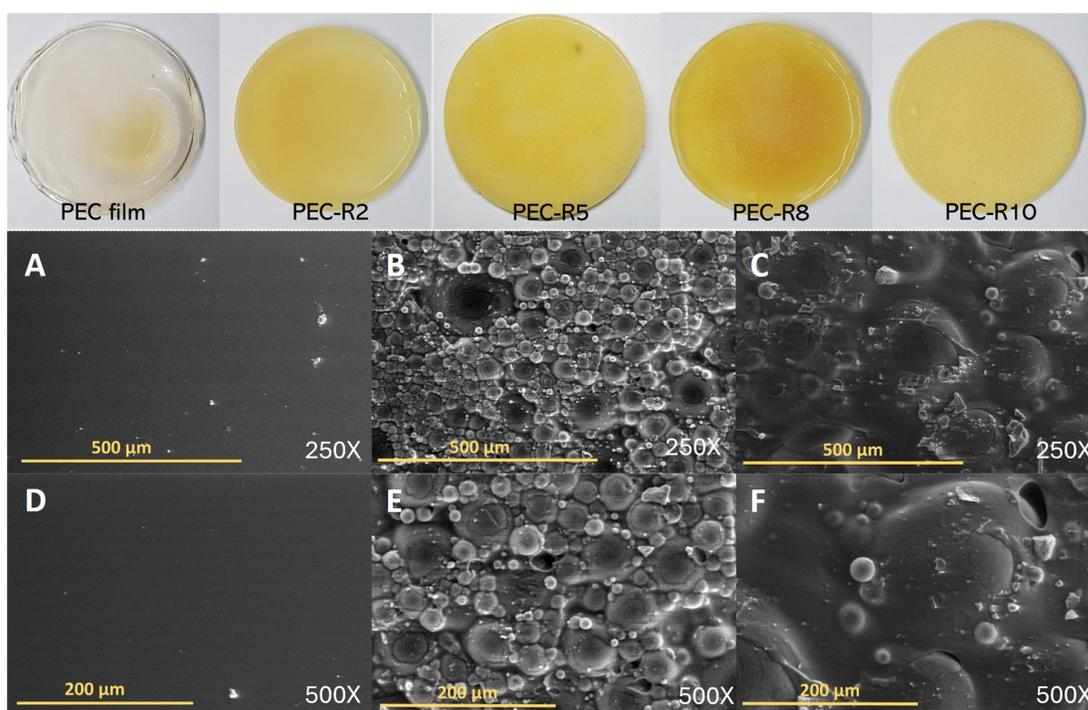


Figura 5.4: Panel superior, fotografías de las películas de pectina sin Brea (PEC film), y con 2, 5, 8 y 10 % m/v de Brea (PEC-RX, X=2, 5, 8, 10). Micrografías SEM de las películas de pectina sin Brea (A) y (D), y películas que contienen (B) y (E) 2 % de Brea y (C),(F) 8 % de Brea.

La Figura 5.4 también muestra micrografías SEM representativas para las películas de

pectina y las películas pectina/Brea con diferente contenido de Brea de pino.

Estas micrografías muestran la formación de regiones de Brea dispersas en la película de pectina, indicando la formación de una emulsión entre pectina y Brea, en lugar de formarse una mezcla homogénea. En la Figura 5.4 B y E correspondiente a la película con un 2% m/v de Brea, se logra observar la formación de pequeñas esferas de brea, además se puede notar que cuando la cantidad de brea aumenta, el tamaño de las esferas de Brea incrementa como se observa en la Figura 5.4 C y F correspondiente a las películas de pectina con 8% m/v de Brea.

Esto se verificó comparando las imágenes B y C las cuales tienen la misma magnificación para las películas con 2% y 8% de Brea, donde el tamaño de gota promedio determinados con image J fueron de 17.7 y 189.7 micrómetros respectivamente.

5.1.1. Rayos X

Se realizó la caracterización por difracción de rayos X en la pectina en polvo, brea de pino en polvo así como en las películas de pectina y de pectina con cuatro concentraciones diferentes de brea de pino (2, 5, 8 y 10% m/v), con el fin de analizar sus respectivas propiedades microestructurales. La Figura 5.5 muestra los difractogramas obtenidos para (a) Pectina en polvo y (b) Brea de pino en polvo (ROSIN), película de pectina (Pec film) y películas de pectina con 2,5,8 y 10% m/v de Brea (PEC-RX, X= 2, 5,8,10).

El difractograma de la Pectina en polvo, Fig. 5.5 (a), muestra una serie de picos de difracción característicos de un sistema cristalino. Esto es coherente con lo reportado en la literatura [142, 143, 144, 145]. Los difractogramas reportados muestran una serie de picos de difracción con respuesta espectral elevada junto con una señal base con picos con respuesta espectral baja uniformemente distribuidos. En nuestro caso, los picos de difracción

de mayor intensidad se encuentran en 11.9° , 13° , 17° , 19.7° , 24.8° y 25.3° . Adicionalmente se observan una serie de picos de difracción de muy baja intensidad distribuidos de manera más o menos uniforme entre 18 y 49° . Mishra, et al, reportan picos de difracción en 9° , 12.7° , 18.42° , 28.22° , y 40.14° para pectina en polvo [142]. Mientras que en otro trabajo del mismo grupo reportan picos de difracción en 9.1° , 12.7° , 18.5° , 28.2° y 40° [143]. Thakur, et al., [144] reporta picos de difracción en $2\theta = 13.25^\circ$, 19.73° , 26.26° , 31.15° , and 38.44° . Por su parte, Gupta, et al., [145], reportan picos en $2\theta = 12.11^\circ$, 18.42° , 23.12 and 26.22° . Como se puede ver, estos estudios y nuestros resultados en general difieren en las posiciones de los picos, habiendo algunas coincidencias. Sin embargo, como mostró Kumar, et al., pectinas de diferentes fuentes, muestran diferentes patrones de difracción de rayos X [146]. En este sentido, en los trabajos citados anteriormente no se especifica el origen de la pectina, y en nuestro caso, el producto tampoco indica el origen o método de extracción de la pectina.

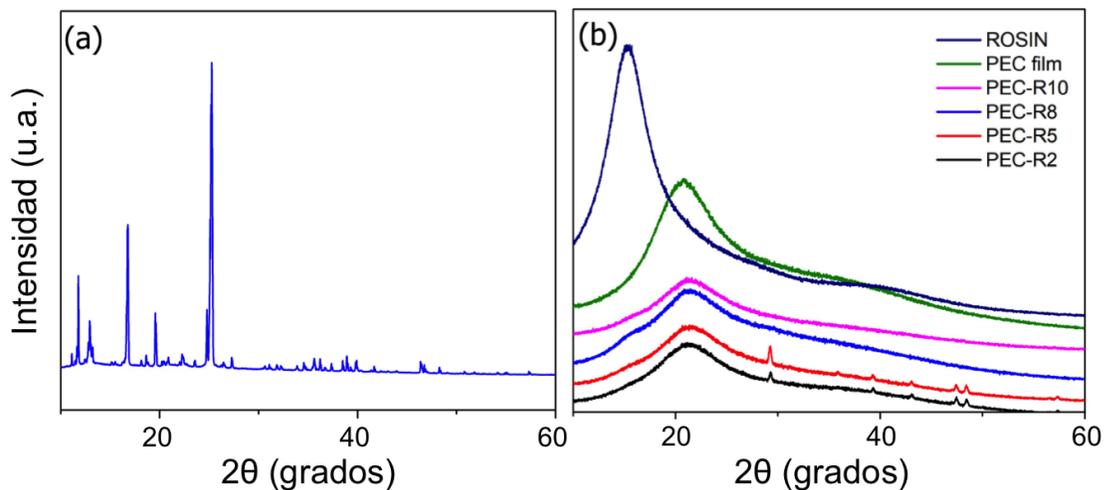


Figura 5.5: Difractogramas en el rango 10° - 60° 2θ de (a) Pectina en polvo y (b) Brea de pino en polvo (ROSIN), película de pectina (Pec film) y películas de pectina con 2,5,8 y 10% m/v de Brea (PEC-RX, X= 2,5,8,10).

Por su parte, el difractograma de la brea de pino en polvo, mostrado en la Fig. 5.5 (b), muestra un pico de difracción ancho centrado en 15.3° consistente con un material vítreo y amorfo. Este difractograma presenta las mismas características generales que han sido reportadas en investigaciones anteriores [132, 147, 139]. Comparando ahora los difractogramas de la pectina en polvo [Fig. 5.5 (a)] y la película de pectina, PEC film, en la Fig. 5.5 (b),

vemos que en la película ya no se observa ninguna característica de la fase cristalina. Esto es debido a que en la película, la molécula de pectina pasa a ser amorfa en el proceso de polimerización, mostrando un pico ancho centrado en 20.8° propio de un sistema amorfo.

Las películas formadas por las emulsiones presentan una estructura amorfa similar a la de la película de pectina presentando un pico en 21.2° el cual no se mueve al variar la cantidad de brea de pino en la película. Este pico principal presenta un ensanchamiento claro hacia ángulos más pequeños debido a la contribución de la brea cuyo pico está en 15° . De hecho en los difractogramas de las películas PEC-R8 y PEC-R5 se alcanza a percibir la presencia del pico de la brea de pino.

5.1.2. Espectroscopia infrarroja

La espectroscopía FTIR se ha utilizado para identificar grupos funcionales presentes en las muestras y analizar posibles cambios químicos en las películas. La Figura 5.6 muestra los espectros FTIR de la brea de pino en polvo (ROSIN), la película de pectina (PEC film) y las películas con 2,5,8 y 10% m/v de Brea de pino (PEC-RX, X = 2, 5, 8, 10).

Al comparar los espectros de todas las películas, vemos que todas presentan espectros muy parecidos.

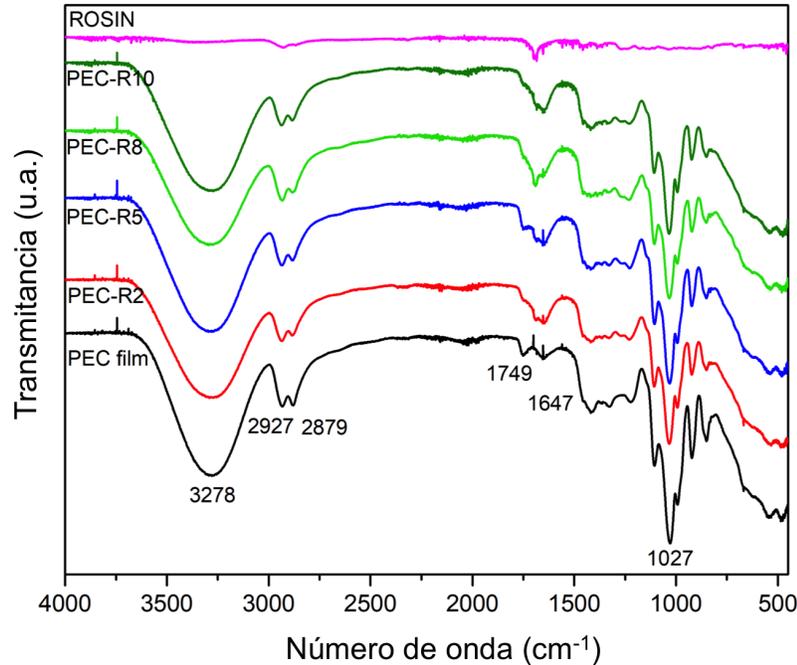


Figura 5.6: Espectros FTIR de Brea de pino en polvo (ROSIN), película de pectina (PEC film) y películas de pectina con 2,5,8 y 10 % m/v de Brea (PEC-RX, X= 2,5,8,10).

Las películas mostraron una banda ancha alrededor de 3278 cm^{-1} atribuida a los grupos hidroxilo presentes en la pectina y el glicerol, así como al agua absorbida [129, 148, 149]. Las señales en 2927 cm^{-1} y 2879 cm^{-1} pueden asociarse a los grupos CH_2 de la pectina [148, 150]. Además, las bandas en la región de 1749 cm^{-1} y 1647 cm^{-1} corresponden a los grupos carboxilo metilado y no metilado de la pectina [148, 149, 150]. Por último, los picos agudos a 1027 cm^{-1} se atribuyen a enlaces glicosídicos $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$.

El espectro de la brea de pino presenta los principales bandas de absorción en aproximadamente 2956 , 2867 y 1384 cm^{-1} pueden asignarse a las vibraciones de estiramiento y flexión del CH_3 de la brea de pino, incluidos las bandas de absorción a 1700 cm^{-1} y 1272 cm^{-1} relacionados con las vibraciones de estiramiento de $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}-\text{O}$ [139, 151, 152]. Es de notar que las bandas de la brea de pino en 2956 y 2867 cm^{-1} están muy próximas de las bandas en 2927 cm^{-1} y 2879 cm^{-1} de la pectina, por lo que en esa zona no se notan cambios notables en las películas de pectina que contienen brea de pino. De manera similar la banda

en 1700 cm^{-1} de la brea de pino se diluye al quedar entre las bandas centradas en 1749 cm^{-1} y 1647 cm^{-1} de la pectina.

Comparando las señales de la película de pectina pura (PEC film) y las películas de pectina que contienen brea de pino, no se observan señales que sugieran una interacción química entre las películas de pectina y la brea de pino. Esto es similar a lo que se observó y describió en el capítulo anterior para el caso del ácido esteárico. Es decir, siendo la brea insoluble e inmiscible en agua, al polimerizar la película, la brea solidifica como una fase separada de la matriz de pectina, tal y como se notó en las micrografías SEM.

5.1.3. Propiedades térmicas

El TGA se utilizó para evaluar la estabilidad térmica y el comportamiento de descomposición de las películas bioplásticas de pectina, en particular en presencia de la brea de pino.

