INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

Efectos del agua de mar en la síntesis de bioplásticos.

Tesis que presenta

Alan Amaury Zepahua Santillán.

Para obtener el grado de

Maestro en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. Armando Encinas Oropesa

San Luis Potosí, S.L.P., diciembre de 2025

Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “Efectos del agua de mar en la síntesis de bioplásticos” presentada para obtener el Grado de Maestro(a) en Nanociencias y Materiales fue elaborada por Alan Amaury Zepahua Santillán y aprobada el día de mes de año 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/Codirectores de la tesis

Dra. Daniela Joyce Trujillo Silva
Miembro del Comité Tutoral

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
Miembro del Comité Tutoral

Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Materiales Magneto Activos de 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 de SECIHTI (1321490) 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.

Dedicatorias

A mi familia, por su amor incondicional, por ser mi refugio en los momentos difíciles y por enseñarme, con su ejemplo, el valor del esfuerzo y la perseverancia.

A mis amigos, por su compañía y palabras de aliento a lo largo de este proceso. Su presencia hizo más llevadero cada reto y más significativa cada meta alcanzada.

A mi asesor, por su esfuerzo, tiempo, dedicación y su gran sentido del humor, que fueron importantes en esta etapa.

Y en especial, a mi padre, Jorge Santillán, por enseñarme, con su ejemplo, el valor del trabajo duro, el esfuerzo constante y la perseverancia. Aunque ya no estás físicamente con nosotros, tu legado me acompaña cada día. Espero haber honrado tu memoria y haberte hecho sentir orgulloso.

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento…

Al Dr. Armando Encinas Oropesa por su apoyo, atención, paciencia y asesoramiento para realizar este trabajo.

A los miembros de mi comité tutoral, la Dra. Daniela Joyce Trujillo Silva y el Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios, por su valioso seguimiento y revisión a lo largo del desarrollo de mi tesis.

Al Laboratorio de Investigación en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), por brindarme acceso a sus equipos, que fueron fundamentales en la elaboración del presente trabajo. Así mismo al personal técnico, Mta. Beatriz Adriana Rivera Escoto y al Dr. Ignacio Becerril Juárez, por su invaluable apoyo y guía en el manejo de los equipos.

Al Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios y al Laboratorio de polímeros, por su paciencia, orientación y uso de sus equipos.

Al Dr. Vicente Rodríguez González y al Laboratorio de Nuevos Materiales Nanoestructurados y Catálisis Heterogénea (LANOCAT) por facilitarme el acceso a su equipo.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis ii
Créditos institucionales iii
Acta de examen iv
Dedicatorias v
Agradecimientos vi
Resumen ix
Abstract x

1. Introducción 11
2. Justificación 14
3. Motivación 16
4. Hipótesis 17
5. Objetivo general 17
5.1. Objetivos específicos 17
6. Marco teórico 18
6.1. Problemática ambiental: consumo de agua dulce y uso de plásticos convencionales 18
6.2. Bioplásticos: definición y aplicaciones 21
6.3. Pectina cítrica 24
6.4. Glicerol como plastificante 25
6.5. Ácido cítrico 27
6.6. Uso de agua de mar 28
6.7. Cristalización de sales minerales en películas 29
7. Materiales y Métodos 31
7.1. Método de fabricación de las películas de pectina 31
8. Caracterización 33
8.1. Caracterización fisicoquímica elemental 33
8.1.1. Análisis por espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente 33
8.1.2. Microscopía electrónica de barrido 33
8.1.3. Difracción de rayos X 33
8.1.4. Análisis termogravimétrico 33

8.1.5. Pruebas mecánicas 34
8.2. Caracterización de barrera de agua 34
8.2.1. Porcentaje de humedad 34
8.2.2. Absorción de agua 34
8.2.3. Solubilidad en agua 34
8.3. Degradación y biodegradación 36
8.3.1. Degradación en agua dulce 36
8.3.2. Conductividad eléctrica 37
8.3.3. Biodegradación en agua de mar 37
8.3.4. Biodegradación en tierra 38
9. Resultados 39
9.1.1. Caracterización del agua de mar de Puerto Vallarta 39
9.1.2. Análisis ICP-OES 39
9.1.3. Salinidad y Difracción de rayos X 40
9.2. Caracterización fisicoquímica elemental 41
9.2.1. Microscopía electrónica de barrido 41
9.2.2. Difracción de rayos X 47
9.2.3. Análisis termogravimétrico 48
9.2.4. Pruebas mecánicas 50
9.3. Caracterización de barrera de agua 53
9.3.1. Porcentaje de humedad 53
9.3.2. Absorción de agua 54
9.3.3. Solubilidad en agua 56
9.4. Degradación y biodegradación 57
9.4.1. Degradación en agua dulce 57
9.4.2. Conductividad eléctrica 59
9.4.3. Biodegradación en agua de mar 59
9.4.4. Biodegradación en tierra 61
10. Discusión 63
11. Conclusiones 70
12. Perspectivas del trabajo 72
13. Bibliografía 73

Resumen

La creciente demanda de alternativas sostenibles a los plásticos derivados del petróleo ha impulsado la investigación en bioplásticos. Sin embargo, su producción aún depende en gran medida del agua dulce. En este estudio se desarrollaron películas de bioplástico a base de pectina utilizando agua de mar como alternativa sostenible, evaluando su impacto en las propiedades fisicoquímicas y en la biodegradación. Mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), se identificó la formación de cristales de halita: estructuras cúbicas en el interior y morfologías fractales en la superficie, cuya densidad aumentó proporcionalmente con la concentración de agua de mar (0 a 100%). Estas microestructuras modularon propiedades clave: las películas con 100% de agua de mar y 3.5% de glicerol mostraron mayor resistencia mecánica pero menor elongación en comparación con las diferentes mezclas de agua dulce y agua de mar, esto se atribuye al efecto de refuerzo de los cristales internos y a la rigidez superficial. Por otro lado, la adición de sal mejoró la estabilidad térmica, mientras que los cristales superficiales aceleraron la degradación en suelo respecto a las muestras control. La solubilidad en agua disminuyó debido a la presencia de cristales de halita en el interior de la matriz. Estos resultados demuestran que el uso de agua de mar no solo reduce la dependencia del agua dulce, sino que también permite ajustar las propiedades del material mediante el control de la cristalización salina, ofreciendo una nueva estrategia para el diseño de bioplásticos funcionales y sostenibles.

Palabras clave: Bioplásticos, pectina, agua de mar, propiedades mecánicas, biodegradabilidad, sostenibilidad.

Abstract

The growing demand for sustainable alternatives to petroleum-based plastics has driven research on bioplastics. However, their production still relies heavily on freshwater. In this study, pectin-based bioplastic films were developed using seawater as a sustainable alternative, and their impact on physicochemical properties and biodegradation was evaluated. Scanning Electron Microscopy (SEM) revealed the formation of halite crystals: cubic structures within the films and fractal morphologies on the surface, whose density increased proportionally with the seawater concentration (0 to 100%). These microstructures modulated key properties: films containing 100% seawater and 3.5% glycerol exhibited higher mechanical strength, but lower elongation compared to the different mixtures of freshwater and seawater; this behavior is attributed to the reinforcing effect of internal crystals and surface stiffness. Additionally, salt incorporation improved thermal stability, while surface crystals accelerated soil degradation compared to the control samples. Water solubility decreased due to the presence of halite crystals within the matrix. These results demonstrate that the use of seawater not only reduces dependence on freshwater but also enables tuning of material properties by controlling saline crystallization, providing a new strategy for designing functional and sustainable bioplastics.

Keywords:

Bioplastics, pectin, seawater, mechanical properties, biodegradability, sustainability.

1. Introducción

El crecimiento acelerado de la población mundial, sumado a los drásticos efectos del cambio climático, está incrementando la demanda sobre los recursos naturales, en especial el agua dulce. Al mismo tiempo, este crecimiento genera un aumento en la producción de desechos que contaminan el medio ambiente, entre los cuales destacan los plásticos derivados del petróleo. Debido a la falta de métodos eficientes para su reutilización o reciclaje, estos materiales representan un desafío significativo para la sociedad.

La escasez de agua dulce se ha convertido en una crisis global, afectando de manera crítica a las regiones con estrés hídrico extremo. Según un estudio del World Resources Institute (WRI), 37 países ya enfrentan niveles de estrés hídrico "extremadamente altos", lo que indica que están extrayendo más del 80% del agua disponible anualmente para satisfacer necesidades agrícolas, domésticas e industriales [1].

Además, el panorama es alarmante. El Informe de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo 2023, elaborado por la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO), advierte que la población urbana mundial afectada por la escasez de agua podría duplicarse, incrementando de 930 millones en 2016 a un rango estimado de 1,700 a 2,400 millones de personas para 2050. Este escenario muestra el riesgo inminente de una crisis global del agua [2].

En paralelo, el incremento de la población ha generado una gran demanda de plásticos derivados del petróleo. A esto se suma la mala gestión de los desechos generados por dicha industria, lo que ha provocado la contaminación del agua por plásticos de origen petroquímico [3]. Asimismo, durante la fabricación y fragmentación de estos plásticos se generan microplásticos y sustancias tóxicas, lo que representa uno de los mayores retos ambientales del siglo XXI [4].

Los plásticos presentes en el mar son canalizados por las corrientes marinas, formando cúmulos o islas de plásticos de gran tamaño, como el Gran Parche de Basura del Pacífico, que supera el millón de kilómetros cuadrados, equivalente a varias veces el tamaño de España [4]. Si se sigue con esta tendencia, se prevé que para el

2050 habrá más plásticos que peces en el océano [4]. En el mismo sentido, los ríos son una de las principales vías de contaminación, donde hay desde grandes desechos plásticos hasta microplásticos que afectan el acceso a agua limpia y comprometen la salud de los ecosistemas fluviales [4].

En este contexto, la contaminación del agua por plásticos derivados del petróleo tiene consecuencias en la salud y el medio ambiente. Los microplásticos y las sustancias tóxicas presentes en los plásticos llegan a nuestro organismo a través de la inhalación, ingestión y contacto directo con la piel a lo largo de todo su ciclo de vida [4]. Por otro lado, la contaminación plástica tiene un gran impacto negativo en la biodiversidad marina. En el Observatorio DKV de Salud y Medio Ambiente [4] se menciona que “más de 700 especies de organismos marinos se ven afectados; cada año, más de un millón de aves y más de 100.000 mamíferos marinos mueren a causa de los plásticos en el mar”. Esta crisis contribuye significativamente al cambio climático, ya que las emisiones de gases de efecto invernadero generadas a lo largo del ciclo de vida de los plásticos dificultan mantener el calentamiento global por debajo de 1.5 °C [4].

Ante esta problemática ambiental y social, la Organización de las Naciones Unidas ha establecido los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), que funcionan como una ruta para atender los principales desafíos globales relacionados con el agua, la salud y el impacto ambiental de los residuos.

Entre ellos, el ODS 6: Agua limpia y saneamiento destaca como un compromiso clave para garantizar la disponibilidad, sostenibilidad y acceso equitativo a este recurso vital. Este objetivo también resalta la importancia de proteger los ecosistemas acuáticos y mejorar la gestión del agua como parte de una estrategia integral para mitigar la crisis hídrica mundial [2,4].

Asimismo, el ODS 3: Salud y bienestar busca garantizar una vida sana y promover el bienestar para todos en todas las edades. Una de sus metas es reducir el número de muertes y enfermedades causadas por productos químicos peligrosos y por la contaminación del aire, el agua y el suelo [2,4]. Por otro lado, el ODS 8: Trabajo decente y crecimiento económico se orienta a mejorar la producción y el consumo eficientes de los recursos mundiales, procurando desvincular el crecimiento económico de la degradación ambiental [2,4].

De igual forma, el ODS 11: Ciudades y comunidades sostenibles promueve la reducción del impacto ambiental negativo per cápita de las ciudades mediante la

adecuada gestión de los desechos municipales y de otro tipo [2,4]. A su vez, el ODS 12: Producción y consumo responsable busca lograr la gestión sostenible y el uso eficiente de los recursos naturales. Además, plantea la reducción de la generación de desechos mediante actividades de prevención, reducción, reciclaje y reutilización [2,4]. En cuanto al ODS 13: Acción por el clima, este fomenta la incorporación de medidas relativas al cambio climático en las políticas, estrategias y planes nacionales, con el objetivo de frenar las emisiones de gases de efecto invernadero [2,4]. Finalmente, el ODS 14: Vida submarina pretende prevenir y reducir la contaminación marina de cualquier tipo [2,4].

Frente a este panorama, surge la necesidad de establecer un uso sostenible del agua, fomentando nuevas tecnologías que permitan su reutilización y conservación. De igual manera, es imperativo buscar fuentes alternativas, tales como el aprovechamiento del agua de mar o el tratamiento de aguas residuales para su reaprovechamiento.

Debido a la escasez de agua dulce en diversas regiones, se ha implementado el uso de agua de mar en diferentes procesos industriales; por ejemplo, en la producción de concreto [5], en la extracción de minerales, donde el agua de mar favorece los procesos de flotación y disolución de minerales sulfurosos [6], así como en la industria textil para procesos de teñido [7].

En cuanto a la problemática de los plásticos derivados del petróleo, se está trabajando en la creación e implementación de plásticos a partir de biomasa llamados bioplásticos; estos buscan ser una opción sostenible y amigable con el ambiente, debido a sus diferentes propiedades, entre ellas la biodegradación [8]. Sin embargo, la mayoría de estos bioplásticos están fabricados a base de agua dulce.

El presente estudio plantea el reemplazo de agua dulce por agua de mar en la síntesis de películas de pectina, con el propósito de desarrollar un bioplástico con propiedades similares a las de los materiales actualmente disponibles, contribuyendo así a la reducción en el uso de agua dulce y ofreciendo una alternativa más sostenible.

2. Justificación

La contaminación por plásticos derivados del petróleo constituye uno de los mayores desafíos ambientales de la actualidad. Cada año se producen más de 400 millones de toneladas de plástico convencional [9], de las cuales una gran proporción termina acumulándose en el medio ambiente. Aunque los bioplásticos han surgido como una alternativa prometedora, su producción continúa dependiendo de recursos limitados, especialmente agua dulce y materias primas de origen agrícola sin procesar. En este contexto, el presente trabajo adquiere especial relevancia al demostrar que es posible desarrollar bioplásticos funcionales utilizando pectina y agua de mar, abordando simultáneamente problemas ambientales relacionados con la contaminación plástica y la escasez hídrica.

La pectina fue seleccionada como matriz polimérica debido a su abundancia, biodegradabilidad y origen renovable. Este polisacárido, obtenido como subproducto de la industria citrícola, constituye un recurso económico y sostenible. Además, posee propiedades gelificantes y formadoras de película que permiten obtener materiales homogéneos y flexibles sin requerir procesos industriales complejos [28]. Su carácter hidrofílico facilita la incorporación de plastificantes y aditivos, mientras que su estructura rica en grupos funcionales posibilita la modulación de sus propiedades mecánicas y de biodegradación.

El uso de agua de mar en sustitución del agua dulce representa un avance significativo frente a la creciente crisis hídrica mundial. Según estimaciones de la OMS, más de dos mil millones de personas podrían enfrentar escasez de agua potable en las próximas décadas; al mismo tiempo, la industria de biopolímeros convencionales requiere aproximadamente 90 litros de agua dulce por cada kilogramo producido. En contraste, las películas desarrolladas en este estudio reducen sustancial o totalmente el uso de agua dulce, aprovechando un recurso abundante, gratuito y disponible globalmente como el agua de mar.

Desde la perspectiva de la ciencia de materiales, este trabajo también evidencia el potencial de las sales marinas como componentes activos en el diseño de bioplásticos. Los análisis mediante microscopía SEM revelaron la formación de cristales cúbicos en el interior de las películas, los cuales pueden actuar como refuerzos mecánicos.

Asimismo, las estructuras fractales observadas en la superficie favorecen la degradación en suelos. Este hallazgo demuestra que las sales presentes en el agua de mar no solo no representan una desventaja, sino que pueden utilizarse estratégicamente para ajustar las propiedades físicas y de degradación del material final.

3. Motivación

La motivación principal de esta investigación surge del hecho de que, mientras buscamos alternativas sostenibles a los plásticos comunes, muchos bioplásticos siguen dependiendo de grandes cantidades de agua dulce y energía en su fabricación. Esta contradicción nos impulsó a explorar soluciones más sostenibles, donde el agua de mar pudiera convertirse en el ingrediente principal para fabricar bioplásticos funcionales.

Desde el punto de vista científico, nos motivó profundamente el desafío de entender cómo los iones presentes en el agua de mar interactúan con las moléculas de pectina para modificar sus propiedades. La observación de cristales de halita con diferentes morfologías según su ubicación abre nuevas preguntas sobre el autoensamblaje de estructura en matrices biopoliméricas.

Más allá de los aspectos técnicos, este proyecto estuvo motivado por su potencial impacto social y ambiental. En regiones costeras con escasez de agua dulce, pero abundancia de residuos agrícolas, como el caso de las zonas citrícolas de México, esta tecnología podría implementarse para crear economías circulares locales.

4. Hipótesis

El uso de agua de mar como solvente en la fabricación de bioplásticos a base de pectina cítrica permite obtener películas con propiedades mecánicas y resistencia al agua comparables a las fabricadas con agua destilada, siendo estas propiedades moduladas por la concentración salina y el grado de cristalización.

5. Objetivo general

Evaluar el efecto de sustituir agua dulce por agua de mar en películas a base de pectina cítrica, estudiando las propiedades mecánicas, barrera de agua y biodegradabilidad. Además, de complementar con caracterización elemental y fisicoquímica.

5.1. Objetivos particulares

- Sintetizar películas de pectina cítrica utilizando diferentes concentraciones de agua de mar (50%, 75% y 100%) como disolvente. Además de variar las concentraciones de glicerol en la formulación a 3.5%, 5% y 7%.
- Analizar la morfología de las películas, por medio de; SEM, Difracción de Rayos X (DRX),
- Estudiar la estabilidad térmica mediante un análisis termogravimétrico (TGA).
- Evaluar las propiedades mecánicas: el módulo de Young, resistencia a la tracción y deformación por tracción de las películas obtenidas.
- Determinar las propiedades de barrera de agua: contenido de humedad, absorción de agua, solubilidad en agua.
- Realizar pruebas de degradación en agua dulce y conductividad eléctrica, además de analizar la biodegradación en agua de mar y tierra.