La Figura 5.7 (a) muestra las curvas TGA del polvo de brea de pino (ROSIN), la película de pectina (película PEC) y las películas de pectina con un contenido de brea de pino del 2, 5, 8 y 10 % m/v (PEC-RX, X = 2, 5, 8, 10), mientras que las derivadas de la brea de pino y las películas que la contienen se muestran en (b). Para el polvo de brea de pino y la película de pectina (película PEC), los termogramas coinciden con los encontrados en la bibliografía [131, 151].

Para la película de pectina (Pec film), la primera etapa (30-240 °C) corresponde a la pérdida de agua ligada a los grupos hidrofílicos. Posteriormente notamos una caída abrupta entre 240-260°C con una pérdida de masa del 45.7 %, seguido de un cambio en la pendiente que ocurre entre 260 y 340°C en el cual se degrada 37.6 % de la masa. Estas dos caídas se deben a la degradación de las diferentes componentes de la película (glicerol, ácido acético y

pectina) que ocurren en diferentes temperaturas. La última etapa ($T > 450\text{ }^{\circ}\text{C}$) está asociada a la descomposición térmica de los residuos carbonizados en productos gaseosos de bajo peso molecular [153]. Por su parte, el termograma de la brea de pino en polvo, Fig. 5.7 (a), sugiere que ésta se degrada prácticamente en un solo proceso el cual se presenta a temperaturas mayores con respecto a la película de pectina [151].

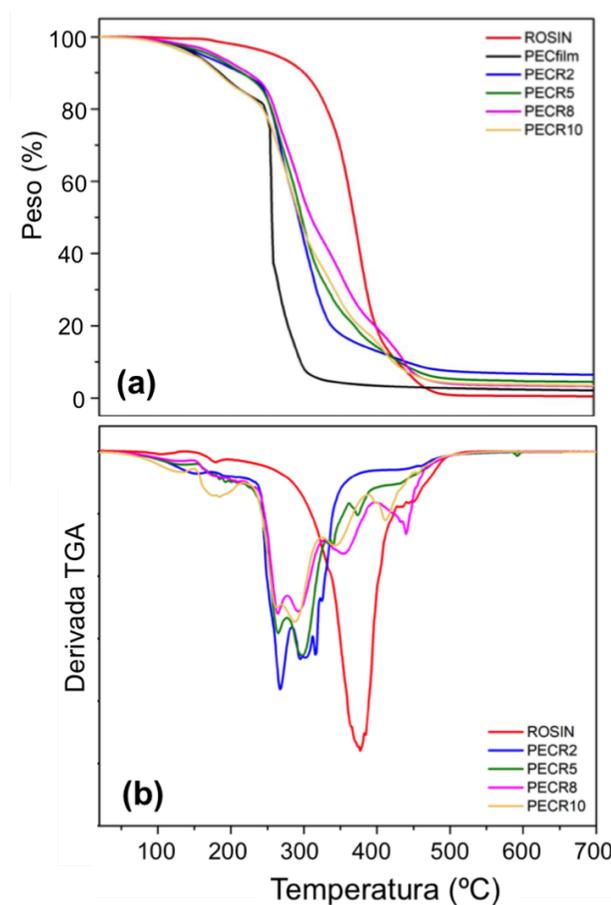


Figura 5.7: Curvas TGA de Brea de pino en polvo (ROSIN), película de pectina (PEC film) y películas de pectina con 2,5,8 y 10 % m/v de Brea (PEC-RX, X= 2,5,8,10).

Sin embargo, observando la derivada, Fig. 5.7 (b), notamos que hay tres procesos. Primeramente se descomponen los componentes orgánicos volátiles, como terpenos y otros hidrocarburos de bajo peso molecular entre 175°C y 335°C . Posteriormente se produce la descomposición térmica de los ácidos resínicos y otros componentes poliméricos de la brea, que son las moléculas más abundantes. Esta fase es la más pronunciada en la curva de TGA,

con una gran caída en la curva de masa debido a la degradación de los componentes orgánicos, la cual ocurre entre 335-400°C. Adicionalmente, como se observa en la figura 5.7 (b), la derivada muestra un pequeño hombro entre 400-500°C, el cual representa la descomposición final de componentes minoritarios más estables o de residuos carbonosos formados en etapas anteriores. Este hombro coincide con las observaciones realizadas por Nirmala, et al., [151].

Para el caso de las películas que contienen brea de pino, las termogramas muestran claramente un cambio en el comportamiento térmico de las películas con respecto a la referencia (PEC film). En general, la presencia de la brea de pino resulta en un corrimiento hacia temperaturas más altas de la descomposición de las películas. Observando las derivadas en la Fig. 5.7 (b), podemos ver que la descomposición térmica de estas películas se lleva a cabo en cuatro etapas correspondientes a los cuatro extremos en las derivadas. Las primeras dos etapas corresponden a las dos etapas principales de la degradación del bioplástico de pectina discutidos anteriormente. La primera inicia en 240-260 °C y la segunda de 260-340 °C, que corresponden a las zonas de los primeros dos extremos en las derivadas.

Notamos que las temperaturas de estos extremos se corre al variar la concentración de brea de pino y esto resulta del hecho que a $T > 200$ °C la brea ha iniciado su descomposición, lo cual resulta en que los extremos se muevan. Los siguientes dos extremos en las derivadas, visibles en las muestras PEC-R8 y PEC-R10 se ubican en la region de 330-390 °C y 390-500 °C las cuales coinciden con las temperaturas de descomposición térmica de los ácidos resínicos y otros componentes poliméricos de la brea, así como la descomposición final de componentes minoritarios más estables o de residuos carbonosos.

Estos resultados sugieren que la brea de pino esta presente como una fase inmiscible en las película de pectina. Esto concuerda con los resultados de SEM y FTIR comentados anteriormente. A saber, la formación de gotas de brea de pino aisladas y bien dispersas dentro de la matriz de pectina.

5.1.4. Pruebas de disolución en agua

Para las pruebas de solubilidad de las películas en agua, las muestras fueron cortadas para entrar en celdas (o cubetas) cuadradas de plástico. Se usó una celda por muestra, las cuales contenían agua desionizada. Las muestras se sujetaron de una base común para asegurar que todas fueran introducidas al mismo tiempo en las celdas con agua. Las pruebas se realizaron con la película de pectina sin brea, PEC film, y para las películas con brea en diferentes concentraciones (PEC-RX, con X=2, 5, 8 y 10%). la Figura 5.8 muestra fotos de la prueba de disolución en agua a tiempos $t= 0, 5, 20$ y 35 min.

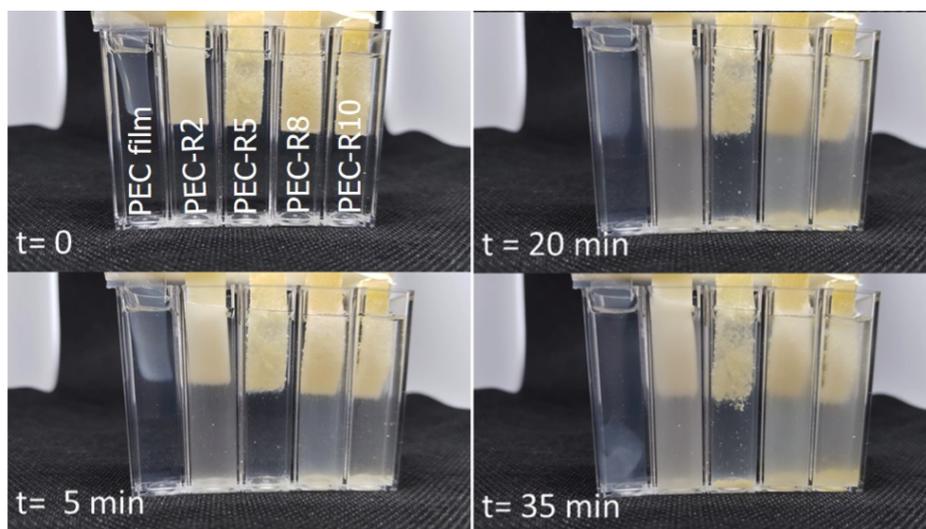


Figura 5.8: Fotografías de la prueba de solubilidad a diferentes tiempos para la película de pectina (PEC film) y películas de pectina con 2,5,8 y 10% de Brea (PEC-RX, X= 2,5,8,10).

Esta prueba mostró que la película de pectina fue la primera en disolverse en agua después de 35 min, seguida de las películas con 5,2 y 10% de brea. Finalmente, después de 50 min, la película con 8% de Brea se disolvió por completo. Lo que muestra que la adición de Brea retrasa la disolución de las películas de pectina. Como se puede ver en las fotografías mostradas en la Fig. 5.8, la brea forma gotas dentro de la película de pectina las cuales aumentan conforme aumenta la cantidad de Brea añadida. El retraso resultante en la disolución de las películas puede ser atribuido a un retraso impuesto por las gotas hidrofóbicas de la

Brea las cuales hacen más lento el proceso de disolución.

5.2. Discusión

A partir de los resultados obtenidos por SEM, XRD, FTIR y TGA se determinó que al introducir la brea de pino, ésta se presenta en forma de gotas distribuidas en la matriz del bioplástico. La brea de pino es intrínsecamente resistente al agua, debido a su estructura rica en hidrocarburos y ácidos resínicos. Es insoluble en agua e hidrofóbica.

La formación y persistencia de las gotas de brea de pino se puede explicar considerando que para incorporarla a la mezcla de pectina, ésta se solubilizó en etanol. Posteriormente la solución etanol-brea se introduce y se mezcla mecánicamente en la solución de pectina. Como resultado de este proceso, se forma una emulsión tipo aceite en agua, donde la fase aceitosa es la solución etanol-brea. Esta mezcla es posteriormente vertida en el molde donde se deja secar en condiciones ambientales.

Para el plástico puro de pectina, la polimerización ocurre durante la evaporación del agua. Por su parte, para las mezclas etanol-brea, al evaporarse el etanol, la brea de pino solidifica. En el caso de nuestras mezclas, el etanol se evapora mucho más rápido que el agua, lo cual explica la persistencia de gotas o esferas de brea de pino en la matriz.

Aquí es importante considerar que al momento de vertir la mezcla en el molde y dejar evolucionar el sistema libremente (sin agitación) se espera que las gotas de etanol-brea puedan, por una parte, migrar a través de la matriz de pectina y por otra, que haya coalescencia entre gotas. La ocurrencia de estos procesos depende de la velocidad de evaporación del etanol, el cual una vez evaporado, produce una solidificación de la brea en forma de gotas esféricas, que ya no puede coalescer con otras gotas de brea. Como se mencionó, el tamaño promedio de las gotas de brea en la película pasó de 17.7 y 189.7 micrómetros para

las concentraciones más baja (2 % m/v) y más alta (10 % m/v) de brea. Lo cual se atribuye a procesos de migración y coalescencia de las gotas de etanol-brea.

El efecto de estas esferas de brea de pino en la matriz en relación a la resistencia al agua y en particular a la velocidad de disolución resulta de que las esferas (hidrofóbicas e insolubles en agua) crean una barrera física para el avance del agua a través del material. Estas inclusiones actúan como barrera al flujo del agua, ya que el agua necesita rodear las gotitas de la emulsión para avanzar. La dispersión uniforme de estas gotitas en la matriz aumenta el recorrido que el agua debe seguir para penetrar y disolver completamente el bioplástico, ralentizando así el proceso de disolución. Por otra parte, en un bioplástico sin fases hidrofóbicas, el agua puede moverse fácilmente a través de la matriz hidrofílica, acelerando la disolución. Sin embargo, al agregar la emulsión de brea de pino, se modifica la red de difusión en el bioplástico. Las partículas de la fase hidrofóbica interrumpen el flujo continuo del agua dentro de la matriz, lo cual reduce la permeabilidad de la película al agua y, en consecuencia, la tasa de disolución.

5.3. Conclusiones

En este capítulo se presentó el estudio realizado sobre la inclusión de la brea de pino en películas bioplásticas hechas de pectina y sus efectos en las propiedades de resistencia al agua.

La inclusión de la brea de pino en la mezcla formadora del bioplástico resulta en la formación de una emulsión de brea en la matriz, que al polimerizar resulta en un material compuesto formado por la matriz bioplástica en cuyo interior quedan dispersas partículas esféricas de brea sólida.

La caracterización realizada por SEM, XRD, FTIR y TGA muestran que la brea y la

matriz plástica no interaccionan químicamente y las partículas de brea se comportan como entidades aisladas en la matriz.

En cuando al efecto de la brea de pino en la resistencia al agua del material compuesto, se ha verificado que ésta mejora de manera notable. Esto se ha interpretado en base a la naturaleza hidrofóbica de las partículas de brea, las cuales actuan como barrera limitando el avance del agua a través del material. La red de partículas de brea en la matriz del bioplástico también llevan a un incremento en la tortuosidad en el paso del agua dentro de la matriz, lo cual ralentiza el proceso de disolución. Lo anterior se manifiesta como una disminución de la permeabilidad efectiva del material ante el agua.

Capítulo 6

Resultados: Efecto de la lecitina de soya como tensoactivo en la fabricación de películas de Pectina/Brea de pino

En este capítulo se presenta el estudio realizado sobre el efecto de incorporar un tensoactivo, en este caso la lecitina de soya, en la formulación de bioplásticos a base de pectina/brea de pino, a fin de analizar la resistencia al agua de las películas.

Como se mostró en el capítulo anterior, la adición de brea de pino en la mezcla formadora de la película de pectina lleva a la formación de una emulsión de la brea en la mezcla. Sin embargo, se observó que debido a que la brea se introduce usando una solución etanol-brea, durante las primeras etapas del proceso de polimerización (secado), estas gotas líquidas pueden migrar y coalescer mientras no se haya evaporado el etanol. Como consecuencia, vimos que las gotas de brea que se obtienen aumentan su tamaño promedio al incrementar la concentración de brea empleada. Esto resulta del hecho que a mayor concentración la distancia promedio entre gotas es menor y por lo tanto la probabilidad de que dos gotas se encuentren es mayor, favoreciendo así su coalescencia.

Durante el tiempo requerido para evaporar el etanol, es decir, mientras la brea no solidifica, el sistema se comporta como una emulsión tradicional. Las emulsiones del tipo aceite en agua sin un surfactante son altamente inestables porque tienden a separarse espontáneamente debido a que el etanol-brea de pino (en este caso) y el agua son líquidos inmiscibles [154]. Sin un agente estabilizador, ocurren varios procesos que llevan a la inestabilidad de la emulsión, como es la coalescencia en la cual las gotas de la fase aceite tienden a unirse al entrar en contacto unas con otras, formando gotas cada vez más grandes. O bien la floculación, que es cuando las gotas de la fase aceite comienzan a agruparse sin fusionarse, formando flóculos que con el tiempo se acumulan en la fase más densa. Adicionalmente, en emulsiones con partículas de distinto tamaño, las gotas pequeñas tienden a disolverse y volver a depositarse en gotas más grandes, lo cual se conoce como Ostwald Ripening [154, 57]. En nuestro caso y en razón de que la inestabilidad de la emulsión solo se presenta durante el proceso de evaporación del etanol, decimos que se trata de una inestabilidad temporal. Esta, sin embargo, permite que ocurran los procesos de inestabilidad y por lo tanto disminuye la homogeneidad y uniformidad de las partículas de brea de pino que se obtienen en las películas.

Para evitar estos procesos de inestabilidad y lograr que la emulsión permanezca estable durante un tiempo más prolongado, se utilizan surfactantes. Los surfactantes, o tensoactivos, son compuestos con una estructura molecular que presenta una parte hidrofílica y una parte hidrofóbica. Al adsorberse en la interfaz aceite-agua, el surfactante reduce la tensión superficial, lo que estabiliza las gotas de aceite y previene que se unan o coalescan fácilmente [154].

En este sentido, y con el objetivo de evitar el comportamiento inestable de la emulsión etanol/brea en la mezcla formadora del bioplástico, se ha propuesto incorporar un surfactante a fin de lograr una emulsión más estable para obtener una distribución más homogénea de las gotas de brea en el bioplástico una vez concluida la polimerización. En este sentido se ha elegido la lecitina de soya como surfactante [155].

La lecitina de soya es un surfactante natural derivado de los granos de soya. Compuesta

principalmente por fosfolípidos, en especial fosfatidilcolina, tiene una estructura anfifílica, con una parte hidrofílica y otra hidrofóbica, que le permite reducir la tensión superficial entre el aceite y el agua, estabilizando así emulsiones. Su capacidad para formar capas en la interfaz de las gotas en una emulsión la hace ideal para productos alimentarios, cosméticos y farmacéuticos, donde actúa como emulsionante y también como agente dispersante y humectante [156]. En la fabricación de bioplásticos, la lecitina de soya es atractiva porque facilita la formación de emulsiones estables en sistemas que contienen lípidos o resinas, mejorando la homogeneidad del material [57, 59]. Además, al ser biodegradable, renovable y no tóxica, se alinea con los principios de sostenibilidad y biocompatibilidad necesarios para el desarrollo de materiales plásticos ecológicos [57, 60].

6.1. Resultados

Se obtuvieron películas de 9.5 cm de diámetro a partir de una formulación que contiene como base pectina cítrica, ácido cítrico, agua y glicerol. La brea de pino se introdujo como una solución etanol-brea de pino en diferentes concentraciones (2, 5, 8 y 10% m/v) y finalmente lecitina de soya.

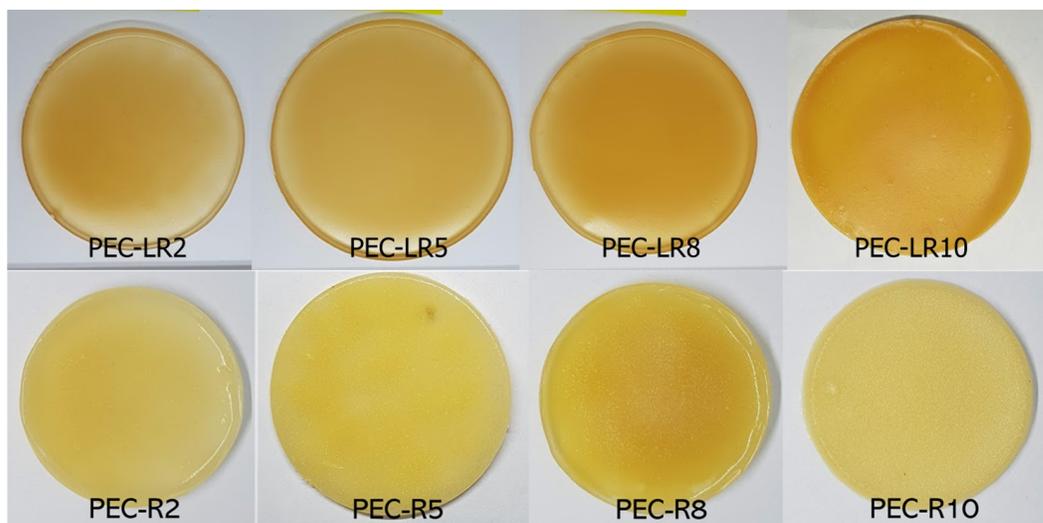


Figura 6.1: Fotografías de las películas de pectina con 2, 5, 8 y 10% m/v de brea con (panel superior) y sin (panel inferior) lecitina de soya como surfactante.

Como primer punto se realizó el análisis visual de las películas comparando películas de pectina con la misma cantidad de brea pero con y sin lecitina de soya. La figura 6.1 muestra las fotografías de las películas obtenidas usando lecitina de soya, panel superior. Para fines de comparación, en el panel inferior se muestran las fotografías de las películas con brea pero sin incluir la lecitina de soya. A partir del comparativo observamos que las películas que contienen lecitina de soya presentan una coloración ámbar la cual se volvió más intensa conforme se aumentó el contenido de brea. En comparación a las películas sin lecitina, visualmente, se logra ver una apariencia más homogénea. Esto sugiere una mejor distribución de las partículas de brea al interior de la matriz, indicativo de una mejor estabilidad de la emulsión de brea de pino.

6.1.1. Morfología superficial de las películas

Se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido con el fin de estudiar la morfología superficial de las películas. En particular, los cambios visualizados de las películas al agregar la lecitina de soya como agente tensoactivo nos indica una mejor dispersión de la brea en la solución de pectina. Esto se confirmó al observar las micrografías SEM obtenidas de las películas pectina/lecitina/brea.

Las micrografías SEM de las películas obtenidas usando la mezcla pectina/lecitina/brea se muestran en la Figura 6.2. En los cuadros (a) y (b) las películas que contienen 2 y 8 % m/v de brea y lecitina de soya, respectivamente; las cuales se comparan con (c) y (d) las películas que contienen 2 y 8 % m/v de brea sin lecitina de soya, respectivamente.

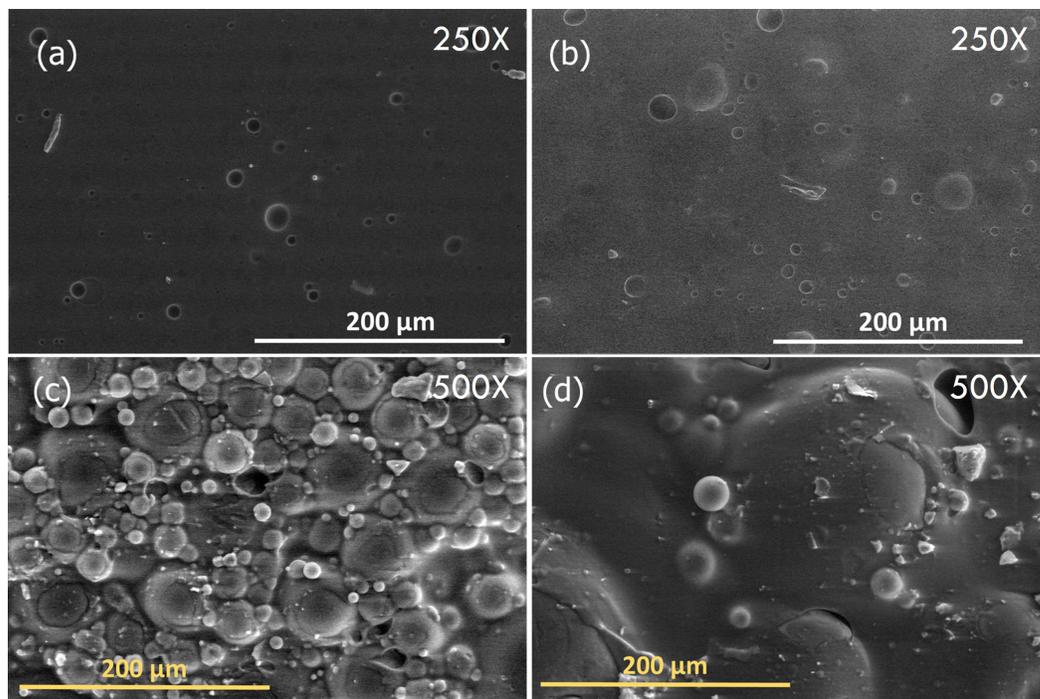


Figura 6.2: Micrografías SEM de las películas de pectina con 2 y 8 % m/v de brea (a) y (b) con lecitina de soja, y (c) y (d) sin lecitina de soja, respectivamente.

A partir de estas micrografías podemos observar un cambio muy claro entre las películas que contienen lecitina de soja y las que no contienen. Al comparar las micrografías de las películas que contienen lecitina de soja, Fig. 6.2 (a) y (b), vemos que éstas son mucho más lisas en su superficie, presentando también pequeñas gotas de brea. Mientras que, las películas que no contienen lecitina de soja, Fig. 6.2 (c) y (d), presentan una superficie formada por partículas más grandes de brea dispuestas de manera compactada. En cambio vemos que en las películas que contienen lecitina de soja, las partículas de brea son en promedio más chicas y aparecen en menor cantidad.

La Figura 6.3 muestra una comparación a las magnificaciones 250 y 500X de las películas con (a,d) 2, (b,e) 8 y 10% (c,e) de Brea con lecitina de soja. Como podemos observar, el tamaño de las partículas de brea aumenta al incrementar la concentración de brea de pino. Así mismo, vemos que el número de partículas de brea también aumenta con la concentración como era de esperarse. Este aumento del tamaño de partícula con la concentración de brea

es similar a lo que observamos en películas de pectina con brea sin lecitina de soja.

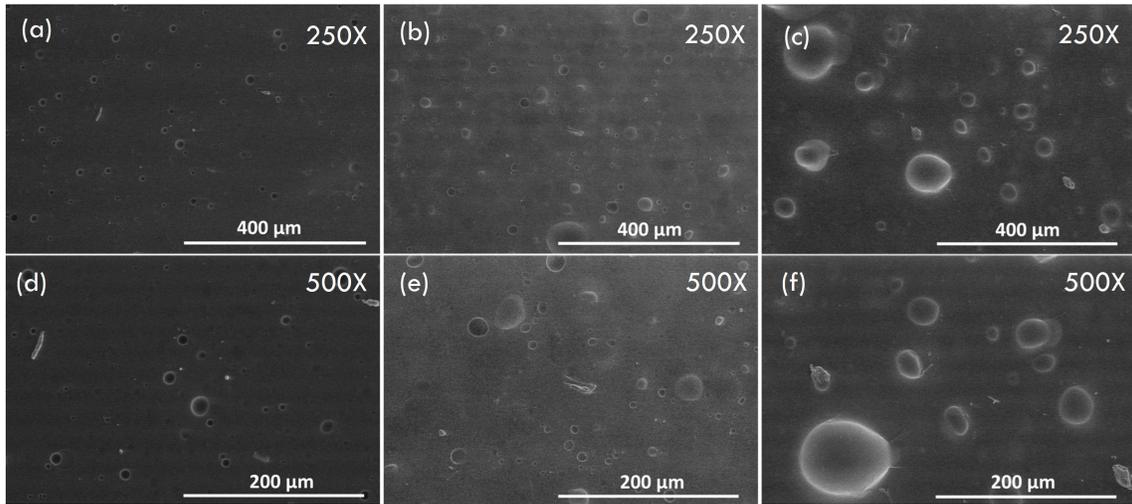


Figura 6.3: Imágenes SEM de las películas de pectina a las cuales se les agrego 2% (a,d), 8% (b,e) y 10% (c,f) de brea usando lecitina de soja como tensoactivo.

Estos resultados muestran el efecto positivo que resulta de incorporar la lecitina de soja como tensoactivo. En particular, al comparar con las películas que no la contienen, vemos que la superficie de las películas son más lisas, con un menor número de partículas de brea y estas partículas son de un tamaño notablemente más chico. Lo anterior se puede interpretar en base a los efectos del surfactante en la emulsión para evitar los procesos de inestabilidad y lograr que la emulsión permanezca estable durante un tiempo más prolongado. En nuestro caso, y a partir de las observaciones SEM de las películas pectina/Brea que no contienen lecitina, concluimos que la emulsión presenta efectos de coalescencia y floculación lo cual promueve la formación de gotas más grandes que tienden a formar agregados en la superficie de la película. Al incorporar el surfactante, éste se adsorbe en la interfaz aceite-agua (etanol-brea/mezcla pectina), reduciendo la tensión superficial, lo que estabiliza las gotas de etanol-brea y previene que se unan o coalescan fácilmente. Además, los surfactantes pueden aportar una carga eléctrica a la superficie de las gotas de aceite o crear una barrera estérica, lo cual ayuda a evitar la floculación y coalescencia al repeler las gotas entre sí. En este sentido, la acción de la lecitina de soja como surfactante favorece la formación de una emulsión más fina y duradera, lo cual en combinación con la evaporación del etanol, lleva a partículas

de brea sólida de menor tamaño y dispersas de manera más homogénea en el volumen del bioplástico.