6. Marco Teórico

6.1. Problemática ambiental: consumo de agua dulce y uso de plásticos convencionales

El agua es un recurso natural fundamental e indispensable para la vida de los humanos, animales, plantas y para diversos sectores industriales [10,11]. Su importancia va desde la conservación de la vida hasta procesos industriales complejos y la gestión ambiental [10,12]. En el ámbito agrícola, por ejemplo, el agua es crucial para la producción de alimentos, especialmente en el cultivo de cosechas [13,14]. En este contexto, la cantidad y calidad del agua influyen directamente en el rendimiento de los cultivos [13], siendo la irrigación de los diferentes cultivos la aplicación principal [14].

Por su parte, dentro de la industria, el agua se emplea como medio de enfriamiento o calentamiento, para lavar, limpiar, blanquear o pelar materias primas. Asimismo, es indispensable para cumplir con los requisitos de higiene del personal y de las instalaciones [10]. En particular, la mayor demanda de agua para la manufactura y producción proviene de las industrias del acero, química, alimenticia, papel, cuero, textil y refinerías de petróleo [15]. Durante la producción de bebidas, el agua es crucial en etapas como el lavado de botellas, la limpieza de las áreas de trabajo, la fabricación y el enfriamiento [16]. De manera similar, en el procesamiento de lácteos, se utiliza en el lavado, enjuague, limpieza in situ, pasteurización y enfriamiento [17]. El consumo de agua en la industria alimentaria es de suma importancia; por ejemplo, en el procesamiento de carne: escaldo por inmersión en agua caliente para cerdos, escaldo y desplume en el procesamiento de aves, así como la eliminación de despojos y plumas mediante arrastre con agua [16]. En cuanto a la industria textil, el agua se utiliza en los procesos de teñido, los cuales pueden generar aguas residuales que contienen tintes y pigmentos [12]. En lo que respecta a la industria del petróleo y petroquímica, el uso de agua se refleja en varios procesos de refinería, como el “cracking”, la eliminación de gas ácido y la purga, lo que genera grandes volúmenes de aguas residuales con contaminantes como fenol, cianuros, hidrocarburos pesados, compuestos de azufre y metales

pesados [12].

A pesar de que la mayor parte de nuestro planeta está cubierto por agua, solo una fracción es agua dulce utilizable; esto la convierte en un recurso limitado [11]. La disponibilidad y calidad son cruciales para el bienestar, productividad de las sociedades y ecosistemas. La escasez de agua se agrava con el incremento continuo de la demanda global y la distribución de los recursos hídricos [11]. Actualmente la demanda de agua se encuentra por encima de los 4,600 km^3 anuales, y se prevé que aumente entre un 20% y 30% para el 2050. Este incremento tiene una relación directa con el crecimiento de la población, los hábitos de consumo, el desarrollo económico, el cambio climático, la contaminación y la degradación ambiental [14].

Por otro lado, las principales fuentes de contaminación de agua son las descargas industriales, donde se incluyen efluentes de fabricación, minería, petróleo, procesamiento de alimentos, curtidurías y la industria textil [12]. En este sentido, las industrias pueden desechar sustancias tóxicas, orgánicas y gases eutrofizantes; además, se estima que el 70% de estos residuos no reciben un tratamiento adecuado antes de ser liberados [14]. A esto se suman las aguas residuales domésticas, urbanas y agrícolas, ya que estas contienen productos farmacéuticos, residuos de productos fertilizantes nitrogenados y fosforados, así como herbicidas y pesticidas, que se pueden colar en las aguas subterráneas o ser arrastrados a las aguas superficiales por la lluvia [12].

Ante este panorama, el agua dulce debe recibir un tratamiento para poder ser consumida o usada en procesos industriales [11]. De igual manera, el uso de aguas residuales no tratadas, como las provenientes de las curtidoras, para el riego puede causar fitotoxicidad, estrés salino, acumulación de metales pesados tóxicos; lo cual puede afectar negativamente las actividades metabólicas, el crecimiento y la reproducción de las plantas [12].

Los plásticos son materiales fundamentales para nuestra sociedad, ya que proporcionan una gran variedad de beneficios debidos a su naturaleza económica, multipropósito, duradera y ligera [18]. Sin embargo, la producción, el uso y los desechos han generado numerosos desafíos para la humanidad, incluyendo el uso sostenible de los recursos, la emisión de gases de efecto invernadero, el uso de químicos tóxicos y una contaminación ambiental sin precedentes [9].

De acuerdo con Hahladakis et al., 2018, la producción de plásticos ha aumentado significativamente alcanzando aproximadamente 299 millones de toneladas en 2013 y 368 millones de toneladas en 2019. Se prevé que para el año 2050, esta producción alcanzara los 30,000 millones de toneladas [19]. Dentro de esta demanda se encuentran plásticos de uso diario como el polietileno, polipropileno, PVC y PE, gracias a su bajo costo, durabilidad y versatilidad, especialmente en envases, productos de consumo, textiles y dispositivos médicos [9,19,20].

Desafortunadamente, el 40% de los productos plásticos tiene como vida útil menos de un mes, esto produce grandes cantidades de residuos. Anualmente se generan alrededor de 240 millones de toneladas de residuos plásticos a nivel mundial [9,19]. La mayoría de estos desechos termina en ambientes terrestres, marinos o se queman al aire libre, lo que genera gases y daños a los organismos de dichos ambientes [3,9,19].

Una de las principales problemáticas de los plásticos es la gestión inadecuada de sus residuos, ya que muchos de ellos sufren fragmentaciones primarias y secundarias generando microplásticos y nanoplásticos, los cuales pueden permanecer en el ambiente durante un largo tiempo, debido a su baja biodegradabilidad [3].

La gestión de estos residuos presenta diferentes desafíos, como la gran variedad de polímeros y aditivos usados en los productos plásticos, lo que dificulta su clasificación y procesamiento para su reciclaje [19]. La mayor parte de los plásticos no se recicla de la manera correcta, ya que este es un proceso complejo y costoso [3]. Los vertederos y la quema al aire libre siguen siendo métodos comunes de manejo de desechos, lo que libera contaminantes al ambiente [18]. Aunque se han buscado diferentes soluciones a esta problemática, como una mejor gestión de los residuos, economía circular, la política de las 3R o implementación de nuevos

materiales que sustituyan parcialmente o en su totalidad el uso de plásticos derivados del petróleo aún falta un gran camino por recorrer [20,21].

6.2. Bioplásticos: definición y aplicaciones

Los bioplásticos son un tipo de material plástico que tienen un origen biológico, biodegradable o ambos según su origen [22]. Estos materiales se pueden producir a partir de materias primas naturales y renovables, donde usa como una fuente de biomasa la caña de azúcar, el almidón de maíz, la madera, los desechos de papel, los aceites y grasas vegetales, además de bacterias y algas [23].

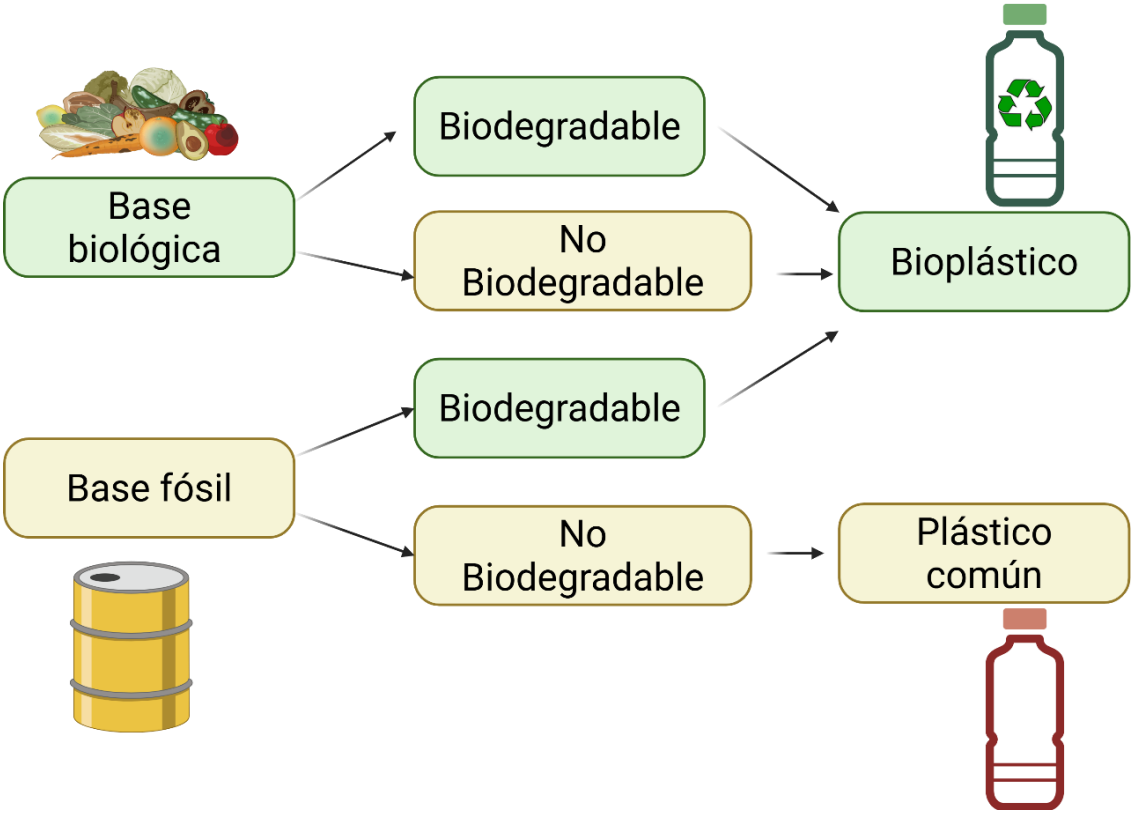

Figura 1. Esquema de la clasificación de los bioplásticos a partir de origen de fabricación.

Un bioplástico puede ser cualquier combinación entre su origen biológico (parcial, total o no biológico), biodegradable o compostable, siempre que no sea no biológico y no biodegradable a la vez [22]. En este contexto, estos materiales se pueden clasificar como biodegradables y de base biológica; estos se fabrican a partir de materiales renovables y que puedan descomponerse naturalmente, por ejemplo, el ácido poli láctico (PLA), los polihidroxialcanoatos (PHA), la celulosa y el almidón [23]. Biodegradable y de base fósil, a pesar de que se producen a partir de recursos fósiles, están diseñados para ser biodegradables, donde se incluye el succinato de poli butileno (PBS) y el adipato-tereftalato de poli butileno (PBAT) [23]. No biodegradables y de base biológica, estos son imitan las propiedades y funciones de los plásticos derivados del petróleo, pero fabricados a partir de recursos renovables (ver Figura 1). A Pesar de que no se degradan con facilidad, son considerados como bioplásticos debido a su origen de biomasa, entre ellos se encuentran biopolipropileno (bio-PP) y el biopolietileno (bio-PE) [23].

Estos materiales presentan diversas ventajas, un menor impacto ambiental; repercuten en menor medida en el ambiente ya que pueden descomponerse en dióxido de carbono y agua [22]. Además, generan una menor cantidad de gases de efecto invernadero durante su ciclo de vida en comparación con los plásticos convencionales [24,25]. Otra ventaja es la compostabilidad, significa que pueden descomponerse en ambientes de compostaje controlados [22]. La producción de estos materiales puede requerir una menor energía en comparación con lo petroquímicos [24,25].

Sin embargo, los bioplásticos presentan desafíos y desventajas, como el costo de producción el cual es más alto con respecto a los plásticos convencionales, pero se espera que esta diferencia disminuya en función del tiempo y el desarrollo de nuevas tecnologías [25]. No todos los bioplásticos se degradan con la misma facilidad, algunos requieren condiciones específicas de temperatura y humedad [24]. Además, varios bioplásticos en un inicio presentaban propiedades mecánicas y de barrera menores a la de los plásticos convencionales, esto puede mejorar con la incorporación de aditivos y cargas [24].

A pesar de estos desafíos, los daños ocasionados por este tipo de materiales suelen ser menos graves que los causados por plásticos convencionales. Por otro lado, el desarrollo constante de nuevas tecnologías puede mejorar sus propiedades y sostenibilidad [24]. Los bioplásticos tiene una creciente y amplia gama de aplicaciones en diversos sectores industriales, ya que ofrecen una alternativa más sostenible en comparación con los plásticos derivados del petróleo [23].

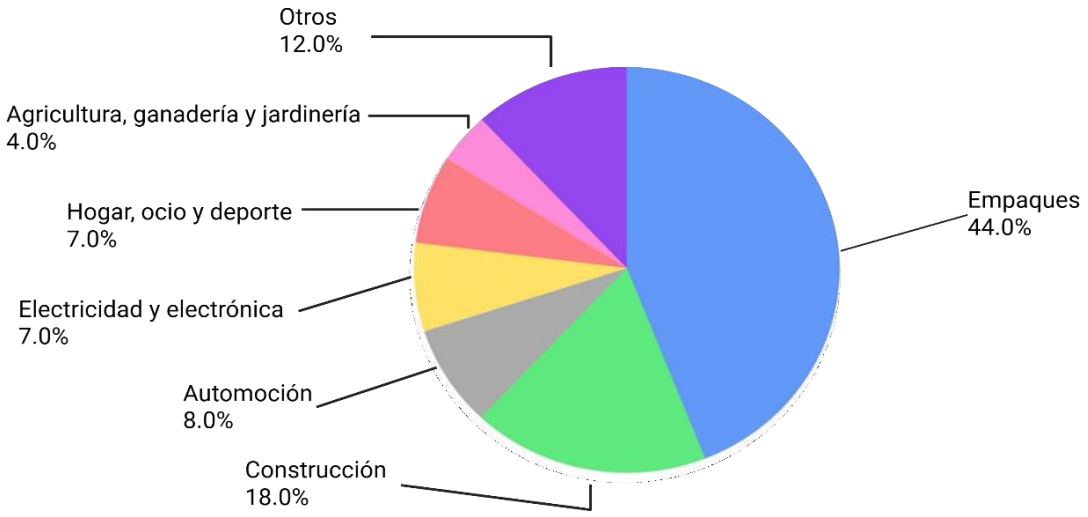

Figura 2. Usos de plásticos en el mercado, imagen tomada y adaptada de [24].

Las principales aplicaciones son como empaques y embalajes donde representan el 44% del mercado total en el 2021, ver Figura 2 [24]. Se utilizan como envoltorios para alimentos, recipientes para productos como frutas, verduras, ensaladas, pastas y productos de panadería [23].

De igual manera se utilizan en la industria biomédica y sanitaria, ya que muchos de ellos presentan propiedades antimicrobianas y antioxidantes, donde se implementan como reemplazo de piel en quemaduras y heridas, andamios para ingeniera de tejidos, reconstrucción ósea, en sistemas de liberación de fármacos y pueden reemplazar productos sanitarios desechables [26]. Además, se han implementado en la agricultura, horticultura, transporte, construcción, textiles, pintura, recubrimientos y en artículos de consumo diario [22,23,26,27].

6.3. Pectina cítrica .

La pectina es un polisacárido complejo que se encuentra en las paredes celulares primarias y en las regiones intracelulares de las plantas [28,29], siendo un recurso renovable y de fácil acceso. Es utilizada ampliamente en la industria como agente gelificante, espesante y emulsionante [28]. La principal fuente de pectina comercial es obtenida principalmente de subproductos de frutas cítricas como las cáscaras de naranja, limón, lima, pomelo, así como de pulpa de manzana [28], cascara de pitaya [30] y maracuyá [31].

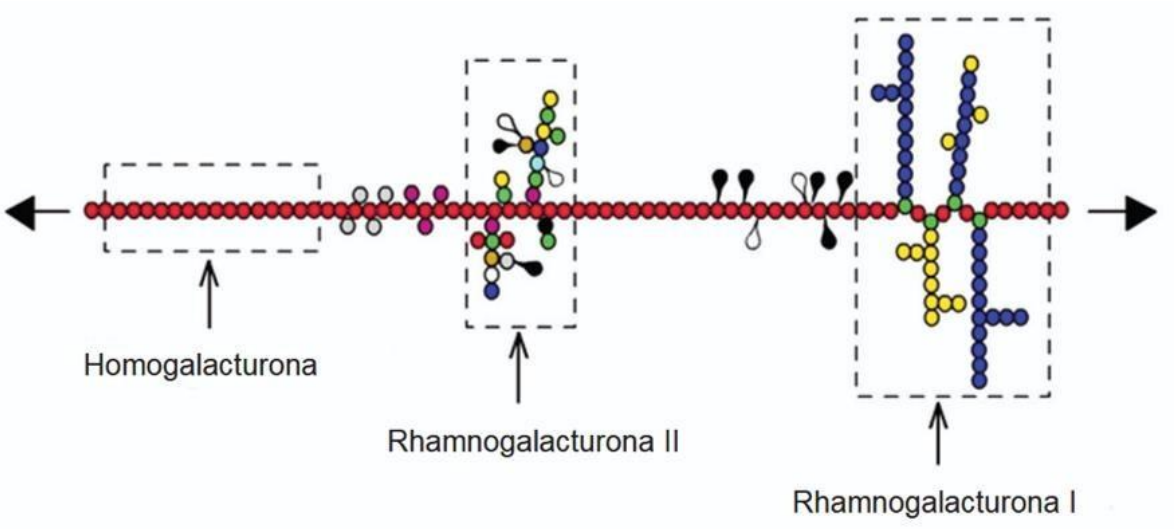

Figura 3. Representación esquemática de la estructura básica de la pectina, imagen tomada de [32].

La estructura química de la pectina se puede dividir en tres regiones; Homogalacturonano (HG), es una fracción lineal y suave de las cadenas de pectina, Consiste en una cadena principal lineal de unidades de ácido D-galacturónico (GalA) unidas por enlaces α-(1 → 4) [28]. La región Ramnogalacturonano I (RG-I), es la fracción más ramificada y estructuralmente heterogénea de los polisacáridos pécticos, donde su cadena principal está formada por unidades alternas de ácido D-galacturónico y ramnosa, conectadas respectivamente por enlaces α-(1 → 4) y α-(1 → 2). La Ramnogalacturonano II (RG-II) es la tercera región, este es un polisacárido

péctico complejo de baja masa molar (5-10 kDa), está formado por una cadena principal de HG de aproximadamente nueve residuos de GalA [28,33], ver Figura 3.

La pectina presenta una baja toxicidad [33] y una buena solubilidad en agua [31], además tiene propiedades gelificantes y espesantes ideales para formar películas [30]. Por lo tanto, los bioplásticos resultantes de la pectina son biodegradables o compostables [31]. A pesar de sus ventajas, las películas de pectina puras a menudo presentan propiedades térmicas y mecánicas deficientes, así como una débil barrera a la humedad, siendo frágiles y rígidas en su estado normal [30].

6.4. Glicerol como plastificante.

Un plastificante es una sustancia o un material de bajo peso molecular, generalmente son compuestos orgánicos no volátiles, usualmente se incorporan a plásticos o elastómeros, buscando modificar las propiedades físicas de la matriz polimérica [34,35]. Estos aditivos se utilizan ampliamente en la industria de los polímeros con diversos fines, incluyendo, el mejoramiento de la procesabilidad, es decir, reduce la viscosidad de la mezcla polimérica, lo que facilita su manipulación y procesamiento mediante técnicas como moldeo por inyección, extrusión o moldeo por soplado [36]. Además de incrementar la flexibilidad y la elasticidad, reducir la temperatura de transición vítrea, modificar propiedades mecánicas [34], prevenir la degradación [36] e incluso ajustar propiedades de barrera [37].

La modificación o modulación de estas propiedades se puede explicar mediante tres teorías [36,38]; en primer lugar, se encuentra la teoría del lubricante (ver Figura 4 (A)) la cual propone que el plastificante se difunde entre las cadenas poliméricas y actúa como un intermediario interrumpiendo las interacciones polímero-polímero, esto genera una suavidad y flexibilidad del sistema, en otras palabras, los plastificantes podrían rellenar los espacios vacíos entre las cadenas poliméricas, facilitando su movimiento al actuar como un lubricante [36,38].

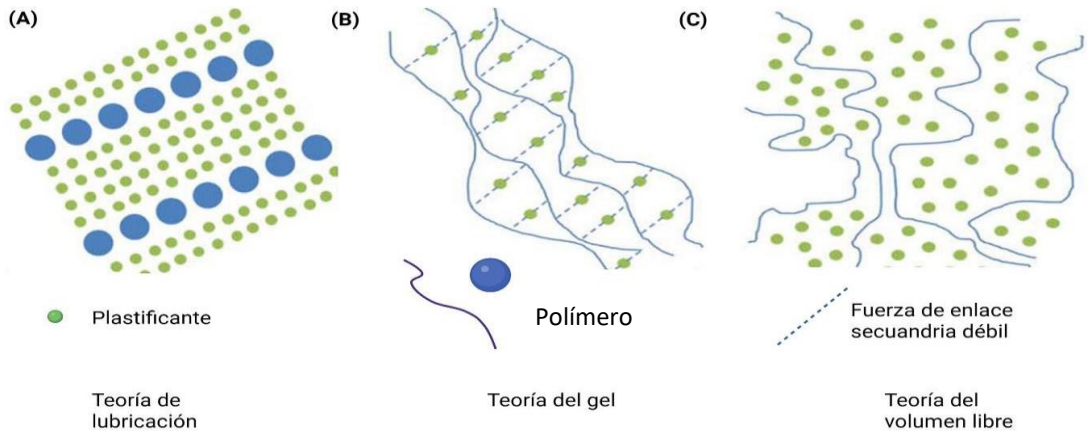

Figura 4. Ejemplificación diferentes teorías utilizadas para describir los mecanismos de plastificación se basan en las teorías (A) de lubricación, (B) del gel y (C) del volumen libre, imagen tomada y adaptada de [39].

En segundo lugar, De Souza & Gupta [39] menciona que la teoría del gel (ver Figura 4 (B)) establece que las moléculas de plastificante se atraen entre sí alrededor de las cadenas poliméricas formando una red tridimensional con interacciones débiles con el polímero, lo que facilita su deformación frente a una tensión aplicada. Por último, menciona que la teoría del volumen libre (ver Figura 4 (C)) sugiere que existe volumen libre entre las moléculas y los átomos individuales. A partir de ahí, el aumento del volumen libre está directamente relacionado con el movimiento de las cadenas poliméricas, que también está relacionado con el proceso de plastificación. Además, el volumen libre puede aumentarse mediante la adición de una molécula de bajo peso molecular que tenga interacciones atractivas con la matriz.

El glicerol también conocido como glicerina o propano-1,2,3-triol, es un alcohol polihídrico que forma la columna vertebral de los lípidos [35], es usado como un plastificante eficaz y versátil debido a sus propiedades inherentes y su mecanismo de integración con los polímeros [35], al ser una molécula pequeña el glicerol puede difundirse y colocarse entre las cadenas poliméricas, es miscible con solventes polares como el agua, el metanol y el etanol, facilitando su incorporación en diversas

formulaciones, además, su naturaleza higroscópica le permite atraer y retener humedad, lo cual es beneficioso para la funcionalidad de ciertas películas [35].

6.5. Ácido cítrico.

Un agente reticulante o entrecruzante es un compuesto con la capacidad de conectar intra o intermolecularmente las cadenas poliméricas mediante enlaces covalentes o no covalentes, esto produce una estructura más integra. Estos se pueden clasificar dependiendo del tipo de enlace que generen. La reticulación covalente es generada por enlaces iónicos, mientras que la reticulación física es producida por enlaces de hidrógeno y fuerzas débiles como las de Van der Waals [40].

El ácido cítrico (Figura 5) funciona como un agente entrecrúzante en diferentes concentraciones o proporciones, eso depende de gran medida del polímero con el cual se combine y las condiciones del proceso. Esta función usualmente se logra a través de una reacción de esterificación, donde participan los grupos carboxílicos del ácido cítrico y los grupos hidroxilos de los polímeros, formando enlaces die-éster o redes intermoleculares [41]. La concentración determina si ocurre o no el entrecruzamiento, además, de la eficiencia y el grado de este, ya que puede actuar como un plastificante o causar degradación del polímero a concentraciones muy altas [42].

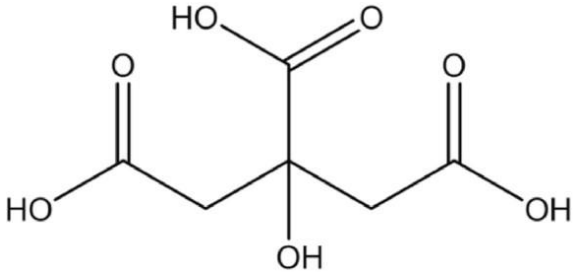

Figura 5. Estructura química del ácido cítrico, tomada de [42].

6.6. Uso de agua de mar.

El agua de mar es el recurso hídrico más abundante del planeta, cubriendo aproximadamente dos tercios [43] o alrededor del 71% de la superficie terrestre, y constituyendo alrededor del 96.5% [7,44] o 97% del agua total de la tierra [45,46]. El agua de mar es una solución compleja multicomponente que contiene una gran concentración de sales disueltas, principalmente cloruro de sodio (NaCl). También es rica en otros elementos necesarios para las plantas, oligoelementos y microorganismos, lo que la convierte en un ambiente "iónico bien equilibrado" para ellas [6]. Entre los principales iones disueltos se encuentra el sodio (Na^+), cloro (Cl^-), magnesio ($Mg2^+$), sulfato (SO_4^{2+}), calcio (Ca^{2+}), potasio (K^+) y bicarbonato (HCO_3^-) [47].

La salinidad típica del agua de mar es alrededor de 3.5%, lo que es proporcional a 35 g/L de agua [36]. Además, la salinidad también se puede expresar en partes por mil $(0/00)$ o partes por millón (ppm), donde el agua se considera altamente salina (10,000 a 35,000 ppm) [47]. El pH del agua de mar generalmente oscila entre 7.7 y 8.317 [6], siendo un electrolito líquido multicomponente tiene una alta conductividad iónica de aproximadamente 50 mS/cm [43].

El agua de mar se ha investigado y utilizado como reemplazo de agua dulce en diversas aplicaciones debido a la creciente escasez de este recurso y la disponibilidad de los océanos. Se ha implementado en la agricultura como un método de riego, en especial en cultivos sin suelo como la hidroponía, con el fin de disminuir el uso de agua dulce [46]. Sin embargo, existen diversas problemáticas como una deficiencia en el rendimiento y contenido del producto ocasionado por la salinidad. A pesar de ello, hay cultivos que muestran cierta tolerancia y mejoras de la calidad con concentraciones específicas [46].

Por otro lado, si se realiza un tratamiento previo al agua de mar, como la desalinización, se puede reducir la salinidad y mejorar el rendimiento de los cultivos, así como disminuir la necesidad de lixiviación. Sin embargo, este proceso elimina también nutrientes esenciales presentes en el agua de mar, lo que genera deficiencias nutricionales y obliga a incrementar el uso de fertilizantes. Además, el

agua desalinizada puede presentar altos niveles de boro, lo cual resulta tóxico para ciertos cultivos. Una solución a estos problemas es utilizar una mezcla de agua dulce con agua de mar [48].

También se ha usado el agua de mar como medio para el teñido de telas de algodón y poliéster, en este caso los iones pueden actuar como promotores de teñido, lo que puede mejorar la solidez del color y reducir los costos de producción [7]. De igual manera, se ha implementado el uso de agua y arena de mar en la fabricación de hormigón para la sustentabilidad de los recursos, además, esto puede mejorar las propiedades mecánicas del hormigón [44]. En el mismo contexto, el uso parcial de agua de mar durante la construcción de la capa de cimentación para pavimentos flexibles puede reducir el consumo de agua dulce y los costos, en este caso las propiedades ingenieriles no se ven afectadas negativamente y puede incluso mejorar la resistencia del suelo a la penetración [47]. En el área energética, se han estado desarrollando baterías recargables que utilizan el agua de mar como material activo y electrolítico, lo cual ofrece una alternativa rentable y sostenible a las baterías de litio [43].

La abundancia y el bajo costo del agua de mar son dos grandes ventajas sobre el agua dulce, sin embargo, presenta grandes desafíos como la alta salinidad, tratamiento previo a su uso o adaptación a un proceso [7,49] y riesgos de corrosión en equipos [44].

6.7. Cristalización de sales minerales en películas.

En el trabajo realizado por *Alipour et al* [50], describe como es la cinética de cristalización de sales minerales durante la desecación de películas delgadas de líquidos coloidales, donde se enfoca en el estudio de la forma y la distribución del tamaño de las macroestructuras inducidas por la cristalización.

En este estudio se utilizó la cristalización de cloruro de sodio (NaCl) o cloruro de potasio (KCl) en soluciones de almidón o goma xantana. Donde las variables que se controlaron fue la concentración inicial de sales y espesante (almidón y goma

xantana), la velocidad de evaporación, la temperatura y la humedad para observar los cambios en la cristalización.

De acuerdo con estas variaciones se observó que la evaporación de películas delgadas de soluciones de sal-coloide forma patrones tipo fractal. Además, se identificaron patrones dominantes: cristales cúbicos, patrones en forma de cruz, patrones tipo DLA (difusión limitada por agregación), manchas blancas y patrones de grietas (ver Figura 6).

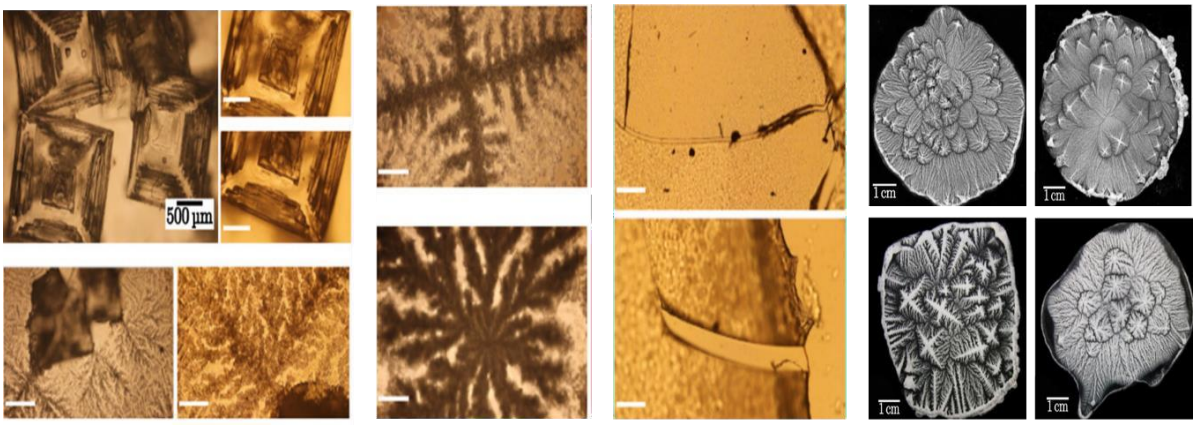

Figura 6. Diferentes estructuras cristalinas, tomada y adaptada de [50].

En este estudio se determinó que la composición de la película determina el tipo de patrón que se genera, la velocidad de los iones en el medio (viscosidad) y la velocidad de evaporación son factores principales que controlan la nucleación y propagación de patrones dendríticos. En este mismo sentido se observó que a mayor concentración de almidón (espesante) aumenta la viscosidad y las heterogeneidades lo que genera un crecimiento cristalino más desordenado y patrones tipo DLA. Además, a mayor tasa de evaporación el proceso de nucleación es más rápido lo que forma un mayor número de sitios de nucleación y por lo tanto la formación de más agrupación de menor tamaño de cristales. Por otro lado, cuando la velocidad de evaporación es menor disminuye el número de grietas, pero aumenta el tamaño de la grieta.

Estos hallazgos son importantes para el diseño, control de la forma y el tamaño de los cristales formados en una matriz compleja de sal coloidal, con aplicaciones en el procesamiento de alimentos, purificación y revestimientos.

7. Materiales y métodos

En la fabricación de películas de pectina se usaron los siguientes reactivos: pectina cítrica de alto metoxilo (HM), ácido cítrico, glicerol para biología molecular (≥99.0 %, Sigma-Aldrich) y agua de mar recolectada en la costa de Puerto Vallarta.

7.1. Método de fabricación de las películas de pectina.

Se usó el método casting [51] para la elaboración de las películas, donde se utilizaron 118 ml de agua destilada, la cual se calentó a una temperatura de 85°C. Posteriormente, se agregó lentamente 3.54 g de pectina cítrica (3% m/v) de manera que no se generen grumos en la solución, con una agitación constante de 1200 rpm en una placa de agitación magnética. Una vez que la mezcla era homogénea, se colocaron 4.13 g de glicerol (3.5% m/v) y se dejó agitar durante 10 minutos (ver Figura 7 (A)). Transcurrido este periodo de tiempo, se agregó 1.18 g de ácido cítrico (1% m/v), luego se dejó agitar durante 10 minutos más.

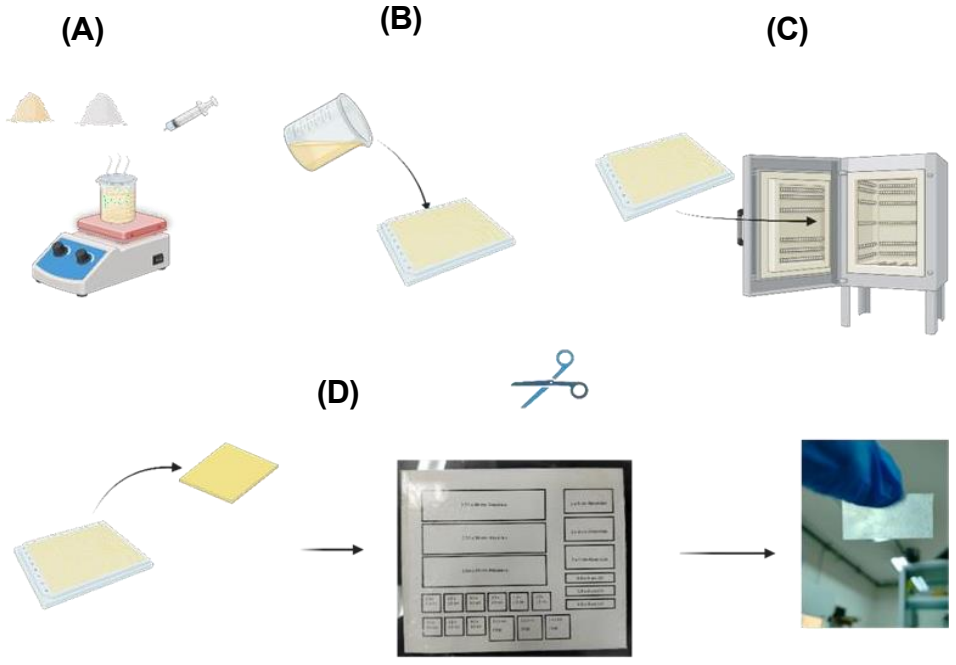

Figura 7. Proceso de fabricación por el método de vaciado o casting de las películas de pectina.

Finalmente, se colocó la mezcla en un recipiente de vidrio de 17 x 19 cm (ver Figura 7 (B)), para luego secar la mezcla en un horno eléctrico a 45°C durante 6 horas (ver Figura 7 (C)). Después de este tiempo en el horno, se desmoldan las películas (ver Figura 7 (D)).