6.1.2. Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia FTIR se ha utilizado para identificar grupos funcionales presentes en las muestras y analizar posibles cambios químicos en las películas que pudieran tener lugar al incorporar la lecitina de soya.

En la figura 6.4 se muestran los espectros de (a) las películas de pectina con diferentes concentraciones de brea de pino con lecitina de soya (PEC-LRX, con X=2,5,8 y 10 %) junto con la señal de la película de pectina (PEC film), y (b) de la película de pectina (PEC film), la película de pectina con 5 % m/v de brea de pino (PEC-R5), la película de pectina con lecitina de soya y 5 % m/v de brea de pino (PEC-LR5) y de la lecitina de soya (polvo).

El espectro de la película de pectina de referencia (PEC film), que no contiene brea de pino, ya fue analizado en el capítulo anterior. En resumen, la banda en 3278 cm^{-1} se debe a estiramientos de los grupos OH, mientras que las bandas en 2927 y 2879 cm^{-1} corresponden a los grupos CH_2 de la pectina. Las bandas en 1749 y 1647 cm^{-1} están asociadas a grupos carboxilo y la banda en 1027 cm^{-1} se atribuye a enlaces glicosídicos -C-O-C-.

Comparando los espectros de la película PEC film y las películas que contienen brea de pino y lecitina de soya (PEC LRX) podemos ver que los cambios más notables que se observan son en 2915 , 2846 , 1720 y 1203 cm^{-1} , indicados con líneas verticales punteadas.

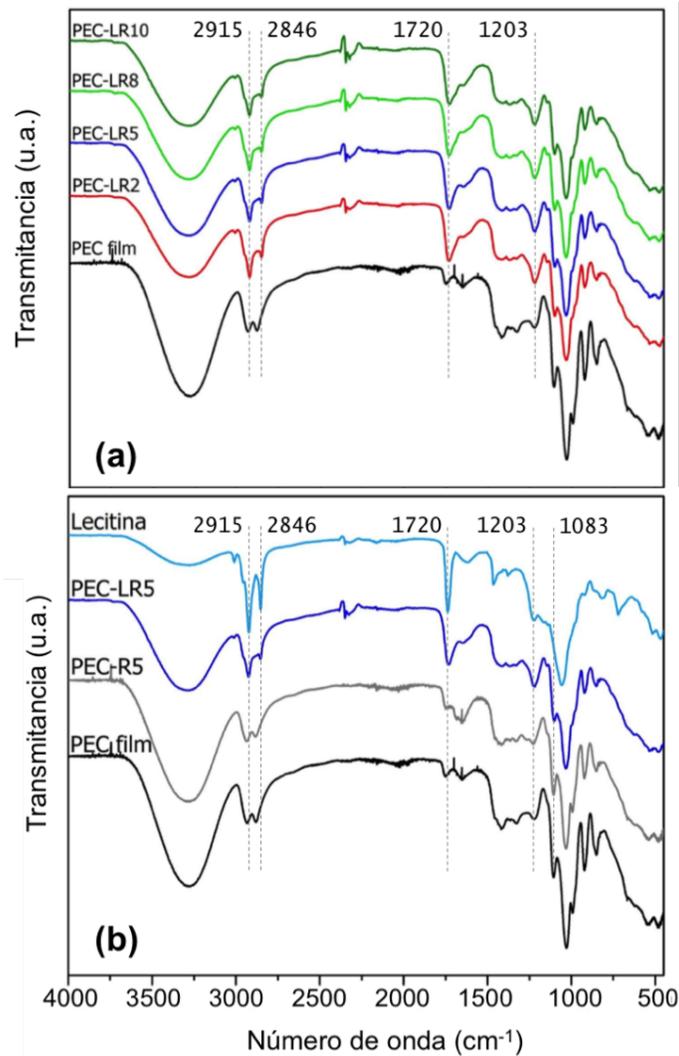


Figura 6.4: Espectros FTIR de (a) las películas de pectina con diferentes concentraciones de brea de pino con lecitina de soja (PEC-LRX, con X=2,5,8 y 10%) y de la película de pectina (PEC film), y (b) de la películas de pectina (PEC film), de pectina con 5% m/v de brea de pino (PEC-R5), de pectina con lecitina de soja y 5% m/v de brea de pino (PEC-LR5) y de la lecitina de soja (polvo).

Con el fin de entender estos cambios, la figura (b) compara los espectros FTIR de la película de pectina (PEC film), la película de pectina con 5% m/v de brea de pino (PEC-R5), la película de pectina con lecitina de soja y 5% m/v de brea de pino (PEC-LR5) y la lecitina de soja.

En particular, el FTIR de la lecitina de soja ha sido estudiada y reportada con anterioridad

[157, 158, 159]. Como se puede observar, la lecitina presenta bandas en 2915 cm^{-1} y 2846 cm^{-1} las cuales están asociadas a las vibraciones de estiramiento asimétrico del enlace CH_2 y simétrico del enlace $-\text{CH}_2$. La banda centrada en 1720 cm^{-1} corresponde a estiramientos $\text{C}=\text{O}$, mientras que la otra centrada en 1467 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de deformación CH_2/CH_3 . Finalmente, las bandas centradas en $1200\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ están relacionadas con las vibraciones de los enlaces PO_2 y P-O-C .

Al comparar los espectros de la película que tiene brea pero no contiene lecitina (PEC-R5) con la que si tiene lecitina (PEC-LR5) vemos que las diferencias se ubican en 2915 cm^{-1} , 2846 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , 1203 cm^{-1} y 1083 cm^{-1} , indicadas en la figura con líneas verticales punteadas. Como se puede notar, todos estos cambios provienen de las bandas de la lecitina. Más aún, la forma en que aparecen los cambios en la muestra con brea de pino con lecitina, parecen ser por superposición directa, lo que implica que no hay formación de enlaces entre la lecitina/brea de pino/matriz de pectina.

6.1.3. Actividad al agua

Uno de los objetivos de agregar Brea de pino a las películas de pectina fue para disminuir su sensibilidad al agua. En este sentido se realizaron las pruebas de contenido de humedad, absorción y solubilidad.

La medición del contenido de humedad en una película de bioplástico se basa en la pérdida de masa debido a la evaporación del agua cuando la muestra se somete a calentamiento. La cantidad de masa perdida se correlaciona con el agua retenida en la película, ya sea agua adsorbida en la superficie o agua que interactúa con grupos hidrofílicos en el interior del bioplástico. Esta medición es fundamental para evaluar la capacidad del material para retener o repeler agua, y permite inferir propiedades del bioplástico como la afinidad por el agua, la hidrofobicidad relativa de los componentes, y la estructura interna de la matriz polimérica.

En este estudio se ha usado el método gravimétrico, en el cual la muestra de bioplástico se pesa antes y después de ser sometida a un proceso de secado a una temperatura que permite evaporar el agua sin descomponer el material. La pérdida de masa se interpreta como el contenido de humedad y se calcula como un porcentaje de la masa inicial.

La prueba de contenido de humedad se realizó en una película de pectina (PEC film), y en películas de pectina usando lecitina como surfactante y agregando 2, 5, 8 y 10 % m/v de brea (PEC-LRX, X= 2, 5, 8, 10) y los resultados se muestran en la figura 6.5.

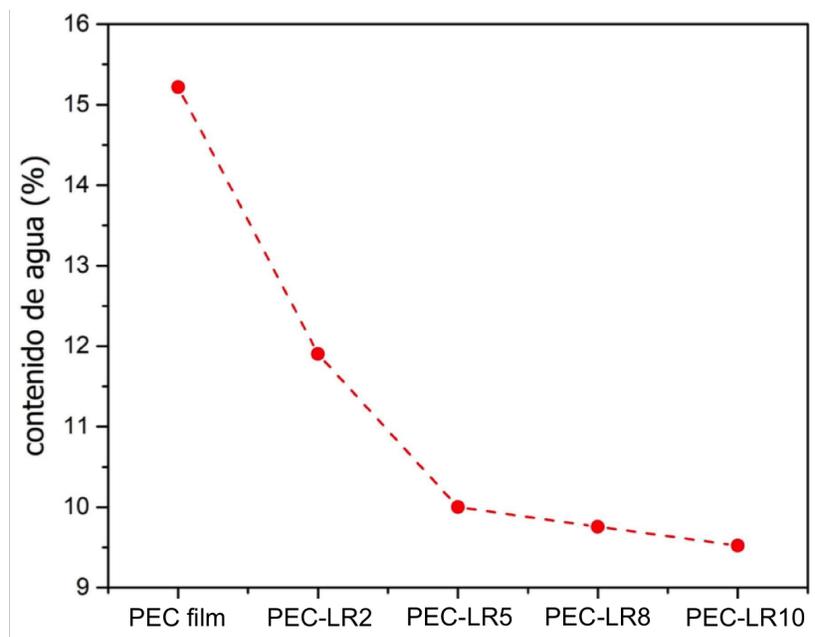


Figura 6.5: Contenido de humedad de una película de pectina (PEC film), y en películas de pectina usando lecitina como surfactante y agregando 5, 8 y 10 % de brea (PEC-LRX, X= 5, 8, 10).

La gráfica muestra el porcentaje de contenido de agua en las películas, en la cual se puede observar que conforme aumenta la concentración de Brea, disminuye el contenido de humedad, es decir, se vuelven menos sensibles a absorber la humedad del ambiente. Se encontró que la película de pectina por sí sola (PEC film) es la muestra con mayor contenido de agua (15.26 %) y ésta disminuye progresivamente cuando la concentración de brea de pino aumenta. En particular, el contenido de humedad es de 11.95, 10, 9.85 y 9.65 % para las películas

con 2, 5, 8 y 10% de brea, respectivamente. Si expresamos estos cambios con respecto a la película de pectina sin aditivos (brea y lecitina), tenemos que los cambios porcentuales en el contenido de humedad de las películas con brea y lecitina de soja, en comparación con la película de pectina sin brea, son de 21.69, 34.47, 35.45 y 36.76% de reducción en el contenido de humedad para las películas con 2, 5, 8 y 10% de brea, respectivamente.

Estos resultados indican que la incorporación de brea de pino y lecitina de soja en las películas de pectina reduce significativamente su contenido de humedad en comparación con la película sin aditivos. Esta disminución progresiva en el contenido de humedad, que alcanza hasta un 36.76% de reducción en la película que contiene 10% de brea con lecitina, sugiere una mejora en la resistencia al agua de las películas.

Este comportamiento se puede interpretar considerando que la brea de pino es hidrofóbica, lo cual disminuye la capacidad de la matriz de pectina para absorber agua y por otra parte, los efectos de la lecitina de soja que ayuda a estabilizar la mezcla entre la pectina y la brea, favoreciendo una dispersión más uniforme y mejorando la estructura del bioplástico. Esto reduce aún más las interacciones con el agua.

De manera complementaria se han realizado las pruebas de absorción de agua. Esta medición en una película de bioplástico nos da información sobre la capacidad del material para absorber y retener agua cuando se sumerge en un ambiente húmedo o acuoso. Este parámetro es esencial para evaluar la resistencia al agua de un bioplástico, especialmente si se busca que el material mantenga sus propiedades estructurales en presencia de agua.

La Figura 6.6 muestra los resultados de la prueba de absorción de agua para la película de pectina (PEC), y películas de pectina usando lecitina como surfactante y agregando 5, 8 y 10% m/v de brea (PEC-LRX, X= 5, 8, 10). Se puede observar que los porcentajes de absorción de agua de las películas va disminuyendo conforme se aumenta el contenido de Brea. Teniendo para la película de solo pectina un porcentaje de absorción de agua de 246.67% en comparación con 177.6, 134.53 y 98.49% obtenido para las películas con 5, 8 y 10%

de brea, respectivamente. En términos del cambio porcentual con respecto a la película de pectina sin brea/lecitina, obtenemos que las películas con 5, 8 y 10% de brea absorben 28.0, 45.46 y 60.0% menos agua que la película de pectina sin brea, respectivamente.

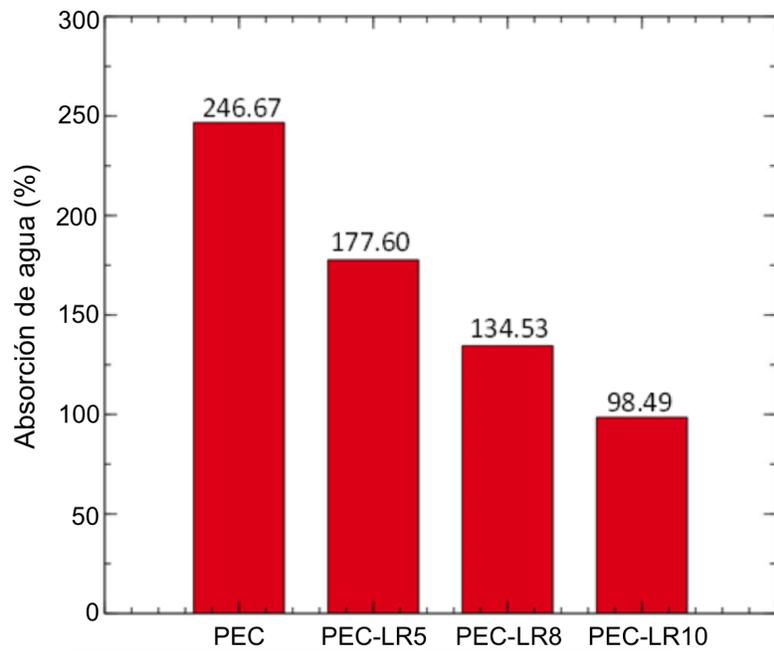


Figura 6.6: Resultados de la prueba de absorción de agua para la película de pectina (PEC), y películas de pectina usando lecitina como surfactante y agregando 5, 8 y 10% m/v de brea (PEC-LRX, X= 5, 8, 10).