A fin de evaluar el efecto de sustituir agua dulce por agua de mar de manera parcial y/o total, se realizaron cuatro combinaciones con diferentes concentraciones de agua de mar. La primera se realizó a 100% de agua destilada (100DW), la cual funcionó como muestra control. La segunda se fabricó con el 50% de agua de mar (50SW), la tercera con 75% (75SW) y la última con el 100% (100SW); esta serie se realizó con 3.5% de glicerol. Además, se repitió la matriz de agua, pero ahora con 5% y 7% de glicerol respectivamente. En la Tabla 1 se muestra las combinaciones entre la concentración de glicerol y agua de mar utilizada en la fabricación de todas muestras analizadas en este estudio.

Glicerol	Porcentaje agua de mar			
3.50%	0% (100DW)	50% (50SW)	75% (75SW)	100% (100SW)
5%	0% (100DW)	50% (50SW)	75% (75SW)	100% (100SW)
7%	0% (100DW)	50% (50SW)	75% (75SW)	100% (100SW)

Tabla 1. Matriz de muestra sintetizadas, con diferentes concentraciones de glicerol y agua de mar.

8. Caracterización

En este capítulo se describen las metodologías que se utilizaron para la caracterización fisicoquímica elemental y las pruebas de barrera de agua de las películas de pectina.

8.1. Caracterización fisicoquímica elemental

8.1.1. Análisis por espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente.

El análisis se efectuó con un ICP-OES VARIAN 710-ES bajo condiciones de operación estándar, con el objetivo de determinar los elementos químicos y sus concentraciones en las muestras de agua de mar.

8.1.2. Microscopía de electrónica de barrido.

Para esta técnica se utilizó microscopio FEI-ESEM Quanta FED-250 en modo ambiental para SEM y espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Además, se observó la parte transversal de las muestras, para ello se tuvieron que romper con nitrógeno líquido y se colocaron en pines de 90°.

8.1.3. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X (XRD) se realizó con un difractómetro de rayos X Rigaku SmartLab, con radiación Cu Kα (λ = 0,154 nm) a una velocidad de barrido de 1°/min en el rango de 10 a 100° en 2Θ utilizando películas de 1.5 x 1.5 cm.

8.1.4. Análisis termogravimétrico.

En TGA se utilizó un analizador TA Instruments TGA- Q500 V20 con un flujo de 20 ml/min de nitrógeno, a una razón de calentamiento de 10°C/min, con un rango de temperatura de 25-980°C, utilizando muestras de 3 a 5 mg.

8.1.5. Pruebas mecánicas.

Las pruebas mecánicas se realizaron con una máquina Universal Testing Machine Instron 3369, siguiendo la norma ASTM D882; se ocuparon muestras de 2.5 x 10 cm con una rapidez de 12.5 mm/minuto.

8.2. Caracterización de barrera de agua.

8.2.1. Porcentaje de humedad

Para esta prueba se usó la metodología mencionada por *Sanyang et al* [52], con algunas modificaciones, se ocuparon muestras de 1.5 x 1.5 cm; primero se midió el peso inicial (W_i), posteriormente se secaron en un horno eléctrico a 45°C durante 24 horas, esta prueba se realizó por triplicado. Una vez transcurrido este tiempo, se midió el peso final (W_f); después se calculó el porcentaje de humedad usando la fórmula (1).

$$\%H = \frac{w_i - w_f}{w_i} \times 100 \qquad (1)$$

8.2.2. Absorción de agua.

Para esta prueba se usaron los datos obtenidos en la sección de biodegradación en agua dulce, ya que la metodología que se usó permitió la observación del proceso de absorción en los primeros minutos de la degradación. La capacidad de absorción (% Absorción) se midió con la siguiente fórmula (2).

$$\%Absorción = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \times 100 \qquad (2)$$

Donde W1 es el peso después del secado, W2 el peso que se midió después de sumergir la muestra en el agua durante dos minutos.

8.2.3. Solubilidad en agua.

Para medir la solubilidad de las películas de pectina, se usó la metodología reportada por Abdullah & Dong [53], a la cual se le realizaron algunas

modificaciones. Primero se secaron muestras de 1.5 x 1.5 cm durante 24 horas a una temperatura de 45 °C; una vez transcurrido este tiempo, se midió el peso inicial (W_0). Posteriormente, se sumergieron las muestras en recipientes con 50 ml de agua destilada durante 24 horas (Figura 8 (A)). Después de este intervalo de tiempo, por medio de filtración se recuperó la materia no solubilizada (Figura 8 (B)). Estos filtros se sometieron a un secado de 24 horas a 45 °C (Figura 8 (C)) y, por último,se pesaron (W_f) (Figura 8 (D)). Se calculó el valor de la solubilidad (*%SW*) con la fórmula (3).

$$\%SW = \frac{w_0 - w_f}{w_0} \times 100 \qquad (3)$$

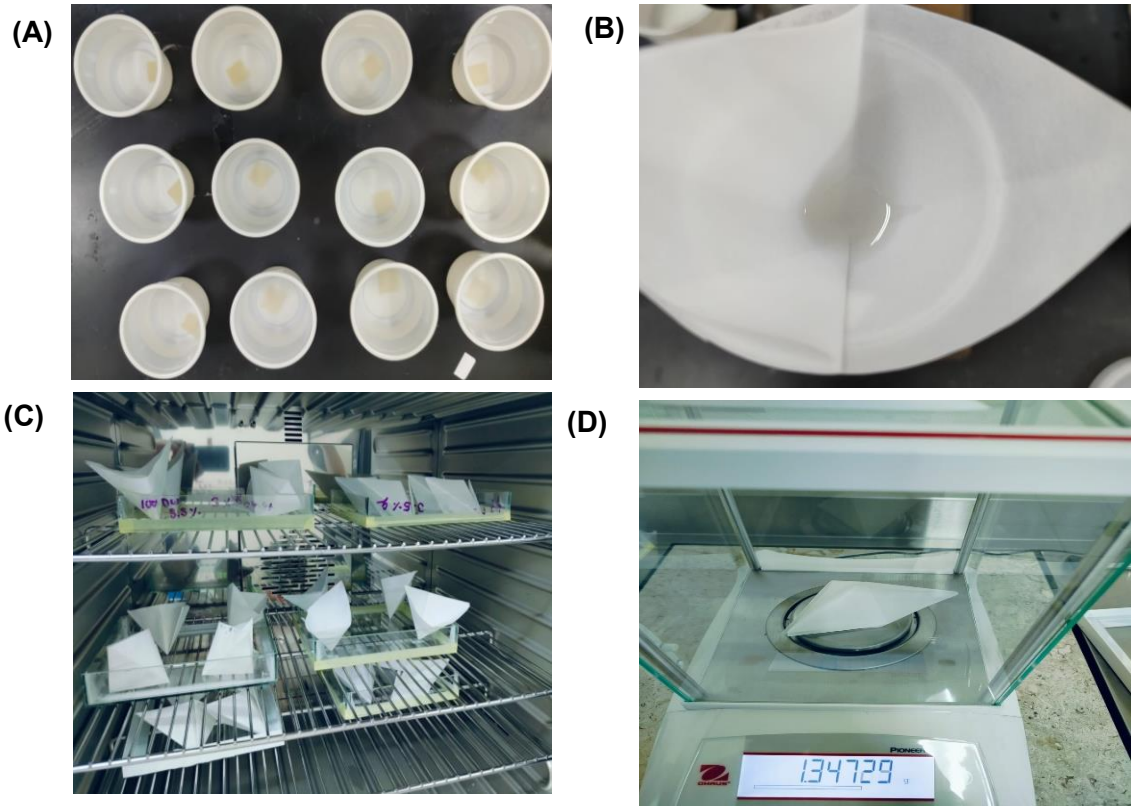

Figura 8. Metodología aplicada en la prueba de solubilidad, (A) inmersión de las películas, (B) filtración para obtener la materia que no se solubilizo, (C) secado de los filtros, (C) medición del peso después del secado.

8.3. Degradación y biodegradación.

Los ensayos de degradación en diferentes medios; agua dulce, agua de mar y tierra, han formado parte en la evaluación de la capacidad de biodegradación de diferentes bioplásticos [53-57].

8.3.1. Degradación en agua dulce.

Con el objetivo de evaluar la degradación de las películas de pectina en agua dulce, se usó como referencia el protocolo reportado por *Abdullah & Dong* [53], al cual se le realizaron algunas modificaciones. Se usaron muestras de 1.5 x 1.5 cm las cuales fueron secadas en un horno eléctrico a 45°C durante 24 horas, una vez transcurrido este tiempo se midió el peso inicial de las películas (W_1), después se colocaron de una malla de plástico para tener un mejor manejo de ellas y nuevamente se midió el peso. Posteriormente, se sumergió la muestra en un vaso de precipitados con 150 ml de agua destilada durante dos minutos a 125 rpm (ver Figura 9); seguidamente, se retira la muestra y se seca el agua excedente para medir el peso (W_2). Este proceso se repitió hasta que se degrado la película dentro de la malla, además, el ensayo se realizó por triplicado para todas las combinaciones de agua de mar y glicerol. Para calcular la degradación porcentual (*%BD*) se usó la fórmula (4).

$$\%BD = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100 \qquad (4)$$

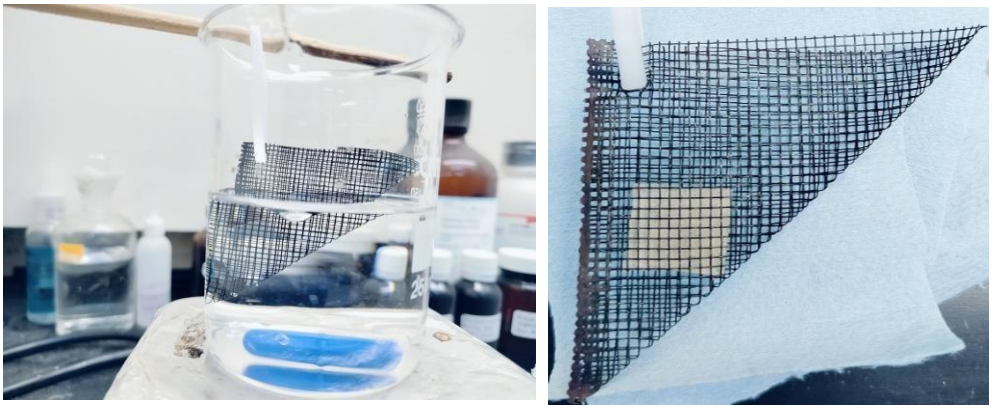

Figura 9. Proceso de degradación en agua dulce de las películas.

8.3.2.

8.3.3. Conductividad eléctrica.

Se realizó la medición de la conductividad eléctrica del medio acuoso que se generó en la prueba de solubilidad, con el fin de evaluar la cantidad de compuestos iónicos liberados en la disolución de las películas. Para ello, se utilizó un medidor de pH/Conductividad/Sólidos totales disueltos (SDT) de la marca EXTECH, modelo EC500. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

8.3.4. Biodegradación en agua de mar.

En este ensayo se ocuparon muestras de 1.5 x 1.5 cm, donde se midió el peso inicial de las películas(W_1). Posteriormente, se colocaron en una malla de plástico para poder manipularlas, nuevamente se midió el peso de las muestras para conocer el peso inicial en la prueba, luego se metieron las muestras al mar durante 5 minutos. Una vez pasado este tiempo, se retiraron del agua y se secaron para eliminar el excedente de agua y así medir su peso (W_2). Esto se realizó hasta que la muestra se degradó por completo (ver Figura 10), esto se realizó por triplicado. Para calcular la degradación porcentual en agua de mar (*%SB*) se usó la fórmula (5).

$$\%SB = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100 \qquad (5)$$

Figura 10. Proceso de biodegradación en agua de mar.

8.3.5. Biodegradación en tierra.

La biodegradabilidad de las películas de pectina con diferentes porcentajes de agua de mar se evaluó usando el método reportado por *Abdullah & Dong* [53], con algunas modificaciones. Este experimento duró 30 días, donde se usaron muestras de 1.5x1.5 cm y se realizó por triplicado para todas las combinaciones de glicerol y agua de mar. Primero se midió el peso inicial (W_1), luego se colocaron en mallas de plástico para un mejor manejo, nuevamente se midió el peso de las muestras, después se pusieron en vasos de plástico del número 14 con tierra para macetas, donde fueron enterradas a 5 cm de profundidad (ver Figura 11).

Para poder monitorear el proceso de degradación, se desenterraron las muestras cada 4 días para medir el peso (W_2), después se limpiaba el exceso de tierra de la malla con una brocha y así obtener una medición confiable. Además, se regaron con 50 ml de agua en tres ocasiones; la primera se realizó al inicio del experimento, la segunda al pasar cuatro días y la última fue a los doce días. La tasa de biodegradación (*%TB*) se calculó con la siguiente fórmula (6).

$$\%TB = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100 \qquad (6)$$

Figura 11. Posición de las muestras (5 cm bajo tierra) para la prueba de biodegradación en tierra .

9. Resultados

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de realizar las diferentes pruebas y mediciones antes mencionadas.

9.1. Caracterización del agua de mar de Puerto Vallarta.

9.1.1. Análisis ICP-OES

Inicialmente se realizó un análisis por Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES, LAMBAMA-IPICYT) para identificar y cuantificar la concentración de los elementos químicos presentes en el agua de mar de Puerto Vallarta (SW-PV).

(A)

Analito	Unidades	SW-PV
Ba	ppm	0.05
Ca	ppm	403.31
K	ppm	451.18
Li	ppm	0.12
Mg	ppm	1012.14
Na	ppm	7580.03
Si	ppm	0.27
Sr	ppm	4.09

(B)

Analito	Unidades	SW-PV
SO^{2-}_4	ppm	12.2
PO^{3-}_4	ppm	ND
Cl^-	mg/L	3.83
F^{2-}	ppm	1.2
HCO^-_3	mg/L	2.4

Tabla 2. Resultados de ICP-OES (A) elementos químicos y (B) iones presentes en agua de mar

En la Tabla 2 (A) se muestran los elementos hallados y en la Tabla 2 (B) los iones identificados por dicho análisis. El análisis arrojo la presencia de los siguientes elementos químicos bario (Ba), calcio (Ca), potasio (k), litio (Li), magnesio (Mg), sodio (Mg), silicio (Si) y estroncio (Sr), además, se identificó la presencia de los iones de cloro (Cl^-) y flúor (F^{2-}), por otra parte, se hallaron estos compuestos; sulfato (SO^{2-}_4), fosfato (PO^{3-}_4) y bicarbonato (HCO^-_3).

9.1.2. Salinidad y Difracción de rayos X.

Adicionalmente, se midió la salinidad del agua de mar con un difractómetro, donde se obtuvo un valor de 35 $0/00$, que es proporcional a una concentración de 35 g de sal por litro, este valor se encuentra dentro del rango reportado por *Filonov et al* [58]. Para determinar la cristalinidad, primero se recuperó la sal de mar tras la evaporación del agua. Posteriormente, dicha sal se analizó mediante difracción de rayos X (DRX). En la Figura 12 se presenta el difractograma correspondiente

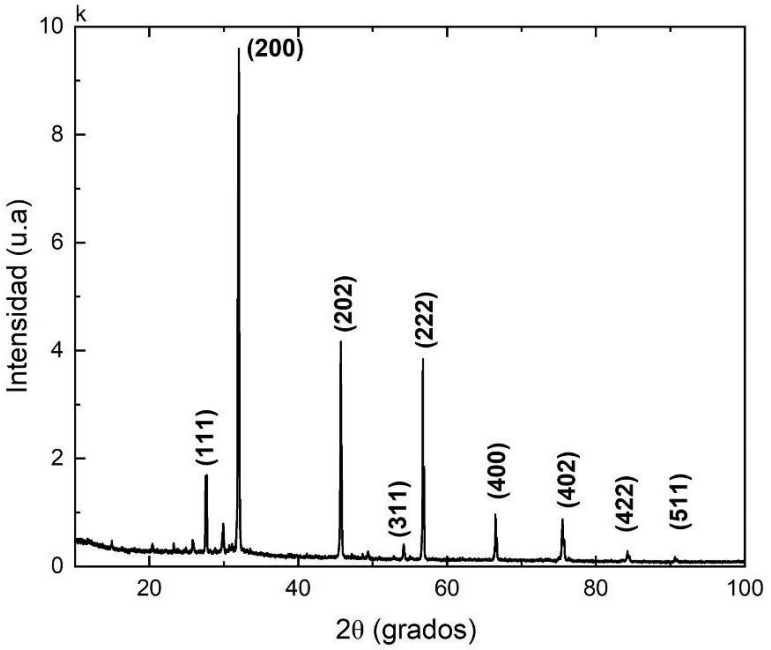

Figura 12. Difractograma de la sal obtenida del agua de mar, la cual corresponde a la fase Halita (JCPDS file, No. 96-900-6374).

Del difractograma se obtuvieron picos en los siguientes ángulos en 2 (Ɵ); 27.61°, 31.94°, 45.7°, 54.26°, 56.75°, 66.47°, 75.46°, 84.14° y 90.48°, usando la carta cristalográfica (JCPDS file, No. 96-900-6374) se identificaron los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 0 2), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 0 2), (4 2 2) y (5 1 1) respectivamente, que corresponden al cloruro de sodio (NaCl) en fase Halita [59].

9.2. Caracterización fisicoquímica elemental.

9.2.1. Microscopia de electrónica de barrido.

Se ha realizado un análisis morfológico y elemental en las superficie de las películas asi como en la sección transversal. En este caso se midieron películas de 3.5% de glicerol con 100DW, 50SW y 75SW, para este último parámetro se obtuvieron micrografías de la cara inferior y superior, para determinar si existen diferencias entre ambas caras, como consecuencia del proceso de secado característicos del método de vaciado (casting).

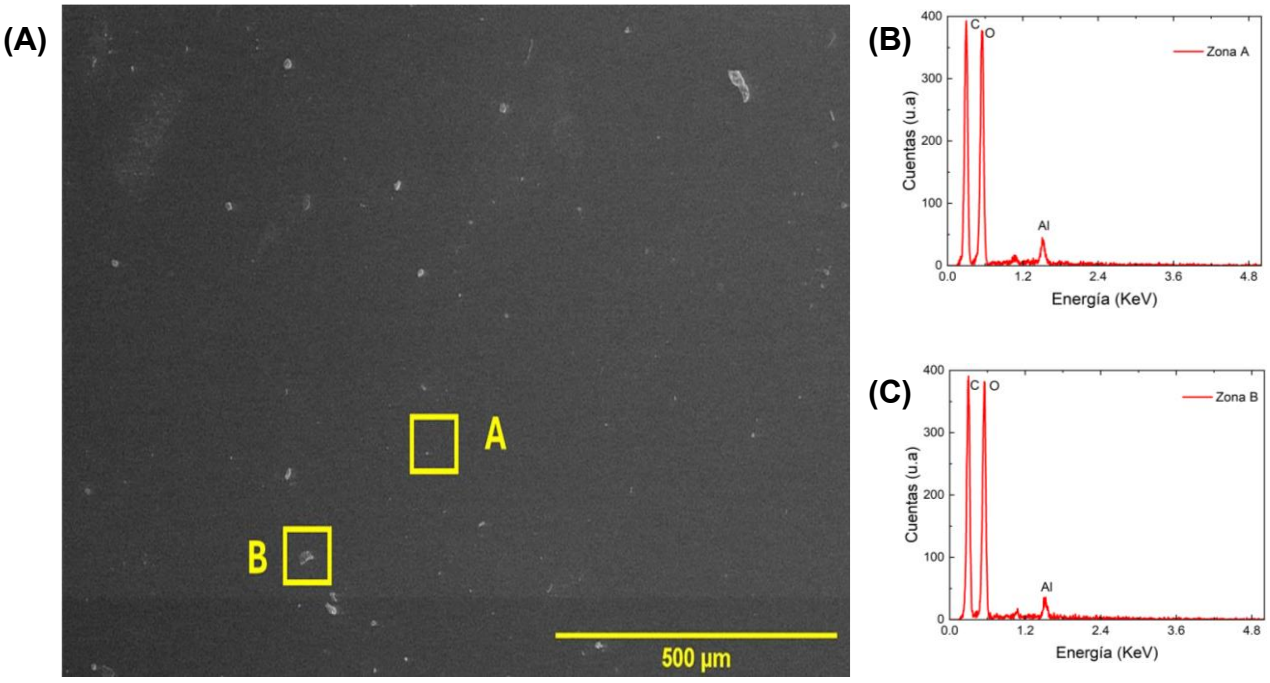

Figura 13.(A) Micrografía de electrones secundarios de la película 100DW con una magnificación de 150x y los espectros EDS de la (B) Zona A y (C) Zona B.

La Figura 13 corresponde a la micrografía de la película de 100DW con 3.5% de glicerol, se realizaron dos EDS en diferentes zonas para determinar los elementos presentes, tanto en la Zona A y Zona B muestran la presencia de carbono (C), oxígeno (O) y aluminio (Al). La presencia de estos elementos se debe a los compuestos como la pectina, glicerol, ácido cítrico y agua destilada.

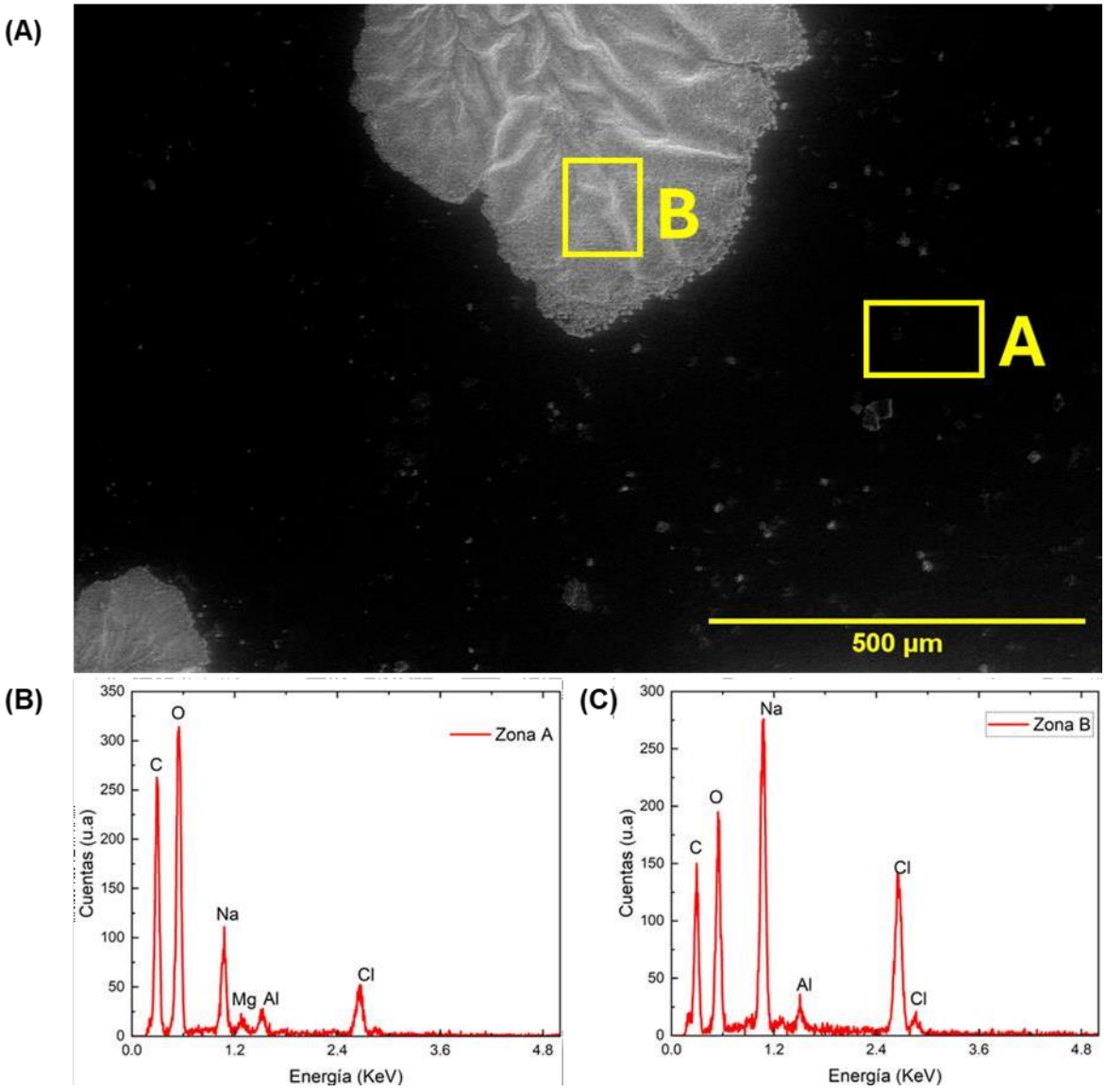

Figura 14. (A) Micrografía electrones secundarios de la película 50SW con una magnificación de 150x y los EDS de la (B) Zona A y (C) Zona B.

En la Figura 14 se muestran (A) una micrografía SEM de la superficie de la película 50SW y los espectros EDS correspondientes a las zonas A y B indicadas en la micrografía. En la Figura 14 (A), se observa la formación de cristales tipo DLA [50]. Por otra parte, los EDS de la Zona A muestran la presencia de carbono (C) y oxígeno (O) con mayor intensidad, además, de sodio (Na), magnesio (Mg), aluminio (Al) y cloro (Cl), ver Figura 14 (B). Sin embargo, en la Zona B, existe una mayor presencia de Na y Cl, también está presente el Al, C y O, pero en menor cantidad, lo que indica que efectivamente en la Zona B hay la presencia de cristales de sal, ver Figura 14 (C). Ya que esta película se fabricó con 50% de agua de mar esta es

la responsable por la aparición de Na, Cl y Mg como se reportó en los resultados de ICP-OES.

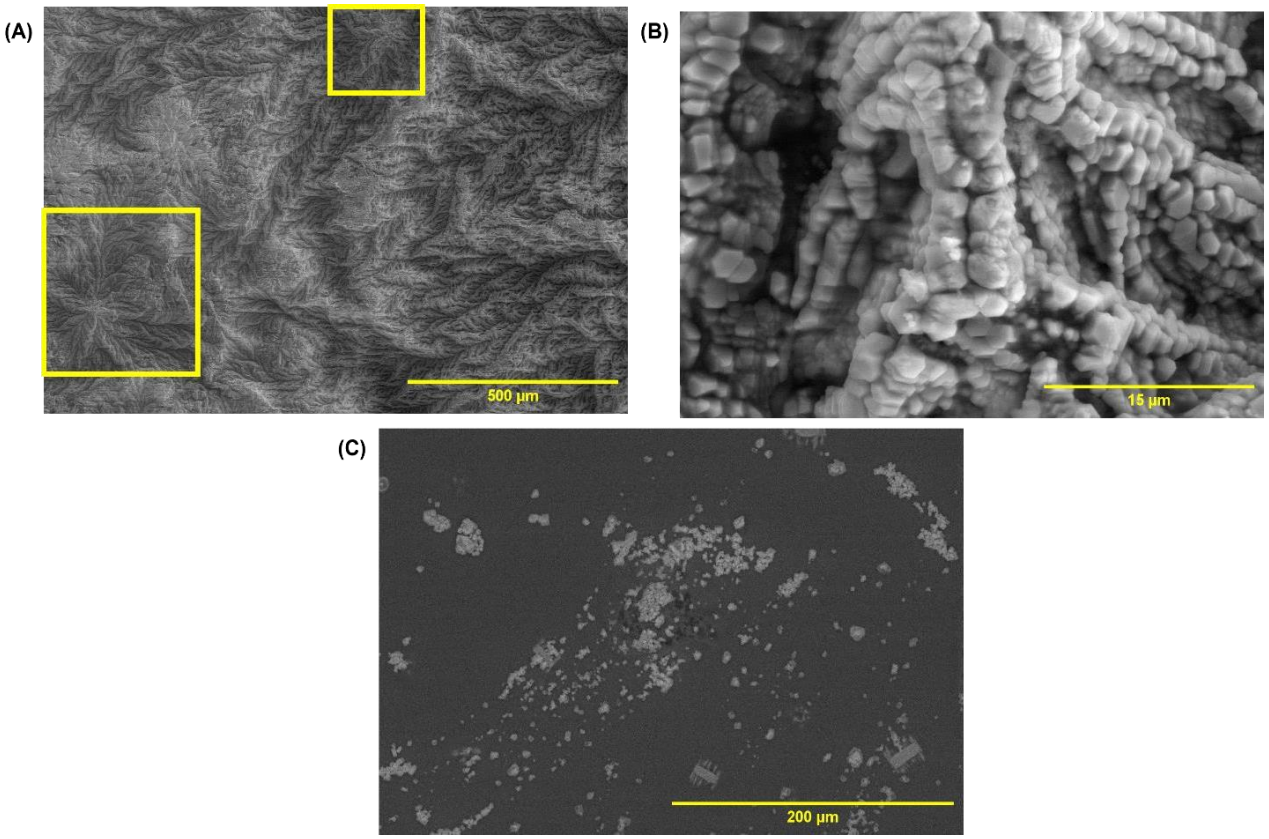

Figura 15. Micrografías de electrones secundarios de las películas 75SW (A) cara superior a una magnificación de 150x donde se observa que la superficie está completamente cubierta por cristales de sal, (B) magnificación a 5000x donde se observa el orden y la tipografía de los cristales de la capa de sal, (C) cara inferior a una magnificación de 500x donde también se observa la presencia de cristales de sal.

Para la película 75SW se tomaron micrografías de la cara superior e inferior de la muestra. En la cara superior se observa la formación de una capa de cristales de sal sobre toda la superficie de la muestra, la cual presenta estructuras cristalinas tipo cruz [50] marcadas en la Figura 15 (A). Además, se realizó una magnificación

en esta zona (ver Figura 15 (B)) para poder apreciar cómo se formada dicha capa, donde se observó que los cristales se están apilando uno sobre otro. Por otro lado, también en la cara inferior se observó la presencia de cristales de sal, ver Figura 15 (C), aunque en menor cantidad y tamaño con respecto a la superficie de la muestra. En SEM se observó que los cristales de sal van formándose en mayor cantidad sobre la superficie en función de que aumenta la concentración de agua de mar en la mezcla. Al comparar la cara de inferior con la superior de la película 75SW, evidencia la presencia de cristales en ambas zonas, aunque en diferentes cantidades, este comportamiento indica un gradiente de concentración hacia la superficie de la película, atribuible a la evaporación del agua que se lleva a cabo en mayor medida en la parte superior, lo que hace sospechar la presencia de cristales dentro de la matriz de la película. Por otro lado, los resultados de EDS son congruentes con lo mostrado en el análisis ICP-OES.

Debido a que existía la sospecha de la presencia de cristales dentro de la película, se tomaron micrografías de la sección trasversal de las películas de 5% de glicerol y las cuatro combinaciones de agua, la Figura 16 muestra las micrografías de la sección transversal. Donde la película 100DW no muestra presencia de estos cristales ya que no se usó agua de mar en su elaboración ver Figura 16.

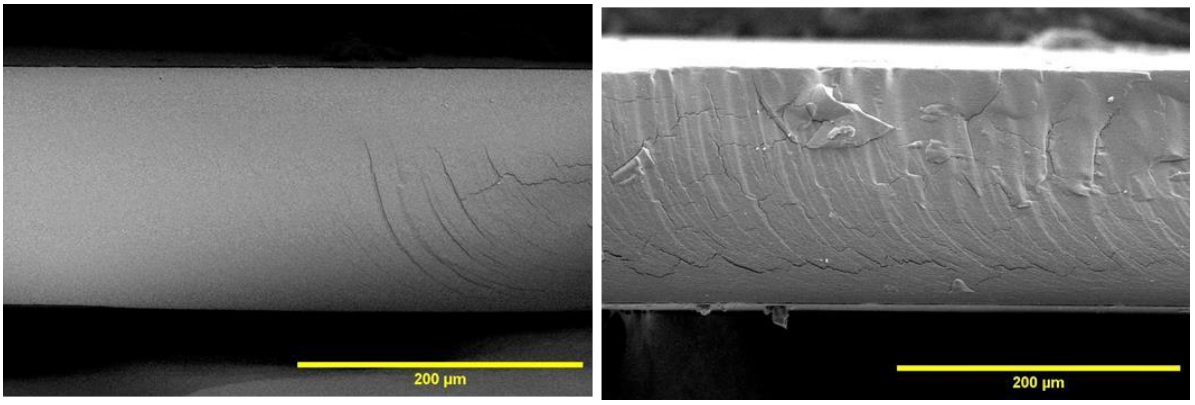

Figura 16. Micrografías de electrones secundarios de la sección transversal de la película 100DW en diferentes zonas a una magnificación de 500x.

Para la película 50SW se observó una ligera presencia de cristales dentro de la matriz como se observa en la Figura 17, de igual manera se aprecian sobre la superficie la presencia de cristales.

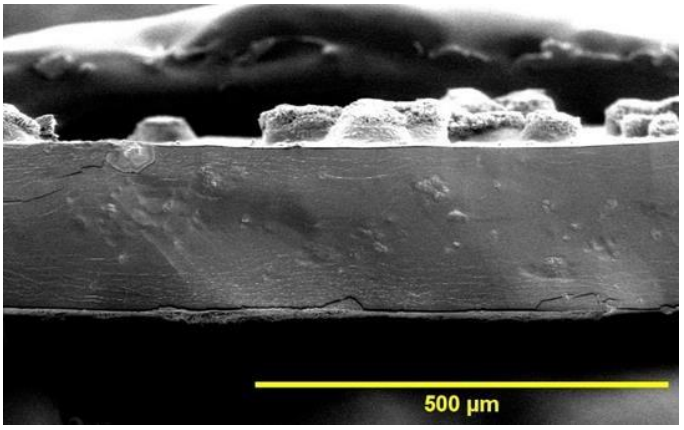

Figura 17. Micrografía de electrones secundarios de la película 50SW, presenta indicios de cristales dentro de la matriz a una magnificación de 200x.

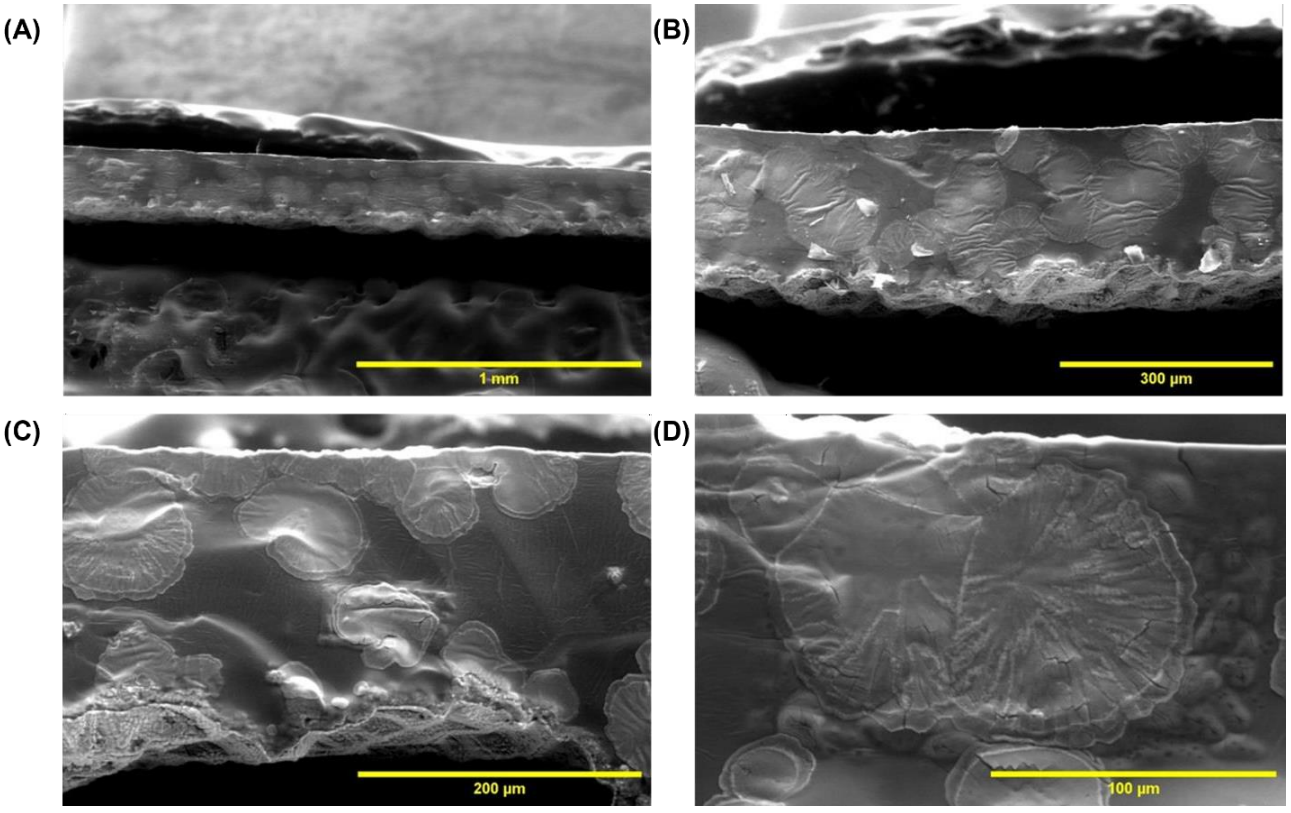

Figura 18. Micrografías de electrones secundarios de la película 75SW donde se observa la formación de islas de cristales de sal dentro de la matriz (A) y (B) a una magnificación de 100x y 205x respectivamente, además en (C) y (D) se observa

que estos cristales conectan ambas superficies, estas micrografías son a una magnificación de 500x y 1000x respectivamente.