La incorporación de brea de pino junto con lecitina reduce significativamente la absorción de agua en las películas de pectina, logrando una disminución del 28%, 45.46% y 60.07% para concentraciones de brea del 5%, 8% y 10%, respectivamente, en comparación con la película sin aditivos. Esto concuerda con los resultados presentados previamente sobre el contenido de humedad, donde también vimos que disminuye gradualmente al incrementar la concentración de brea en las películas. Estos resultados sugieren que la adición de brea con lecitina de soya mejoran la resistencia al agua, posiblemente al formar una barrera hidrofóbica dentro de la matriz polimérica, que limita la penetración de humedad. Mientras que la lecitina de soya, al actuar como surfactante, ayuda a dispersar la brea de forma más uniforme, creando una estructura que reduce la exposición de los grupos hidrofílicos de la pectina. En conjunto, esta formulación proporciona un material bioplástico con mayor resistencia en

condiciones húmedas.

6.1.4. Pruebas de solubilidad en agua

Para las pruebas de solubilidad de las películas en agua, las muestras fueron cortadas para entrar en celdas (o cubetas) cuadradas de plástico. Se usó una celda por muestra, las cuales contenían agua desionizada. Las muestras se sujetaron de una base común para asegurar que todas fueran introducidas al mismo tiempo en las celdas con agua. Las pruebas se realizaron con la película de pectina sin brea, PEC film, y para las películas con brea en diferentes concentraciones (PEC-LRX, con X=2, 5, 8 y 10 %). la Figura 6.7 muestra fotos de la prueba de disolución en agua a tiempos $t= 0, 5, 20$ y 35 min.

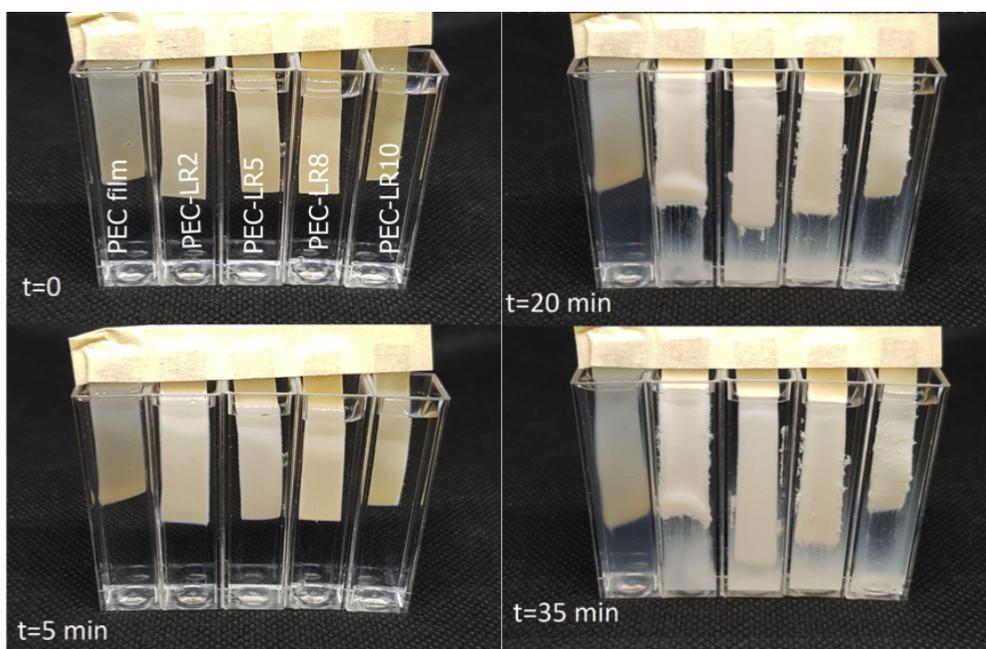


Figura 6.7: Fotografías de la prueba de disolución en agua a tiempos de $t= 0, 5, 20$ y 35 min en la película de pectina sin brea (PEC film) y para las películas con brea en diferentes concentraciones (PEC-LRX, con X=2, 5, 8 y 10 %).

Finalmente se realizó una prueba de solubilidad de las películas, en la que se observó que la película de pectina fue la primera en perder estabilidad a los 35 min de la prueba,

seguida de las películas con 5% y 8% de Brea a los 35 y 38 min. Las películas con 2% y 10% de brea aguantaron los 40 min que duro la prueba, en el caso de las películas con 2% esto se debió a que parte de la película quedo pegada a una de las paredes del recipiente lo cual redujo su contacto con el agua.

Esta prueba mostró que la película de pectina fue la primera en disolverse en agua después de 35 min, seguida de las películas con 5,8% de brea a los 35 y 38 min, respectivamente. Por su parte, las películas con 2% y 10% de brea aguantaron los 40 min que duro la prueba, en el caso de las películas con 2% esto se debió a que parte de la película quedo pegada a una de las paredes del recipiente lo cual redujo su contacto con el agua. El haber agregado lecitina de soya a las películas hizo que en esta ocasión las películas primero se estiraran poco a poco hasta finalmente romperse debido a la gravedad. El tiempo resultante en la disolución de las películas puede ser atribuido a un retraso impuesto por las gotas hidrofóbicas de la Brea en combinación con la lecitina de soya que ayudó a obtener una mejor distribución de partículas de brea en el seno del material y contribuyen a hacer más lento el proceso de disolución.

6.2. Discusión

En este capítulo se presentaron los resultados del estudio sobre los efectos de la lecitina de soya como surfactante en las propiedades de resistencia al agua de películas de pectina con brea de pino.

En análisis visual y por microscopia electronica de las muestras, mostraron cambios notables. En particular, las muestras con lecitina de soya poseen superficies más lisas, con partículas de brea más chicas y presentes en menor cantidad con respecto a las películas con brea pero sin lecitina de soya. Esto sugirió que el surfactante produjo dos efectos, la reducción del tamaño de partículas, como resultado de limitar la coalescencia entre gotas y por lo

tanto aportando más estabilidad a éstas. Mientras que por otra parte, limitó la floculación de gotas y por lo tanto la aparición de agregados grandes de partículas en la superficie. Por lo que las principales ventajas del uso de la lecitina de soya como surfactante es el de favorecer la presencia de partículas más chicas y una distribución más homogénea de las partículas en la matriz de bioplástico.

Estas propiedades a su vez, jugaron un papel importante en las propiedades de actividad al agua de las películas. En particular, las pruebas de contenido de humedad y las de absorción de agua, mostraron que las películas de brea son menos susceptibles al agua y esta respuesta se hace más evidente al aumentar la concentración de brea de pino en las películas. Lo cual resulta de la hidrofobicidad de la brea de pino combinado con una buena distribución de partículas en el volumen del bioplástico que sigue del uso de la lecitina de soya como surfactante.

En contraste a los resultados obtenidos para las películas de pectina con brea sin lecitina de soya, discutidos en el capítulo anterior, hay diferencias en las propiedades del sistema a partir de la adición de la lecitina de soya que son relevantes para el control de las propiedades a la resistencia al agua. A partir de los cambios observados en las muestras con y sin lecitina de soya, se concluye que éstas en las películas sin lecitina de soya reflejan en buena medida el comportamiento inestable de la emulsión, la cual, hasta donde le fue posible, buscó separarse en dos fases: mezcla del bioplástico y la brea de pino. La adición del surfactante resultó en un efecto positivo en la estabilidad y homogeneidad de la emulsión durante el tiempo necesario para que el etanol fuera evaporado y la brea solidificara y que la matriz estuviera en un punto avanzado de su polimerización para limitar el movimiento de las partículas de brea.

6.3. Conclusión

El estudio presentado en este capítulo tuvo como objetivo estudiar el efecto de la incorporación de un surfactante, la lecitina de soya, para lograr una emulsión más estable entre la fase hidrofóbica formada por gotas de la mezcla brea-etanol y la fase acuosa, en este caso la mezcla formadora del bioplástico de pectina. Esto con el objetivo de evitar que los procesos de inestabilidad característicos de las emulsiones, resultan en películas con brea de pino no homogéneas y parcialmente aglomeradas en la superficie.

Los resultados obtenidos al incorporar la lecitina de soya mostraron películas de mejora calidad, en especial, el tamaño de las partículas de brea fue menor, sugiriendo que el surfactante limitó los procesos de coalescencia que llevan a la formación de partículas más grandes. Por otra parte, no se observó la agregación y acumulación de las partículas en la superficie, indicativo de que el surfactante redujo los procesos de floculación que llevan a la acumulación de partículas en la superficie, resultando en una distribución más homogénea de las partículas de brea al interior de la matriz bioplástica.

La incorporación de la brea de pino en el bioplástico es una estrategia para mejorar su resistencia al agua. En este sentido, los resultados mostraron que dicho efecto se logra. En particular, las pruebas de contenido de humedad y absorción de agua mostraron una clara reducción la cual se incrementa con la concentración de brea, indicativo de que la fase hidrofóbica lleva a una reducción de la permeabilidad efectiva al agua.

Finalmente, la formulación estudiada basada en pectina, glicerol, ácido cítrico, brea de pino y lecitina de soya cumple con la característica de ser biodegradable y renovable, además de que se alinea con los principios de sostenibilidad y biocompatibilidad necesarios para el desarrollo de materiales plásticos ecológicos.

Capítulo 7

Conclusiones

Esta tesis presenta el desarrollo y la caracterización de diversos prototipos de bioplásticos diseñados para aplicaciones específicas, como alternativas sostenibles y ambientalmente amigables a los materiales plásticos derivados del petróleo. El trabajo se centra en evaluar cómo diferentes componentes y estrategias de formulación afectan las propiedades finales de bioplásticos basados en polímeros naturales y aditivos de origen renovable y abundante, logrando mejoras en propiedades críticas como la resistencia al agua y la estabilidad de la matriz bioplástica.

En el primer capítulo de resultados, se describe la fabricación por extrusión de un popote biodegradable utilizando una base de fécula de maíz, agua y glicerol, reforzada con fécula de arroz o celulosa. Al incorporar ácido esteárico como aditivo hidrofóbico, se observó una notable mejora en la resistencia al agua del popote, lo cual es un requisito fundamental para extender su vida útil durante el uso. Este desarrollo demuestra que los aditivos hidrofóbicos, junto con el refuerzo estructural mediante partículas de biopolímeros o celulosa, pueden mejorar significativamente el desempeño de materiales biodegradables en aplicaciones prácticas.

En el segundo capítulo, se investigó el uso de brea de pino como agente hidrofóbico en películas de pectina, ácido acético y glicerol. La brea de pino, introducida en la forma de una mezcla líquida con etanol, formó una emulsión poco estable, aunque suficiente para incrementar la resistencia al agua en las películas. Este resultado es prometedor, ya que la brea de pino, un material natural y renovable, demuestra potencial para mejorar la durabilidad de bioplásticos en ambientes húmedos, aunque presenta desafíos en la estabilidad de su dispersión en matrices poliméricas sin el uso de surfactantes.

En el tercer capítulo, se introdujo lecitina de soya como surfactante en la formulación de películas de pectina y brea de pino para mejorar la estabilidad de la emulsión. La lecitina de soya facilitó una distribución más homogénea de la brea de pino en la matriz polimérica, generando partículas de tamaño más reducido y mejorando la resistencia al agua de las películas. Estos resultados subrayan la importancia de los surfactantes naturales en la formulación de bioplásticos, ya que permiten una mejor integración de aditivos hidrofóbicos en matrices hidrofílicas, lo cual amplía las posibilidades de desarrollo de materiales funcionales y duraderos.

A partir de los tres estudios realizados también se puede extraer una idea general de los mecanismos y características generales que comparten. El primero es que al introducir la fase hidrofóbica, ya sea ácido esteárico o brea de pino, éstas se incorporan sin introducir cambios químicos o estructurales en la matriz bioplástica. Es nuestro caso, esto se pudo concluir a partir de los análisis por difracción de rayos X y la espectroscopia FTIR. En segundo lugar, es que la incorporación de la fase hidrofóbica requiere ser analizada desde el punto de vista de la ciencia de emulsiones, ya que el proceso de polimerización es un proceso dinámico y fuera de equilibrio. Por lo que las propiedades finales del bioplástico, en particular como queda incorporada la fase hidrofóbica resulta de la evolución de la emulsión durante el tiempo de polimerización. Por último, la incorporación de la fase hidrofóbica es una estrategia eficaz para mejorar la resistencia al agua de los bioplásticos. Su presencia en la matriz bioplástica reduce la permeabilidad de la película al agua y, en consecuencia, la tasa de disolución. Esto debido a que la fase hidrofóbica actúa como obstáculo al paso del

agua, una dispersión uniforme de la fase hidrofóbica en la matriz aumenta el recorrido que el agua debe seguir para penetrar y disolver el bioplástico, lo cual modifica la difusividad del agua a través de la matriz.

En conclusión, esta tesis ha demostrado que el uso de biopolímeros naturales (fécula de maíz, pectina), aditivos renovables (glicerol, ácido esteárico, brea de pino), y surfactantes biodegradables (lecitina de soya) permite desarrollar bioplásticos con propiedades mejoradas de resistencia al agua. Estos avances representan un paso hacia el diseño de materiales sostenibles y funcionales que podrían sustituir plásticos convencionales en aplicaciones de un solo uso, promoviendo el aprovechamiento de recursos renovables y disminuyendo la dependencia de plásticos derivados del petróleo. Los resultados de este estudio proporcionan una base sólida para la fabricación de bioplásticos avanzados, apoyando una transición hacia una economía circular, y alineándose con los objetivos de sostenibilidad en la reducción del impacto ambiental y la conservación de los recursos naturales.