En la película de 75SW se observa la formación de islas de cristales dentro de la matriz como se observa en la Figura 18 (A) y (B), además, se observa que estas islas conectan las dos superficies de la película ver Figura 18 (C) y (D).

Por último, en la película 100SW hay una mayor presencia de cristales de sal dentro de la matriz incluso se observan cúmulos de un mayor tamaño, donde algunos deforman parte de la película ver Figura 19 (A), (B) y (C). La Figura 19 (D) es un espectro EDS, en el cual se observa la presencia de sal y los demás componentes de las películas.

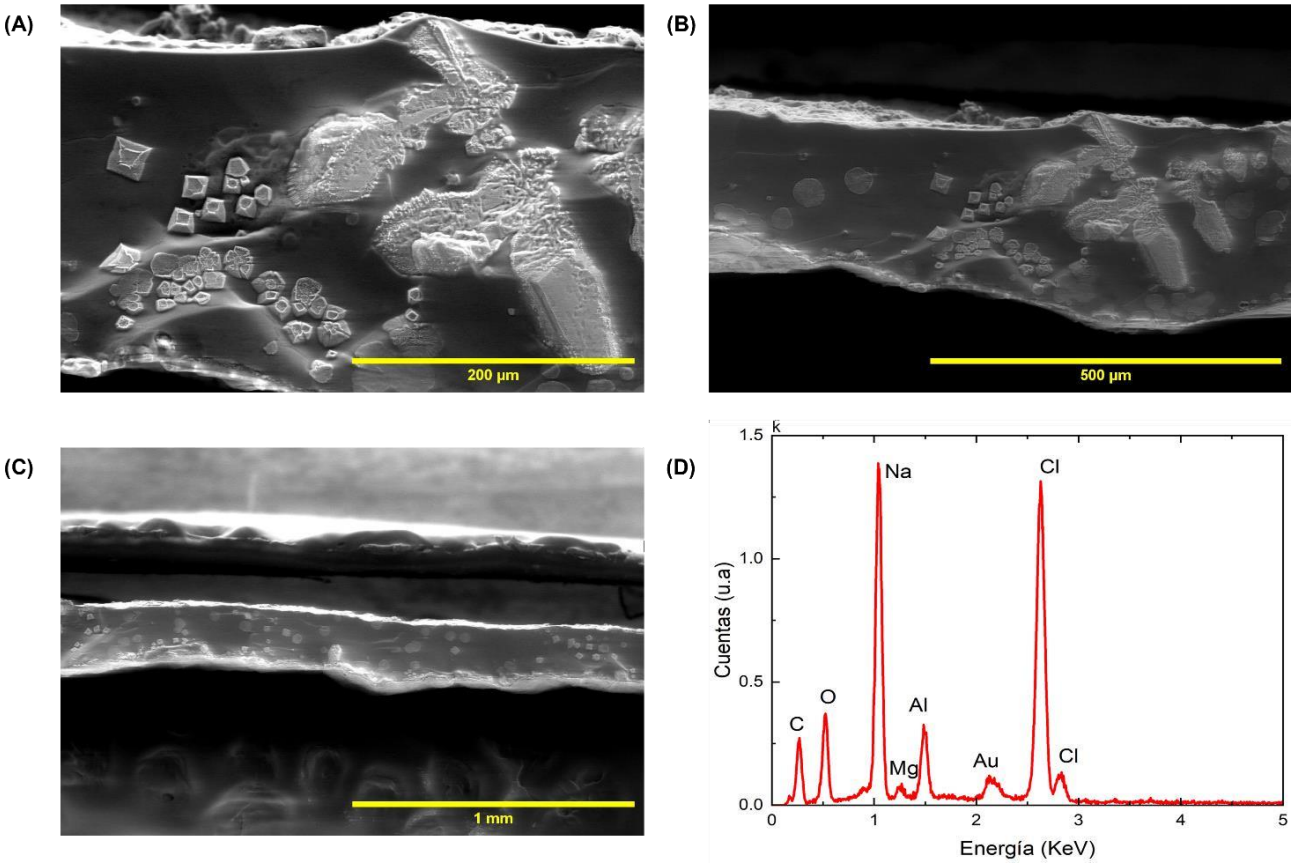

Figura 19. (A), (B) y (C) Micrografías de electrones secundarios de la película 100SW donde se observa una mayor cantidad de cristales de sal dentro de la matriz, (D) análisis EDS, donde se observa la presencia de sal a lo largo sección transversal de las películas.

9.2.2. Difracción de rayos X.

Se realizó un análisis por difracción de rayos X de la películas con el fin de identificar las fases cristalinas y su estructura. En la siguiente Figura 20, se muestran los difractograma de las películas con 5% de glicerol para todas las concentraciones de agua de mar (A) 100DW, (B) 50SW, (C) 75SW y (D) 100SW.

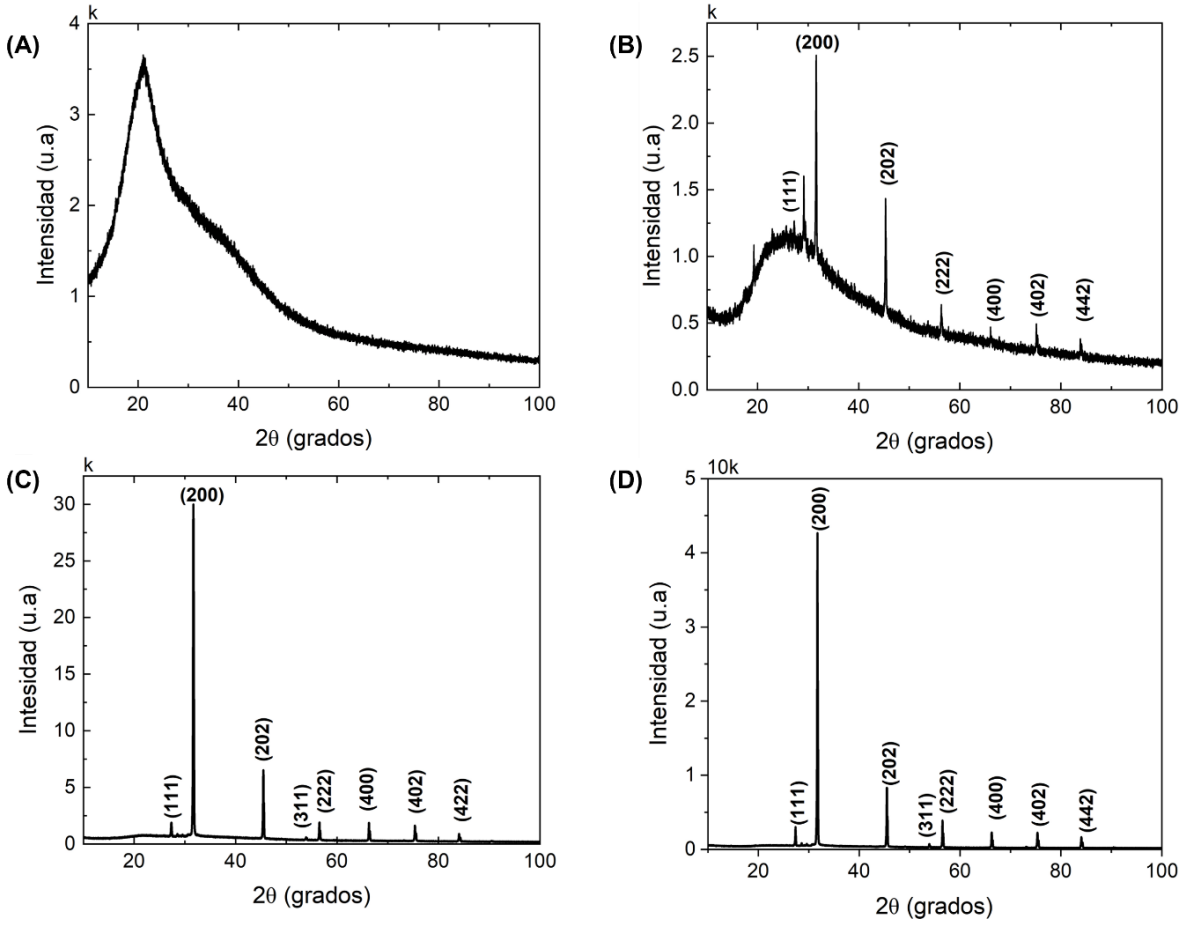

Figura 20. Difractograma (A) 100DW, (B) 50SW, (C) 75SW, (D) 100SW con 5% de glicerol (JCPDS file, No. 96-900-6374).

.

El primer difractograma es de la película 100DW que no contiene agua de mar, y por lo tanto no contiene cristales de sal, ver Figura 20 (A), la forma de la señal indica que se tiene una fase semi amorfa consistente con los resultados reportados en la literatura para películas a base de pectina [60,61], el segundo difractograma (Figura

20 (B)) pertenece a la muestra 50SW, en este caso la señal presenta una fase semi amorfa, pero presenta la aparición de picos que indican la presencia de una fase cristalina, los estos se encuentran en 27.61°, 31.94°, 45.7°, 56.75°, 66.47°, 75.46° y 84.14°, los cuales corresponden a los siguientes planos cristalinos (1 1 1), (2 0 0), (2 0 2), (2 2 2), (4 0 0), (4 0 2) y (4 2 2) respectivamente, pertenecientes a una fase cristalina llamada Halita del NaCl [59]. Por otro lado, en los dos difractograma restantes (Figura 20 (C) y (D)) se observa una fase cristalina sin parte amorfa, comparando los ángulos con los de la sal de mar (Figura 12) estos de igual manera corresponden a la fase Halita.

Gracias a DRX se confirmó que los recubrimientos observados en la superficie de las películas corresponden a la formación de cristales de sal en la fase Halita. A medida que el porcentaje de agua de mar incrementaba, los difractogramas pasaron de una fase semi amorfa a una completamente cristalina, lo que refuerza el comportamiento descrito en SEM.

9.2.3. Análisis termogravimétrico.

Se realizó el análisis termogravimétrico de las películas para estudiar la estabilidad térmica y los patrones de descomposición de las diferentes combinaciones de concentración de agua de mar y glicerol. La Figura 21 muestra las curvas de peso en función de la temperatura para las muestras con (A) 3.5%, (B) 5% y (C) 7% de glicerol para todas concentraciones de agua de mar.

En la Figura 21 (A) se observa que la muestra control (sin agua de mar, 100DW) presenta tres perdidas de peso, en la primera tuvo una pérdida de 14.31% en un rango de 27°C a 86°C, esta caída se le puede atribuir al contenido de humedad de la película, la segunda caída fue de 69.22% en un rango de 107°C a 407°C, correspondiente a la degradación de la pectina y compuestos volátiles de la película [62,63], posteriormente decreció lentamente hasta un valor de 7.997% en peso a una temperatura de 980°C, esto se atribuye a un proceso de carbonización de la muestra [64]. Para las curvas de las películas con agua de mar presentan cuatro perdidas de peso, la primera es atribuida a la perdida de humedad de las películas

por la evaporación de humedad residual, ya que se encuentra entre 26°C y 160°C para las tres concentraciones de agua de mar.

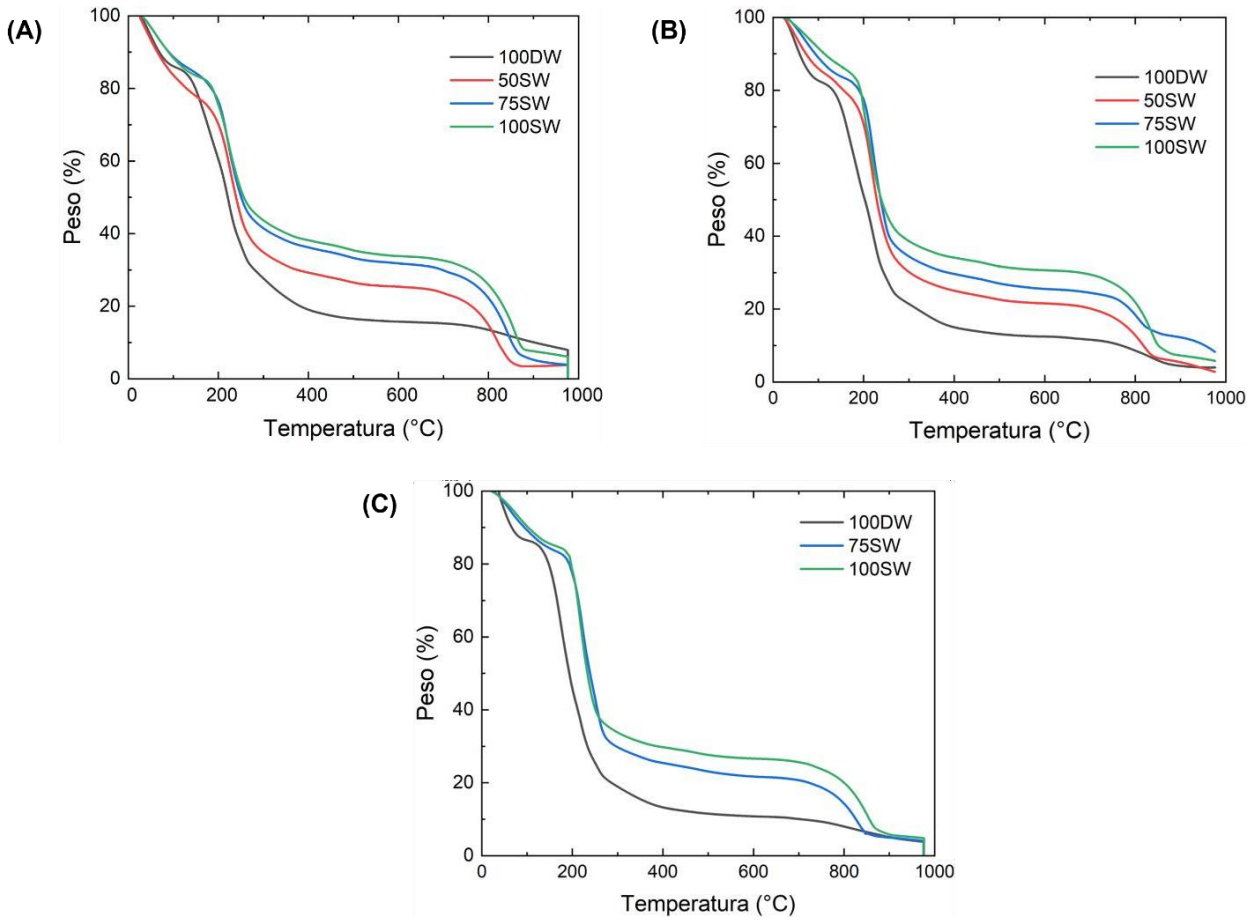

Figura 21. Curvas TGA para películas de pectina con (A) 3.5%, (B) 5% y (C) 7% de glicerol para todas concentraciones de agua de mar.

Posteriormente presentan una caída de peso entre 160°C y 306°C, donde se tiene una pérdida de 48.09%, 49.08% y 44.66% para 50SW, 75SW y 100SW respectivamente, esto se atribuye a la degradación de la pectina y compuestos volátiles de la película, seguido de una caída lenta entre 300 a 700°C, correspondientes a aun proceso de carbonización [64]. Si bien la última caída de peso se presentó en un rango de temperatura entre 700°C y 890°C, correspondiente a los residuos de sal, donde hubo una pérdida de 21.79%, 27.08% y 26.06% para 50SW, 75SW y 100SW respectivamente, nótese que existe una menor pérdida de

peso en función del aumento de la concentración de agua de mar en las películas de pectina.

Para 5% y 7% de glicerol (ver Figura 21 (B) y (C)), las curvas presentan la misma tendencia que las de 3.5% de glicerol, sin embargo, el valor de la pérdida de peso en cada una de las caídas varía de acuerdo con la cantidad de agua de mar usada en su formulación.

9.2.4. Pruebas mecánicas.

Se realizaron las pruebas mecánicas con la finalidad de observar los cambios en las propiedades de las películas como resultado de la adición de agua de mar. En particular, se midieron las curvas de esfuerzo – deformación a partir de las cuales se determinó el módulo de Young, esfuerzo y deformación por tracción. En la Figura 22 (A) se observa que, para las muestras 100DW, el valor del módulo de Young disminuye conforme incrementa la concentración de glicerol. Esta tendencia se repite en las diferentes mezclas de agua de mar y destilada Figura 22 (B).

Este comportamiento concuerda con lo reportado por Gouveia et al., 2019; Tarique et al., 2021 [56,65], donde mencionan que al agregar una mayor cantidad de glicerol se producen películas más flexibles, homogéneas y con una superficie más uniforme. Esto se debe a que el glicerol actúa como plastificante, interponiéndose entre las cadenas del polímero y reduciendo las interacciones intermoleculares.

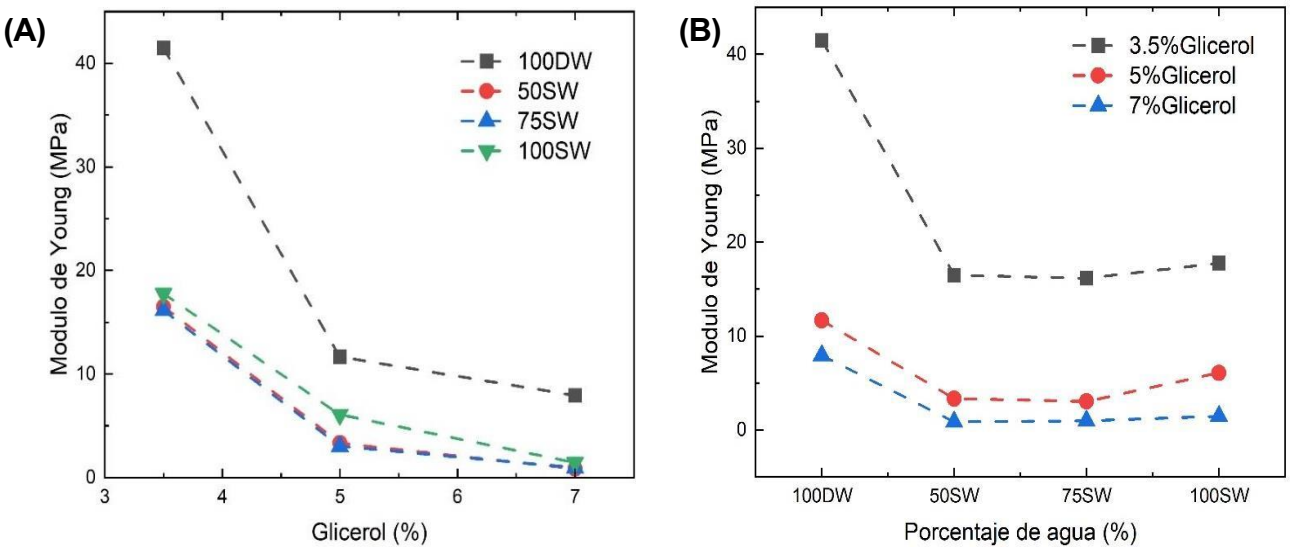

Figura 22. (A) Comportamiento del módulo de Young en función de la concentración de glicerol, (B) Comportamiento del módulo de Young en función de la concentración del agua de mar en la formulación.

Por otro lado, el esfuerzo de tracción presenta el mismo comportamiento que el módulo de Young, es decir, disminuye en función de que incrementa la concentración de glicerol y de agua de mar (ver Figura (23)). Esto es congruente ya que, el glicerol se inserta entre las cadenas poliméricas, aumentando el espacio libre y la movilidad, lo que reduce la cohesión y la firmeza de las películas [56].

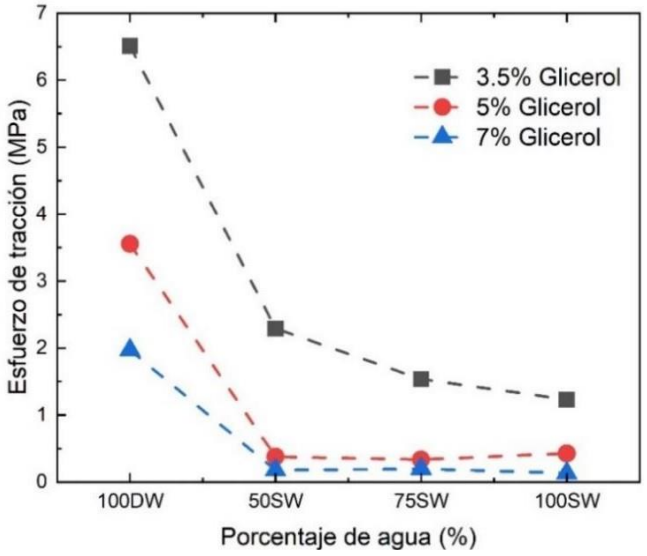

Figura 23. Comportamiento del esfuerzo de tracción en función de la concentración de agua de mar.

A su vez, en la Figura 24 se observa un incremento en el valor de la deformación por tracción, al menos en las películas 50SW, con respecto a las que no tienen agua de mar. Este comportamiento es ocasionado por el glicerol, ya que aumenta la movilidad de las cadenas poliméricas [66] y, por lo tanto, hay una mayor flexibilidad de las películas.

Sin embargo, para 75SW y 100SW, la deformación disminuye (ver Figura (24)). Este efecto se lo podemos atribuir al hecho de que estas películas tienen una mayor cantidad de cristales tanto en la superficie como en el interior, lo que genera estructuras más rígidas y quebradizas que las de 50SW.

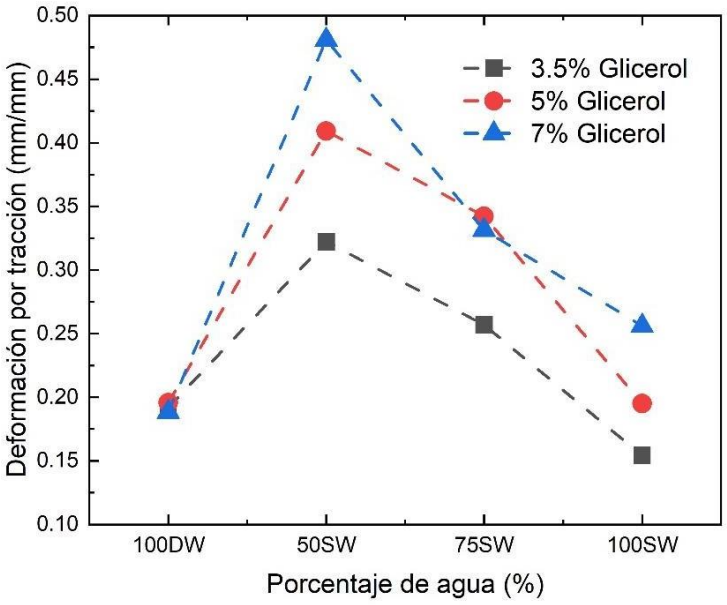

Figura 24. Comportamiento de la deformación por tracción en función de la concentración de agua de mar.

9.3. Caracterización de barrera de agua.

9.3.1. Porcentaje de humedad

Esta prueba se realizó para determinar el contenido de humedad de las películas, buscando una tendencia y dependencia con la cantidad de plastificante y agua de mar utilizada en su fabricación, en la Figura 25, se muestran los resultados obtenidos.

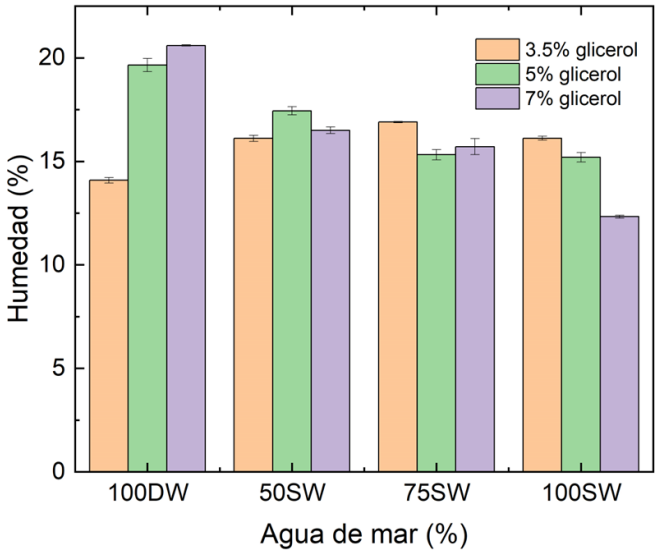

Figura 25. Contenido de humedad de las diferentes concentraciones de agua de mar y glicerol.

Los valores de contenido de humedad para 100DW aumentan en función de la concentración de glicerol, con 14.09%, 19.65% y 20.60 % para 3.5%, 5% y 7% de glicerol respectivamente. Este comportamiento es el esperado, ya que, al incrementar la cantidad de plastificante, hay un incremento del espaciamiento entre las cadenas poliméricas [36-39].

Mientras que para los parámetros 50SW y 75SW no presentan una relación en función de la concentración de glicerol, por otro lado, en 100SW los valores de humedad disminuyen en función de la concentración de glicerol, para 3.5%, 5% y 7% con 16.12%, 15.20% y 12.33% de humedad respectivamente.

9.3.2. Absorción de agua.

Se evaluó la capacidad de absorción de agua de las películas con el objetivo de determinar su comportamiento y estabilidad en un medio acuoso. En la Figura 26 (A) se muestran los resultados para las muestras 100DW a diferentes concentraciones de glicerol, donde se observa un incremento en el valor máximo de absorción para los valores mayores de glicerol. Este efecto es ocasionado por la pectina y el glicerol, ya que son hidrofílicas e higroscópicas, es decir, tienen la

capacidad de absorber y retener agua [67]. Además, al estar añadiendo más plastificante a la formulación, se está generando un mayor espaciamiento entre las cadenas poliméricas, lo que ocasiona una mayor interacción de la estructura con el agua [66].

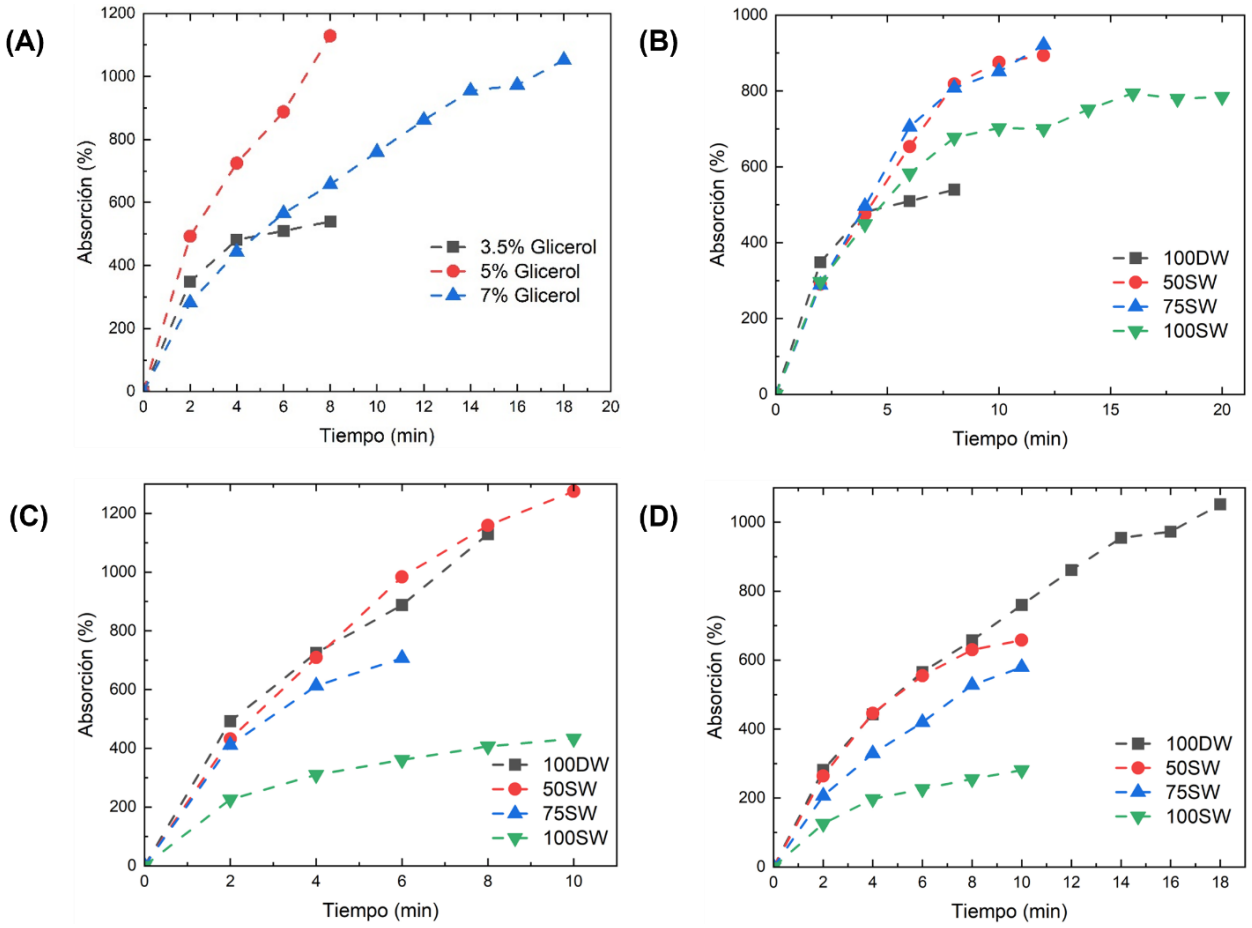

Figura 26. (A) Curvas de absorción de agua de las muestras 100DW, (B), (C) y (D) resultados de absorción de las diferentes concentraciones de agua de mar con 3.5%, 5% y 7% de glicerol respectivamente.

Desde otro enfoque, la Figura 26 (B) muestra los resultados de las películas variando la concentración de agua de mar y manteniendo constante la concentración de glicerol, donde se observa que las muestras con agua de mar presentan una mayor absorción que la muestra que no tiene agua de mar. Este

efecto se le atribuye a la cantidad de sal presente en las películas, ya que la sal de mar también tiene propiedades higroscópicas e hidrofílicas [68].

Por otro lado, las Figuras 26 (C) y (D) muestran los resultados de las películas con 5% y 7% de glicerol, respectivamente. Se observa que la absorción es menor para las formulaciones con mayor cantidad de agua de mar comparado con la de 100DW (ver Figura 20 (C)). Por último, todas las formulaciones que tienen agua de mar tienen una menor absorción comparada con la de referencia (ver Figura 26 (D)).

9.3.3. Solubilidad en agua.

Durante la prueba de solubilidad, se observó un incremento en el porcentaje de materia solubilizada para las muestras con una concentración de 5% de glicerol comparado con las de 3.5%. Este fenómeno se debe directamente a la cantidad de plastificante que contiene la muestra [68]. Sin embargo, para las muestras con 7% de glicerol, se presenta una disminución del porcentaje de solubilidad, aunque es mayor al 80%. Esta tendencia está presente en todas las formulaciones de glicerol y agua de mar, ver Figura 27 (A).

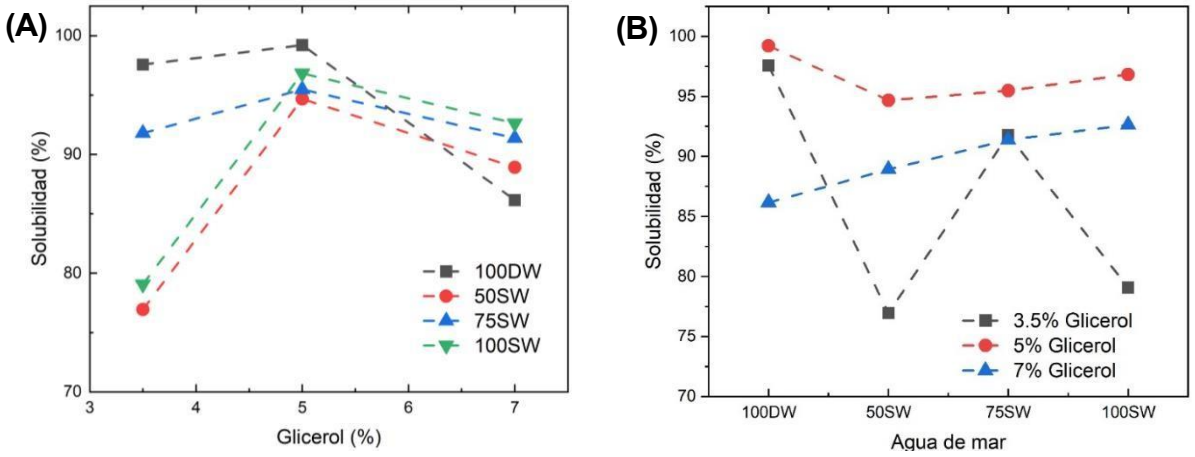

Figura 27. (A) Comportamiento de la capacidad de solubilidad en función de la concentración de glicerol, (B) Comportamiento de la capacidad de solubilidad en función de la concentración del agua de mar en la formulación.

Por otro lado, cuando se analiza el comportamiento de la solubilidad en función de la cantidad de agua de mar (ver Figura 27 (B)), se observa que las muestras con 3.5% de glicerol tienen un comportamiento irregular, ya que hay incrementos y disminuciones conforme aumenta la concentración de agua de mar. Para las películas con 5% de glicerol, existe una disminución en la solubilidad cuando tiene el 50% de agua de mar; sin embargo, este valor incrementa conforme aumenta la concentración de agua de mar. Además, para las muestras con 7% de glicerol, se observa un incremento en la solubilidad conforme incrementa la cantidad de agua de mar en la formulación.

9.4. Degradación y biodegradación.

9.4.1. Degradación en agua dulce.

Esta prueba se realizó con la finalidad de medir la capacidad de degradación de las películas de pectina en agua destilada; los resultados obtenidos se muestran a continuación.

En la Figura 28 (A) se observa que el comportamiento de las curvas de las películas de 100DW tiene forma de U, donde inicialmente existe una disminución hasta llegar a un valor máximo; posteriormente comienza a subir. Durante los primeros minutos de la prueba, todas las combinaciones de glicerol muestran una disminución considerable en el porcentaje de materia degradada en agua. Esto se debe al proceso de absorción de agua antes descrito.