7.1. Perspectivas

El presente trabajo ha sentado las bases para el desarrollo de bioplásticos mediante el uso de biopolímeros naturales y aditivos renovables, con resultados prometedores en términos de propiedades funcionales y sostenibilidad. Sin embargo, aún existen diversas oportunidades para expandir y profundizar en el conocimiento obtenido, a fin de profundizar en función de los desafíos y limitaciones identificados en cada una de las formulaciones que se han estudiado. A continuación, se exponen algunas perspectivas de futuro que emanan de esta investigación:

La primera sería continuar trabajando en la optimización de las formulaciones y los procesos empleados. Una de las principales oportunidades de mejora es la optimización de los procesos de mezcla y dispersión de los componentes, especialmente para la integración de

agentes hidrofóbicos como la brea de pino en matrices poliméricas. La estabilidad de las emulsiones puede ser mejorada mediante ajustes en la proporción de surfactantes y en las condiciones de procesamiento, lo que podría llevar a una mayor consistencia en las propiedades mecánicas y de resistencia al agua de las películas. Por otra parte, hay muchas perspectivas en relación a la exploración de otros aditivos y rellenos naturales. Si bien los resultados han sido positivos con el uso de ácido esteárico, brea de pino y lecitina de soya, existen otros aditivos y rellenos naturales que podrían estudiarse para mejorar las propiedades de los bioplásticos, como ceras vegetales, aceites esenciales, nanopartículas de origen mineral, o fibras de otros residuos agrícolas. La inclusión de tales componentes podría optimizar la resistencia térmica, mecánica y a la humedad, además de potenciar la biodegradabilidad. En relación a la biodegradabilidad, en el presente trabajo no se ha estudiado esta propiedad, simplemente inferimos que los materiales fabricados son biodegradables al ser solubles en agua. En este sentido, una perspectiva es el estudio y mejoras de la biodegradabilidad y su control. El desarrollo de materiales con propiedades de biodegradabilidad ajustables podría ser de interés para aplicaciones específicas donde se requiere que el material persista en condiciones secas, pero se degrade en contacto con humedad o suelo. Estudiar las interacciones de estos bioplásticos en distintos ambientes naturales (suelo, agua salina, compost) podría facilitar la creación de materiales que se degraden de forma controlada y predecible. Otra perspectiva interesante es la fabricación de bioplásticos que incorporen residuos agrícolas y biomasa local. La inclusión de biomasa de bajo costo y residuos agrícolas poseen potencial tanto para mejorar las propiedades de los bioplásticos como para promover la economía circular. Investigar la compatibilidad de estas biomásas con diferentes matrices poliméricas y sus efectos en las propiedades finales podría abrir nuevas posibilidades para aprovechar estos residuos y reducir la dependencia de materias primas convencionales.

Bibliografía

- [1] J. M. Millican and S. Agarwal, “Plastic pollution: a material problem?,” *Macromolecules*, vol. 54, no. 10, pp. 4455–4469, 2021.
- [2] L. Dennis, “A brief history of the use of plastics,” *Cambridge Prisms: Plastics*, pp. 1–13, 2024.
- [3] C. M. Richard, E. Dejoie, C. Wiegand, G. Gouesbet, H. Colinet, P. Balzani, D. Siauxsat, and D. Renault, “Plastic pollution in terrestrial ecosystems: current knowledge on impacts of micro and nano fragments on invertebrates,” *Journal of Hazardous Materials*, p. 135299, 2024.
- [4] M. S. Islam, Z. Lee, A. Shaleh, and H. S. Soo, “The united nations environment assembly resolution to end plastic pollution: Challenges to effective policy interventions,” *Environment, Development and Sustainability*, vol. 26, no. 5, pp. 10927–10944, 2024.
- [5] C. P. Ward, C. M. Reddy, B. Edwards, and S. T. Perri, “To curb plastic pollution, industry and academia must unite,” *Nature*, vol. 625, no. 7996, pp. 658–662, 2024.
- [6] G. Kwon, D.-W. Cho, J. Park, A. Bhatnagar, and H. Song, “A review of plastic pollution and their treatment technology: A circular economy platform by thermochemical pathway,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 464, p. 142771, 2023.
- [7] S. Ahmed, “Three ways to solve the plastics pollution crisis,” *Nature*, vol. 616, no. 7956, pp. 234–237, 2023.

- [8] R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, “Production, use, and fate of all plastics ever made,” *Science advances*, vol. 3, no. 7, p. e1700782, 2017.
- [9] W. W. Lau, Y. Shiran, R. M. Bailey, E. Cook, M. R. Stuchtey, J. Koskella, C. A. Velis, L. Godfrey, J. Boucher, M. B. Murphy, *et al.*, “Evaluating scenarios toward zero plastic pollution,” *Science*, vol. 369, no. 6510, pp. 1455–1461, 2020.
- [10] W. Leal Filho, U. Saari, M. Fedoruk, A. Iital, H. Moora, M. Klöga, and V. Voronova, “An overview of the problems posed by plastic products and the role of extended producer responsibility in europe,” *Journal of cleaner production*, vol. 214, pp. 550–558, 2019.
- [11] A. Chamas, H. Moon, J. Zheng, Y. Qiu, T. Tabassum, J. H. Jang, M. Abu-Omar, S. L. Scott, and S. Suh, “Degradation rates of plastics in the environment,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 8, no. 9, pp. 3494–3511, 2020.
- [12] X. Lim *et al.*, “Microplastics are everywhere—but are they harmful,” *Nature*, vol. 593, no. 7857, pp. 22–25, 2021.
- [13] N. Zaini, N. Kasmuri, A. Mojiri, T. Kindaichi, and S. E. Nayono, “Plastic pollution and degradation pathways: A review on the treatment technologies,” *Heliyon*, 2024.
- [14] Y. Sarkingobir, M. Dikko, S. Aliyu, U. Tambari, A. Adamu, I. A. Salau, and M. A. Gada, “The dangers of plastics to public health: A review,” *NIPES-Journal of Science and Technology Research*, vol. 2, no. 2, 2020.
- [15] A. O. C. Iroegbu, S. S. Ray, V. Mbarane, J. C. Bordado, and J. P. Sardinha, “Plastic pollution: a perspective on matters arising: challenges and opportunities,” *ACS omega*, vol. 6, no. 30, pp. 19343–19355, 2021.
- [16] R. Sharma and H. Kaushik, “Micro-plastics: An invisible danger to human health,” *Cgc International Journal Of Contemporary Technology And Research*, vol. 3, no. 2, pp. 182–186, 2021.

- [17] N. Ágnes and K. Rajmund, “The environmental impact of plastic waste incineration,” *AARMS—Academic and Applied Research in Military and Public Management Science*, vol. 15, no. 3, pp. 231–237, 2016.
- [18] R. Verma, K. Vinoda, M. Papireddy, and A. Gowda, “Toxic pollutants from plastic waste—a review,” *Procedia Environmental Sciences*, vol. 35, pp. 701–708, 2016.
- [19] M. C. Blettler and K. M. Wantzen, “Threats underestimated in freshwater plastic pollution: mini-review,” *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 230, no. 7, p. 174, 2019.
- [20] M. Sigler, “The effects of plastic pollution on aquatic wildlife: current situations and future solutions,” *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 225, pp. 1–9, 2014.
- [21] I. A. Lakhari, H. Yan, J. Zhang, G. Wang, S. Deng, R. Bao, C. Zhang, T. N. Syed, B. Wang, R. Zhou, *et al.*, “Plastic pollution in agriculture as a threat to food security, the ecosystem, and the environment: an overview,” *Agronomy*, vol. 14, no. 3, p. 548, 2024.
- [22] P. Li, X. Wang, M. Su, X. Zou, L. Duan, and H. Zhang, “Characteristics of plastic pollution in the environment: a review,” *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, vol. 107, pp. 577–584, 2021.
- [23] O. A. Alabi, K. I. Ologbonjaye, O. Awosolu, and O. E. Alalade, “Public and environmental health effects of plastic wastes disposal: a review,” *J Toxicol Risk Assess*, vol. 5, no. 021, pp. 1–13, 2019.
- [24] R. Proshad, T. Kormoker, M. S. Islam, M. A. Haque, M. M. Rahman, and M. M. R. Mithu, “Toxic effects of plastic on human health and environment: A consequences of health risk assessment in bangladesh,” *International Journal of Health*, vol. 6, no. 1, pp. 1–5, 2018.
- [25] Y. Arora, S. Sharma, and V. Sharma, “Microalgae in bioplastic production: a comprehensive review,” *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 48, no. 6, pp. 7225–7241, 2023.

- [26] J. Wang and W. Azam, "Natural resource scarcity, fossil fuel energy consumption, and total greenhouse gas emissions in top emitting countries," *Geoscience Frontiers*, vol. 15, no. 2, p. 101757, 2024.
- [27] D. o. E. United Nations and S. A. S. Development, "Transforming our world: the 2030 agenda for sustainable development," 2015.
- [28] A. Jayakumar, S. Radoor, S. Siengchin, G. H. Shin, and J. T. Kim, "Recent progress of bioplastics in their properties, standards, certifications and regulations: A review," *Science of The Total Environment*, vol. 878, p. 163156, 2023.
- [29] K. Nehra, P. Jamdagni, and P. Lathwal, "Bioplastics: A sustainable approach toward healthier environment," *Plant biotechnology: Recent advancements and developments*, pp. 297–314, 2017.
- [30] R. Altman, "The myth of historical bio-based plastics," *Science*, vol. 373, no. 6550, pp. 47–49, 2021.
- [31] O. Olatunji, "A history of plastics," *Re-envisioning Plastics Role in the Global Society: Perspectives on Food, Urbanization, and Environment*, pp. 11–26, 2024.
- [32] P. Pandit, G. T. Nadathur, S. Maiti, and B. Regubalan, "Functionality and properties of bio-based materials," *Bio-based materials for food packaging: Green and sustainable advanced packaging materials*, pp. 81–103, 2018.
- [33] I. P. Butler, R. A. Banta, A. A. Tyuftin, J. Holmes, S. Pathania, and J. Kerry, "Pectin as a biopolymer source for packaging films using a circular economy approach: Origins, extraction, structure and films properties," *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 40, p. 101224, 2023.
- [34] S. Roy, R. Priyadarshi, Ł. Łopusiewicz, D. Biswas, V. Chandel, and J.-W. Rhim, "Recent progress in pectin extraction, characterization, and pectin-based films for active food packaging applications: A review," *International journal of biological macromolecules*, vol. 239, p. 124248, 2023.

- [35] B. Van Rooyen, M. De Wit, and J. Van Niekerk, "Pectin and alginate functional biopolymers: Factors influencing structural composition, functional characteristics and biofilm development," *Coatings*, vol. 14, no. 8, p. 987, 2024.
- [36] P. J. P. Espitia, W.-X. Du, R. de Jesús Avena-Bustillos, N. d. F. F. Soares, and T. H. McHugh, "Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties-a review," *Food hydrocolloids*, vol. 35, pp. 287–296, 2014.
- [37] M. H. Shafie, R. Yusof, D. Samsudin, and C.-Y. Gan, "Averrhoa bilimbi pectin-based edible films: Effects of the linearity and branching of the pectin on the physicochemical, mechanical, and barrier properties of the films," *International journal of biological macromolecules*, vol. 163, pp. 1276–1282, 2020.
- [38] A. Surendren, A. K. Mohanty, Q. Liu, and M. Misra, "A review of biodegradable thermoplastic starches, their blends and composites: Recent developments and opportunities for single-use plastic packaging alternatives," *Green Chemistry*, vol. 24, no. 22, pp. 8606–8636, 2022.
- [39] M. Marichelvam, M. Jawaid, and M. Asim, "Corn and rice starch-based bio-plastics as alternative packaging materials," *Fibers*, vol. 7, no. 4, p. 32, 2019.
- [40] F. Zia, K. M. Zia, M. Zuber, S. Kamal, and N. Aslam, "Starch based polyurethanes: A critical review updating recent literature," *Carbohydrate polymers*, vol. 134, pp. 784–798, 2015.
- [41] N. W. Cheetham and L. Tao, "Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an x-ray powder diffraction study," *Carbohydrate polymers*, vol. 36, no. 4, pp. 277–284, 1998.
- [42] C. Pozo, S. Rodríguez-Llamazares, R. Bouza, L. Barral, J. Castaño, N. Müller, and I. Restrepo, "Study of the structural order of native starch granules using combined ftir and xrd analysis," *Journal of Polymer Research*, vol. 25, pp. 1–8, 2018.
- [43] M. E. Rodriguez-Garcia, M. A. Hernandez-Landaverde, J. M. Delgado, C. F. Ramirez-Gutierrez, M. Ramirez-Cardona, B. M. Millan-Malo, and S. M. Londoño-Restrepo,

“Crystalline structures of the main components of starch,” *Current Opinion in Food Science*, vol. 37, pp. 107–111, 2021.

- [44] S. Agarwal, “Major factors affecting the characteristics of starch based biopolymer films,” *European Polymer Journal*, vol. 160, p. 110788, 2021.
- [45] S. Tabasum, M. Younas, M. A. Zaeem, I. Majeed, M. Majeed, A. Noreen, M. N. Iqbal, and K. M. Zia, “A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling,” *International journal of biological macromolecules*, vol. 122, pp. 969–996, 2019.
- [46] S. X. Tan, A. Andriyana, H. C. Ong, S. Lim, Y. L. Pang, and G. C. Ngoh, “A comprehensive review on the emerging roles of nanofillers and plasticizers towards sustainable starch-based bioplastic fabrication,” *Polymers*, vol. 14, no. 4, p. 664, 2022.
- [47] M. G. A. Vieira, M. A. Da Silva, L. O. Dos Santos, and M. M. Beppu, “Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review,” *European polymer journal*, vol. 47, no. 3, pp. 254–263, 2011.
- [48] S. P. Cabello, E. A. Takara, J. Marchese, and N. A. Ochoa, “Influence of plasticizers in pectin films: Microstructural changes,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 162, pp. 491–497, 2015.
- [49] C. Wolf, H. Angellier-Coussy, N. Gontard, F. Doghieri, and V. Guillard, “How the shape of fillers affects the barrier properties of polymer/non-porous particles nanocomposites: A review,” *Journal of Membrane Science*, vol. 556, pp. 393–418, 2018.
- [50] S. A. Siddiqui, X. Yang, R. K. Deshmukh, K. K. Gaikwad, N. A. Bahmid, and R. Castro-Muñoz, “Recent advances in reinforced bioplastics for food packaging—a critical review,” *International Journal of Biological Macromolecules*, p. 130399, 2024.
- [51] V. Karma, A. D. Gupta, D. K. Yadav, A. A. Singh, M. Verma, and H. Singh, “Recent developments in starch modification by organic acids: a review,” *Starch-Stärke*, vol. 74, no. 9-10, p. 2200025, 2022.

- [52] S. P. Bangar, W. S. Whiteside, A. Chowdhury, R. Ilyas, and A. K. Siroha, “Recent advancements in functionality, properties, and applications of starch modification with stearic acid: A review,” *International Journal of Biological Macromolecules*, p. 135782, 2024.
- [53] V. C. R. Schmidt, L. M. Porto, J. B. Laurindo, and F. C. Menegalli, “Water vapor barrier and mechanical properties of starch films containing stearic acid,” *Industrial Crops and Products*, vol. 41, pp. 227–234, 2013.
- [54] M. La Gennusa, P. Llorach-Massana, J. I. Montero, F. J. Peña, J. Rieradevall, P. Ferrante, G. Scaccianoce, and G. Sorrentino, “Composite building materials: Thermal and mechanical performances of samples realized with hay and natural resins,” *Sustainability*, vol. 9, no. 3, p. 373, 2017.
- [55] C. Pavon, M. Aldas, J. López-Martínez, J. Hernández-Fernández, and M. P. Arrieta, “Films based on thermoplastic starch blended with pine resin derivatives for food packaging,” *Foods*, vol. 10, no. 6, p. 1171, 2021.
- [56] Z. Ke, J. Yu, L. Liao, and X. Rao, “Application progress of rosin in food packaging: A review,” *International Journal of Biological Macromolecules*, p. 135900, 2024.
- [57] N. Tamang, P. Shrestha, B. Khadka, M. H. Mondal, B. Saha, and A. Bhattarai, “A review of biopolymers’ utility as emulsion stabilizers,” *Polymers*, vol. 14, no. 1, p. 127, 2021.
- [58] W. van Nieuwenhuyzen and M. C. Tomás, “Update on vegetable lecithin and phospholipid technologies,” *European journal of lipid science and technology*, vol. 110, no. 5, pp. 472–486, 2008.
- [59] A. A. Shamsuri and S. N. A. Md. Jamil, “Functional properties of biopolymer-based films modified with surfactants: A brief review,” *Processes*, vol. 8, no. 9, p. 1039, 2020.

- [60] T. Mukaila, A. Adeniyi, I. Bello, N. C. Sarker, E. Monono, and A. Hammed, "Synthesis and characterization of polylactic acid-lecithin-starch bioplastic film," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 141, no. 19, p. e55345, 2024.
- [61] L. Desidery and M. Lanotte, "Polymers and plastics: Types, properties, and manufacturing," in *Plastic waste for sustainable asphalt roads*, pp. 3–28, Elsevier, 2022.
- [62] H. T. H. Nguyen, P. Qi, M. Rostagno, A. Feteha, and S. A. Miller, "The quest for high glass transition temperature bioplastics," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 20, pp. 9298–9331, 2018.
- [63] L. Rajeshkumar, M. Ramesh, V. Bhuvaneshwari, D. Balaji, and C. Deepa, "Synthesis and thermomechanical properties of bioplastics and biocomposites: A systematic review," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 11, no. 15, pp. 3307–3337, 2023.
- [64] L. S. Devi, A. K. Jaiswal, and S. Jaiswal, "Lipid incorporated biopolymer based edible films and coatings in food packaging: A review," *Current Research in Food Science*, p. 100720, 2024.
- [65] A. S. Abu Ubaidah, N. I. Mohamad Puad, F. Hamzah, A. S. Azmi, and Y. Ahmad Nor, "Synthesis of bioplastics and the effects of additives on the mechanical, thermal and biodegradable properties," *Polymers from Renewable Resources*, vol. 15, no. 4, pp. 430–490, 2024.
- [66] Y. A. Shah, S. Bhatia, A. Al-Harrasi, M. Afzaal, F. Saeed, M. K. Anwer, M. R. Khan, M. Jawad, N. Akram, and Z. Faisal, "Mechanical properties of protein-based food packaging materials," *Polymers*, vol. 15, no. 7, p. 1724, 2023.
- [67] Z. Qazanfarzadeh and V. Kumaravel, "Hydrophobisation approaches of protein-based bioplastics," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 138, pp. 27–43, 2023.
- [68] L. Atarés and A. Chiralt, "Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging," *Trends in food science & technology*, vol. 48, pp. 51–62, 2016.

- [69] B. M. Trinh, B. P. Chang, and T. H. Mekonnen, “The barrier properties of sustainable multiphase and multicomponent packaging materials: A review,” *Progress in Materials Science*, vol. 133, p. 101071, 2023.
- [70] A. P. Thomas, V. P. Kasa, B. K. Dubey, R. Sen, and A. K. Sarmah, “Synthesis and commercialization of bioplastics: Organic waste as a sustainable feedstock,” *Science of the Total Environment*, p. 167243, 2023.
- [71] T. A. Swetha, A. Bora, V. Ananthu, K. Ponnuchamy, G. Muthusamy, and A. Arun, “A review of bioplastics as an alternative to petrochemical plastics: Its types, structure, characteristics, degradation, standards, and feedstocks,” *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 35, no. 6, p. e6482, 2024.
- [72] E. Van Roijen and S. A. Miller, “Towards the production of net-negative greenhouse gas emission bio-based plastics from 2nd and 3rd generation feedstocks,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 445, p. 141203, 2024.
- [73] J. L. Shamshina and P. Berton, “Ionic liquids as designed, multi-functional plasticizers for biodegradable polymeric materials: A mini-review,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 25, no. 3, p. 1720, 2024.
- [74] J. Yu, X. Liu, S. Xu, P. Shao, J. Li, Z. Chen, X. Wang, Y. Lin, and C. M. Renard, “Advances in green solvents for production of polysaccharide-based packaging films: Insights of ionic liquids and deep eutectic solvents,” *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 22, no. 2, pp. 1030–1057, 2023.
- [75] A. A. Shamsuri, K. Abdan, and T. Kaneko, “A concise review on the physicochemical properties of biopolymer blends prepared in ionic liquids,” *Molecules*, vol. 26, no. 1, p. 216, 2021.
- [76] O. V. Morozova, I. S. Vasil’eva, G. P. Shumakovich, E. A. Zaitseva, and A. I. Yaroplov, “Deep eutectic solvents for biotechnology applications,” *Biochemistry (Moscow)*, vol. 88, no. Suppl 1, pp. S150–S175, 2023.

- [77] A. C. Alavarse, E. C. G. Frachini, R. L. C. G. da Silva, V. H. Lima, A. Shavandi, and D. F. S. Petri, “Crosslinkers for polysaccharides and proteins: Synthesis conditions, mechanisms, and crosslinking efficiency, a review,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 202, p. 558–596, Mar 2022.
- [78] M. I. Wahba, “A comprehensive review on genipin: An efficient natural cross-linker for biopolymers,” *Polymer Bulletin*, vol. 81, no. 16, pp. 14251–14305, 2024.
- [79] S. Isaschar-Ovdat and A. Fishman, “Crosslinking of food proteins mediated by oxidative enzymes—a review,” *Trends in Food Science & Technology*, vol. 72, pp. 134–143, 2018.
- [80] I. Dudeja, R. K. Mankoo, A. Singh, and J. Kaur, “Citric acid: An ecofriendly cross-linker for the production of functional biopolymeric materials,” *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 36, p. 101307, 2023.
- [81] W. Zhang, S. Roy, E. Assadpour, X. Cong, and S. M. Jafari, “Cross-linked biopolymeric films by citric acid for food packaging and preservation,” *Advances in colloid and interface science*, vol. 314, p. 102886, 2023.
- [82] C. Chen, H. Yang, X. Yang, and Q. Ma, “Tannic acid: A crosslinker leading to versatile functional polymeric networks: A review,” *RSC advances*, vol. 12, no. 13, pp. 7689–7711, 2022.
- [83] W. Zhang, S. Roy, P. Ezati, D.-P. Yang, and J.-W. Rhim, “Tannic acid: A green cross-linker for biopolymer-based food packaging films,” *Trends in Food Science & Technology*, vol. 136, pp. 11–23, 2023.
- [84] F. Garavand, M. Rouhi, S. H. Razavi, I. Cacciotti, and R. Mohammadi, “Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 104, p. 687–707, Nov 2017.

- [85] Z. Lin, H. Cheng, K. He, D. J. McClements, Z. Jin, Z. Xu, M. Meng, X. Peng, and L. Chen, “Recent progress in the hydrophobic modification of starch-based films,” *Food Hydrocolloids*, p. 109860, 2024.
- [86] S. Galus and J. Kadzińska, “Food applications of emulsion-based edible films and coatings,” *Trends in Food Science & Technology*, vol. 45, no. 2, pp. 273–283, 2015.
- [87] A. Acevedo-Fani, R. Soliva-Fortuny, and O. Martín-Belloso, “Nanoemulsions as edible coatings,” *Current Opinion in Food Science*, vol. 15, pp. 43–49, 2017.
- [88] A. Szűts and P. Szabó-Révész, “Sucrose esters as natural surfactants in drug delivery systems—a mini-review,” *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 433, no. 1-2, pp. 1–9, 2012.
- [89] S. A. Siddiqui, X. Yang, R. K. Deshmukh, K. K. Gaikwad, N. A. Bahmid, and R. Castro-Muñoz, “Recent advances in reinforced bioplastics for food packaging – a critical review,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 263, p. 130399–130399, Feb 2024.
- [90] U. Kong, N. F. Mohammad Rawi, and G. S. Tay, “The potential applications of reinforced bioplastics in various industries: A review,” *Polymers*, vol. 15, no. 10, 2023.
- [91] J. Long, W. Zhang, M. Zhao, and C.-Q. Ruan, “The reduce of water vapor permeability of polysaccharide-based films in food packaging: A comprehensive review,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 321, p. 121267, Dec 2023.
- [92] S. A. Varghese, S. Siengchin, and J. Parameswaranpillai, “Essential oils as antimicrobial agents in biopolymer-based food packaging-a comprehensive review,” *Food Bioscience*, vol. 38, p. 100785, 2020.
- [93] S. Abang, F. Wong, R. Sarbatly, J. Sariau, R. Bains, and N. A. Besar, “Bioplastic classifications and innovations in antibacterial, antifungal, and antioxidant applications,” *Journal of Bioresources and Bioproducts*, vol. 8, Jul 2023.

- [94] S. Chen, J. Feng, and Y. Liu, "Eco-friendly antioxidants in sustainable biopolymers: A review," *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, vol. 12, p. 16126–16145, Oct 2024.
- [95] X.-L. Li, Y. Shen, F. Hu, X.-X. Zhang, K. Thakur, K. R. Rengasamy, M. R. Khan, R. Busquets, and Z.-J. Wei, "Fortification of polysaccharide-based packaging films and coatings with essential oils: A review of their preparation and use in meat preservation," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 242, p. 124767, 2023.
- [96] M. Zubair, S. Shahzad, A. Hussain, R. A. Pradhan, M. Arshad, and A. Ullah, "Current trends in the utilization of essential oils for polysaccharide- and protein-derived food packaging materials," *Polymers*, vol. 14, p. 1146, Mar 2022.
- [97] P. R. Salgado, L. Di Giorgio, Y. S. Musso, and A. N. Mauri, "Recent developments in smart food packaging focused on biobased and biodegradable polymers," *Frontiers in Sustainable Food Systems*, vol. 5, p. 630393, Apr 2021.
- [98] A. H. Gore and A. L. Prajapat, "Biopolymer nanocomposites for sustainable uv protective packaging," *Frontiers in Materials*, vol. 9, p. 855727, Apr 2022.
- [99] P. Ezati, A. Khan, R. Priyadarshi, T. Bhattacharya, S. K. Tammina, and J.-W. Rhim, "Biopolymer-based uv protection functional films for food packaging," *Food Hydrocolloids*, vol. 142, p. 108771, Sep 2023.
- [100] S. Siciliano, C. G. Lopresto, and F. Lamonaca, "From traditional packaging to smart bio-packaging for food safety: a review," *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, vol. 9, Sep 2024.
- [101] P. P. Das, R. Prathapan, and K. W. Ng, "Advances in biomaterials based food packaging systems: Current status and the way forward," *Biomaterials Advances*, vol. 164, p. 213988–213988, Aug 2024.

- [102] A. Sobhan, K. Muthukumarappan, and L. Wei, “Biosensors and biopolymer-based nanocomposites for smart food packaging: Challenges and opportunities,” *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 30, p. 100745, Dec 2021.
- [103] U. Amin, M. K. I. Khan, A. A. Maan, A. Nazir, S. Riaz, M. U. Khan, M. Sultan, P. E. Munekata, and J. M. Lorenzo, “Biodegradable active, intelligent, and smart packaging materials for food applications,” *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 33, p. 100903, Sep 2022.
- [104] A. P. D’Almeida and T. L. de Albuquerque, “Innovations in food packaging: From bio-based materials to smart packaging systems,” *Processes*, vol. 12, p. 2085, Sep 2024.
- [105] A. J. V. Singaram, S. Guruchandran, and N. D. Ganesan, “Review on functionalized pectin films for active food packaging,” *Packaging Technology and Science*, vol. 37, no. 4, pp. 237–262, 2024.
- [106] A. Marti, R. Caramanico, G. Bottega, and M. A. Pagani, “Cooking behavior of rice pasta: Effect of thermal treatments and extrusion conditions,” *LWT-Food Science and Technology*, vol. 54, no. 1, pp. 229–235, 2013.
- [107] S. de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), “Día internacional sin popote 2022.” <https://www.gob.mx/semarnat/articulos/dia-internacional-sin-popote-2022>, accesado 24-11-2024.
- [108] X. Guo, Y. Zhao, H. Zhao, Y. Lv, and L. Huo, “Multidimensional evaluation for environment impacts of plastic straws and alternatives based on life cycle assessment,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 404, p. 136716, 2023.
- [109] T. A. Aragaw, “Sustainable management of drinking plastic straws is required to reduce plastic pollution: Are we using them more during covid-19?,” *Journal of Hazardous Materials Advances*, vol. 12, p. 100328, 2023.

- [110] A. M. Neto, T. S. Gomes, M. Pertel, L. A. Vieira, and E. B. Pacheco, “An overview of plastic straw policies in the americas,” *Marine Pollution Bulletin*, vol. 172, p. 112813, 2021.
- [111] A. Reyes Jaime, A. Aguilar Ibarra, M. Anglés Hernández, and L. P. Güereca Hernández, “Legislaciones estatales para los plásticos de un sólo uso en México: ¿qué sectores están incluidos?,” *Revista internacional de contaminación ambiental*, vol. 40, 2024.
- [112] Z. Yi, S. Fu, J. Zhang, Y. Kong, and J. Shen, “All-natural, hydrophobic, strong paper straws based on biodegradable composite coatings,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 453, p. 142243, 2024.
- [113] A. Rouilly and L. Rigal, “Agro-materials: a bibliographic review,” *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, vol. 42, no. 4, pp. 441–479, 2002.
- [114] L. Averous, “Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review,” *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, vol. 44, no. 3, pp. 231–274, 2004.
- [115] Y. Zhang, C. Rempel, and Q. Liu, “Thermoplastic starch processing and characteristics—a review,” *Critical reviews in food science and nutrition*, vol. 54, no. 10, pp. 1353–1370, 2014.
- [116] L. Avérous and P. J. Halley, “Biocomposites based on plasticized starch,” *Biofuels, bioproducts and biorefining*, vol. 3, no. 3, pp. 329–343, 2009.
- [117] E. A. J. Al-Mulla, “A new biopolymer-based polycaprolactone/starch modified clay nanocomposite,” *polymer*, vol. 25, p. 28, 2014.
- [118] E. d. M. Teixeira, D. Pasquini, A. A. Curvelo, E. Corradini, M. N. Belgacem, and A. Dufresne, “Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch,” *Carbohydrate polymers*, vol. 78, no. 3, pp. 422–431, 2009.

- [119] A. Wattanakornsiri, K. Pachana, S. Kaewpirom, P. Sawangwong, and C. Migliaresi, “Green composites of thermoplastic corn starch and recycled paper cellulose fibers.,” *Songklanakarin Journal of Science & Technology*, vol. 33, no. 4, 2011.
- [120] M. Pervaiz, P. Oakley, and M. Sain, “Development of novel wax-enabled thermoplastic starch blends and their morphological, thermal and environmental properties,” *International Journal of Composite Materials*, vol. 4, no. 5, pp. 204–212, 2014.
- [121] M. Thakur, A. Sharma, V. Ahlawat, M. Bhattacharya, and S. Goswami, “Process optimization for the production of cellulose nanocrystals from rice straw derived α -cellulose,” *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 3, pp. 328–334, 2020.
- [122] K. S. Salem, N. K. Kasera, M. A. Rahman, H. Jameel, Y. Habibi, S. J. Eichhorn, A. D. French, L. Pal, and L. A. Lucia, “Comparison and assessment of methods for cellulose crystallinity determination,” *Chemical Society Reviews*, 2023.
- [123] Y. Chen, X. Zhang, B. Wang, M. Lv, Y. Zhu, and J. Gao, “Fabrication and characterization of novel shape-stabilized stearic acid composite phase change materials with tannic-acid-templated mesoporous silica nanoparticles for thermal energy storage,” *RSC advances*, vol. 7, no. 26, pp. 15625–15631, 2017.
- [124] J. Yang, K. Tang, G. Qin, Y. Chen, L. Peng, X. Wan, H. Xiao, and Q. Xia, “Hydrogen bonding energy determined by molecular dynamics simulation and correlation to properties of thermoplastic starch films,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 166, pp. 256–263, 2017.
- [125] E. Basiak, A. Lenart, and F. Debeaufort, “How glycerol and water contents affect the structural and functional properties of starch-based edible films,” *Polymers*, vol. 10, no. 4, p. 412, 2018.
- [126] J. I. Tapia, E. Alvarado-Gómez, and A. Encinas, “Non-expensive hydrophobic and magnetic melamine sponges for the removal of hydrocarbons and oils from water,” *Separation and Purification Technology*, vol. 222, pp. 221–229, 2019.

- [127] O. Oluwasina, A. Aderibigbe, S. Ikupoluyi, O. Oluwasina, and T. Ewetumo, “Physico-electrical properties of starch-based bioplastic enhanced with acid-treated cellulose and graphene oxide fillers,” *Sustainable Chemistry for the Environment*, vol. 6, p. 100093, 2024.
- [128] L. Yang and A. Paulson, “Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film,” *Food research international*, vol. 33, no. 7, pp. 571–578, 2000.
- [129] C. Mellinas, M. Ramos, A. Jiménez, and M. C. Garrigós, “Recent trends in the use of pectin from agro-waste residues as a natural-based biopolymer for food packaging applications,” *Materials*, vol. 13, no. 3, p. 673, 2020.
- [130] C. Lara-Espinoza, E. Carvajal-Millán, R. Balandrán-Quintana, Y. López-Franco, and A. Rascón-Chu, “Pectin and pectin-based composite materials: Beyond food texture,” *Molecules*, vol. 23, no. 4, p. 942, 2018.
- [131] P.-H. Chen, T.-Y. Kuo, J.-Y. Kuo, Y.-P. Tseng, D.-M. Wang, J.-Y. Lai, and H.-J. Hsieh, “Novel chitosan–pectin composite membranes with enhanced strength, hydrophilicity and controllable disintegration,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 82, no. 4, pp. 1236–1242, 2010.
- [132] Y. Dong, Y. Yan, K. Wang, J. Li, S. Zhang, C. Xia, S. Q. Shi, and L. Cai, “Improvement of water resistance, dimensional stability, and mechanical properties of poplar wood by rosin impregnation,” *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 74, pp. 177–184, 2016.
- [133] S. Kugler, P. Ossowicz, K. Malarczyk-Matusiak, and E. Wierzbicka, “Advances in rosin-based chemicals: the latest recipes, applications and future trends,” *Molecules*, vol. 24, no. 9, p. 1651, 2019.
- [134] V. Mahendra, “Rosin product review,” *Applied Mechanics and Materials*, vol. 890, pp. 77–91, 2019.

- [135] B. K. Yadav, B. Gidwani, and A. Vyas, "Rosin: Recent advances and potential applications in novel drug delivery system," *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, vol. 31, no. 2, pp. 111–126, 2016.
- [136] P. M. Satturwar, S. V. Fulzele, and A. K. Dorle, "Biodegradation and in vivo biocompatibility of rosin: a natural film-forming polymer," *Aaps Pharmscitech*, vol. 4, pp. 434–439, 2003.
- [137] P. Satturwar, S. Fulzele, J. Panyam, P. Mandaogade, D. Mundhada, B. Gogte, V. Labhasetwar, and A. Dorle, "Evaluation of new rosin derivatives for pharmaceutical coating," *International journal of pharmaceuticals*, vol. 270, no. 1-2, pp. 27–36, 2004.
- [138] D. Domene-López, M. Guillén, I. Martín-Gullón, J. C. García-Quesada, and M. G. Montalbán, "Study of the behavior of biodegradable starch/polyvinyl alcohol/rosin blends," *Carbohydrate polymers*, vol. 202, pp. 299–305, 2018.
- [139] X. Zhang, H. Ma, W. Qin, B. Guo, and P. Li, "Antimicrobial and improved performance of biodegradable thermoplastic starch by using natural rosin to replace part of glycerol," *Industrial Crops and Products*, vol. 178, p. 114613, 2022.
- [140] G. R. Mitchell, V. Mahendra, and D. Sousa, "Biopolymers based on rosin," *Current Research in Biopolymers*, vol. 2018, no. 01, 2018.
- [141] P. A. Wilbon, F. Chu, and C. Tang, "Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin," *Macromolecular rapid communications*, vol. 34, no. 1, pp. 8–37, 2013.
- [142] R. K. Mishra, M. Datt, and A. K. Banthia, "Synthesis and characterization of pectin/pvp hydrogel membranes for drug delivery system," *Aaps Pharmscitech*, vol. 9, pp. 395–403, 2008.
- [143] R. Mishra, A. Majeed, and A. Banthia, "Development and characterization of pectin/gelatin hydrogel membranes for wound dressing," *International Journal of Plastics Technology*, vol. 15, pp. 82–95, 2011.

- [144] P. Thakur, V. K. Arivarasan, G. Kumar, G. Pant, R. Kumar, S. Pandit, M. Pant, A. Singh, and P. K. Gupta, "Synthesis of pectin and eggshell biowaste-mediated nano-hydroxyapatite (nhap), their physicochemical characterizations, and use as antibacterial material," *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 196, no. 1, pp. 491–505, 2024.
- [145] K. Gupta, K. Tikoo, V. Kumar, S. Bansal, A. Kaushik, S. Singhal, *et al.*, "Synchronous role of coupled adsorption and photocatalytic oxidation on the hybrid nanomaterials of pectin and nickel ferrite leads to the excellent removal of toxic dye effluents," *New Journal of Chemistry*, vol. 44, no. 43, pp. 18879–18891, 2020.
- [146] A. Kumar and G. S. Chauhan, "Extraction and characterization of pectin from apple pomace and its evaluation as lipase (steapsin) inhibitor," *Carbohydrate Polymers*, vol. 82, no. 2, pp. 454–459, 2010.
- [147] M. M. Badr, A. Awadallah-F, A. M. Azzam, and A. Mady, "Influence of gamma irradiation on rosin properties and its antimicrobial activity," *Scientific Reports*, vol. 13, no. 1, p. 4500, 2023.
- [148] V. Bátor, M. Jabbari, D. Åkesson, P. R. Lennartsson, M. J. Taherzadeh, and A. Zamani, "Production of pectin-cellulose biofilms: a new approach for citrus waste recycling," *International Journal of Polymer Science*, vol. 2017, no. 1, p. 9732329, 2017.
- [149] J. F. Mendes, L. B. Norcino, A. Manrich, A. C. M. Pinheiro, J. E. Oliveira, and L. H. C. Mattoso, "Development, physical-chemical properties, and photodegradation of pectin film reinforced with malt bagasse fibers by continuous casting," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 137, no. 39, p. 49178, 2020.
- [150] M. V. Lorevice, C. G. Otoni, M. R. de Moura, and L. H. C. Mattoso, "Chitosan nanoparticles on the improvement of thermal, barrier, and mechanical properties of high- and low-methyl pectin films," *Food Hydrocolloids*, vol. 52, pp. 732–740, 2016.

- [151] R. Nirmala, B. Woo-il, R. Navamathavan, D. Kalpana, Y. S. Lee, and H. Y. Kim, “Influence of antimicrobial additives on the formation of rosin nanofibers via electrospinning,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 104, pp. 262–267, 2013.
- [152] L. S. Leite, S. Bilatto, R. T. Paschoalin, A. C. Soares, F. K. Moreira, O. N. Oliveira Jr, L. H. Mattoso, and J. Bras, “Eco-friendly gelatin films with rosin-grafted cellulose nanocrystals for antimicrobial packaging,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 165, pp. 2974–2983, 2020.
- [153] M. R. Sharaby, E. A. Soliman, A. B. Abdel-Rahman, A. Osman, and R. Khalil, “Novel pectin-based nanocomposite film for active food packaging applications,” *Scientific Reports*, vol. 12, no. 1, p. 20673, 2022.
- [154] T. F. Tadros, *Emulsions: Formation, stability, industrial applications*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2016.
- [155] L. Deng, “Current progress in the utilization of soy-based emulsifiers in food applications—a review,” *Foods*, vol. 10, no. 6, p. 1354, 2021.
- [156] L. Rydhag and I. Wilton, “The function of phospholipids of soybean lecithin in emulsions,” *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, vol. 58, no. 8, pp. 830–837, 1981.
- [157] X. Wang, Z. Luo, and Z. Xiao, “Preparation, characterization, and thermal stability of β -cyclodextrin/soybean lecithin inclusion complex,” *Carbohydrate polymers*, vol. 101, pp. 1027–1032, 2014.
- [158] D. Merino, R. Ollier, M. Lanfranconi, and V. Alvarez, “Preparation and characterization of soy lecithin-modified bentonites,” *Applied Clay Science*, vol. 127, pp. 17–22, 2016.
- [159] K. Nagy, G. Bíró, O. Berkesi, D. Benczédi, L. Ouali, and I. Dékány, “Intercalation of lecithins for preparation of layered nanohybrid materials and adsorption of limonene,” *Applied clay science*, vol. 72, pp. 155–162, 2013.