Posteriormente, comienza la degradación de la red polimérica hasta llegar a un 100%. Para estas condiciones, el incremento de glicerol de 3.5% a 7% reduce la velocidad de degradación. Esto es ocasionado por la separación de las cadenas poliméricas generada por la adición de más plastificante.

En la Figura 28 (B) se muestran los resultados del proceso de degradación en agua destilada de las películas de 3.5% de glicerol y los diferentes porcentajes de agua de mar. Se observa que las curvas presentan la misma tendencia que las muestras de control. En este caso las curvas que tienen agua de mar tardan más tiempo en degradarse por completo, esto puede ser ocasionado por la sal cristalizada dentro

de la estructura, ya que, la sal de mar tiene propiedades higroscópicas e hidrofílicas [68].

Por otro lado, las películas con 5% y 7% de glicerol, de igual manera presentan la misma tendencia en forma de U. Sin embargo, para 7% de glicerol (ver Figura 28 (D)) se observa un menor tiempo de degradación en las muestras con agua de mar.

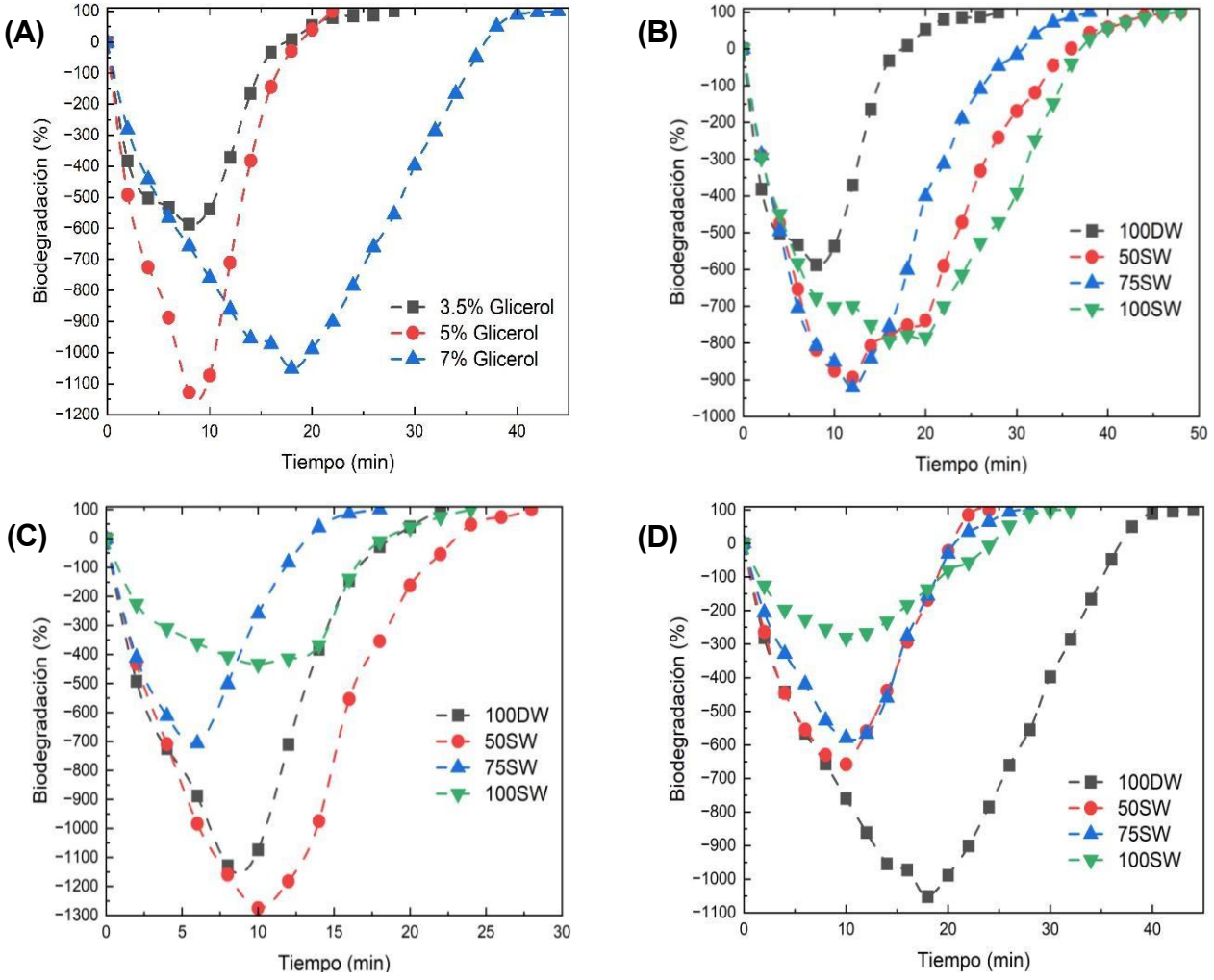

Figura 28. (A) Curvas de degradación en agua dulce de las muestras 100DW, (B), (C) y (D) resultados de degradación en agua dulce de las diferentes concentraciones de agua de mar con 3.5%, 5% y 7% de glicerol respectivamente.

9.4.2. Conductividad eléctrica.

En la Figura 29 se muestra el comportamiento de la conductividad eléctrica del medio acuoso después de la inmersión de las películas de pectina en agua destilada; esta es una manera indirecta de cuantificar los compuestos iónicos liberados por el material. Se observa que, en general, la conductividad aumenta conforme incrementa la concentración de agua de mar utilizada en la preparación. Esto es congruente, ya que, al haber una mayor cantidad de iones provenientes del agua de mar, existe una mayor probabilidad de que se liberen más iones al medio. Las películas con 100SW presentan los valores más altos de conductividad, superando los 120 µS/cm para la muestra con 7% de glicerol.

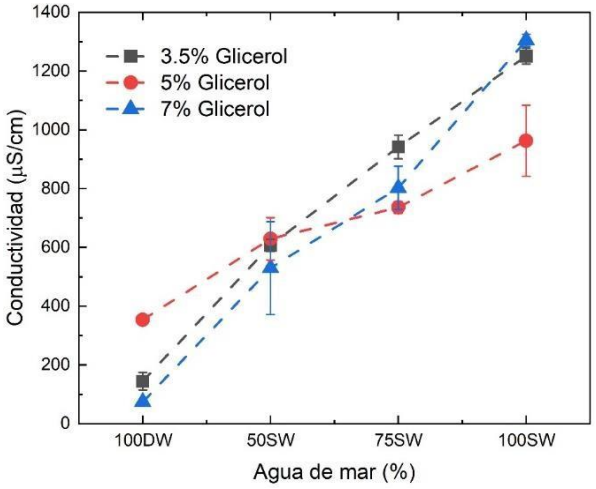

Figura 29. Comportamiento de conductividad eléctrica en función de la concentración del agua de mar.

9.4.3. Biodegradación en agua de mar.

El propósito de realizar este ensayo es estudiar el comportamiento de la degradación de las películas en un ambiente marino, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 30.

Para la mayoría de las concentraciones de agua de mar y de glicerol las curvas exhiben la misma tendencia, en los primeros minutos presentan una disminución

en el porcentaje de biodegradación hasta llegar a un mínimo, para luego incrementar hasta llegar al 100%, la primera parte de la curva se debe al proceso de absorción de agua de las películas. Para las muestras con 3.5% de glicerol con 75SW y 100SW se degradaron por completo a los 55 minutos de iniciar la prueba, mientras que 100DW y 50SW tardaron 15 minutos más, Figura 30 (A).

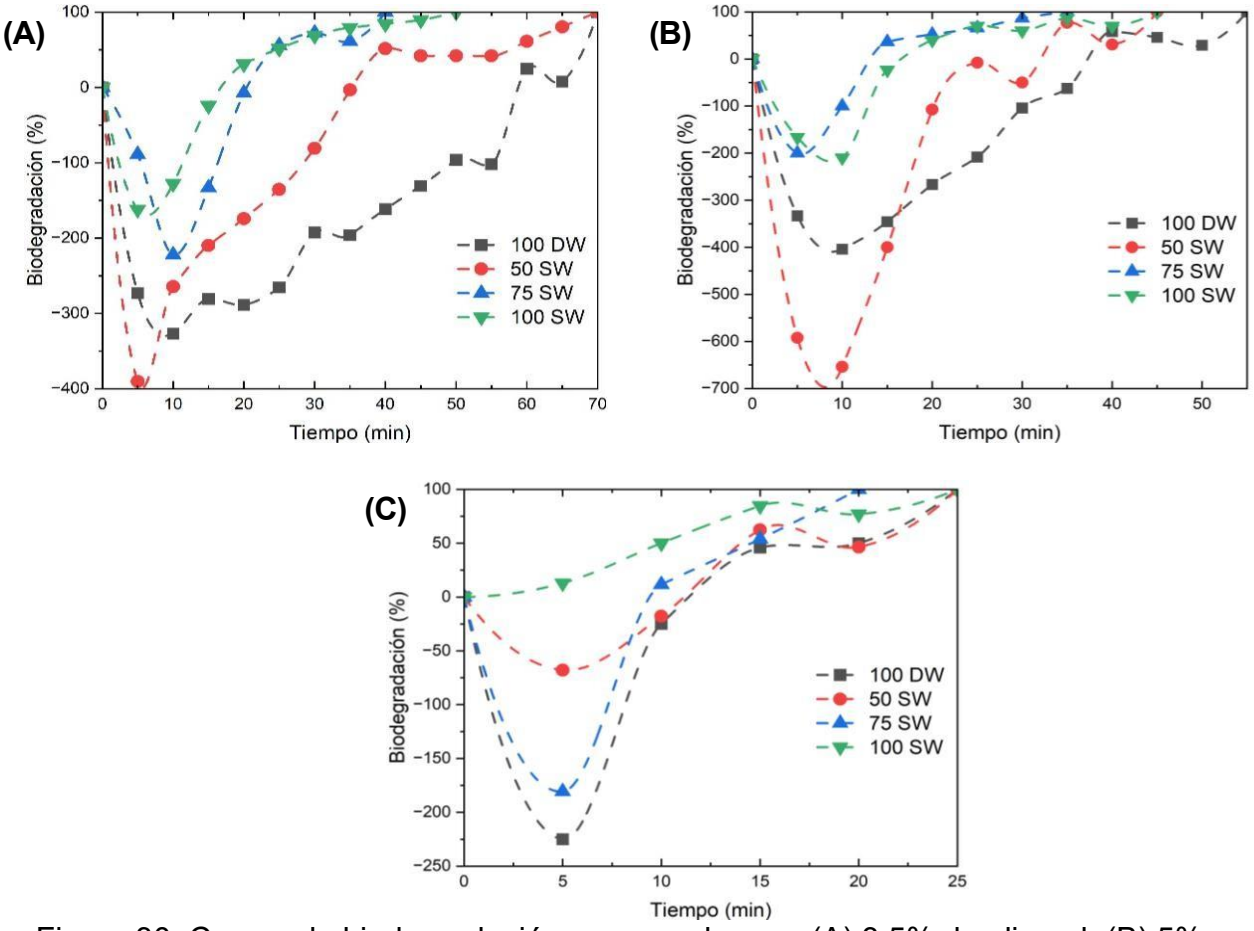

Figura 30. Curvas de biodegradación en agua de mar, (A) 3.5% de glicerol, (B) 5% de glicerol, (C) 7% de glicerol, en función del tiempo.

Por otro lado, las películas con 5% de glicerol terminan en diferentes tiempos para 100DW, 50SW, 100SW y 75SW el tiempo fue de 55min, 50 min, 45 min y 35 min respectivamente, Figura 30 (B). Por último, para las muestras con 7% de glicerol con 100DW, 50SW y 100SW se degradaron a los 25 minutos, mientras que la muestra 75SW tardo 20 minutos en degradarse, Figura 30 (C). En promedio las

películas con 3.5% de glicerol se degradaron a los 60 minutos, las de 5% en 46 minutos y las de 7% en 23 minutos. Por lo tanto, las películas con 7% de glicerol se degradan con una mayor rapidez que las de 5% y 3.5% de glicerol. Además, todas las películas con sal se degradaron con una mayor rapidez en comparación con las de control.

9.4.4. Biodegradación en tierra.

En este ensayo, se observa para las muestras 100DW, un primer decremento en las curvas hasta llegar a un máximo (ver Figura 31 (A)), el cual se atribuye a la absorción de agua del primer riego y posteriormente incrementa el valor de degradación. En el segundo riego, se comporta de la misma manera, pero el decremento es en menor cantidad; sin embargo, en el tercer riego, ya no se presenta este comportamiento, iniciando el proceso de biodegradación hasta llegar al final de los 30 días.

Para las diferentes concentraciones de glicerol y agua de mar las curvas presentan la misma tendencia que las muestras control ver Figura 31 (B), (C) y (D). Para todas las concentraciones de glicerol, se observa un mayor decremento en las muestras de 100DW respectivamente; además, presentan una mayor cantidad de material al final de la prueba. Por otro lado, las películas de 100SW tuvieron una menor absorción en las diferentes concentraciones de glicerol; además, fueron las que se degradaron más rápido.

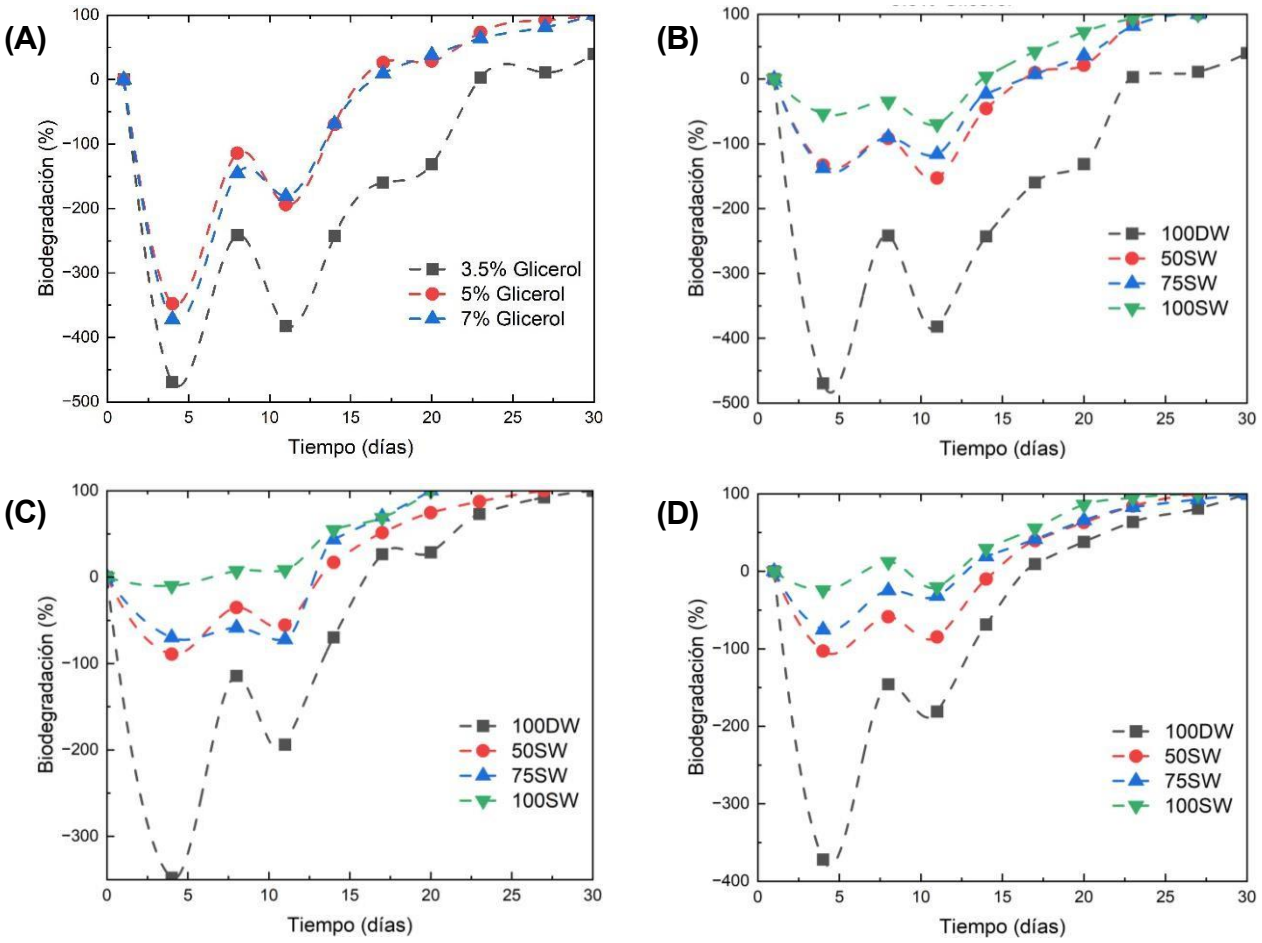

Figura 31. (A) Curvas de biodegradación en tierra dulce de las muestras 100DW, (B), (C) y (D) resultados de biodegradación en tierra dulce de las diferentes concentraciones de agua de mar con 3.5%, 5% y 7% de glicerol respectivamente.

10. Discusión.

Como se ha observado, las películas fabricadas con agua de mar presentan cristales tanto en la superficie como en el interior de la matriz, esto se atribuye al proceso de evaporación del agua durante la etapa de secado. El análisis mediante SEM reveló que el tipo de cristales varía entre la superficie y el bulto, lo cual se debe a las distintas condiciones de evaporación en estas zonas. Además, al interior del bulto la evaporación es diferente con respecto a la superficie y al resto de la matriz. Esta variación genera cristales con morfologías distintas, dependiendo de la distancia entre la cara inferior y la superficie.

También se observó un aumento significativo en la cantidad de cristales al incrementar la proporción de agua de mar utilizada en su formulación. La presencia y cantidad de estos cristales influyen notablemente en las propiedades térmicas, mecánicas y de permeabilidad al agua de las películas obtenidas.

Para que ocurra un proceso de cristalización, primero la solución debe alcanzar la sobresaturación, ya que es una condición necesaria para que empiece la formación de una nueva fase sólida. Después ocurre la nucleación, donde pequeñas agrupaciones de moléculas o iones forman núcleos que pueden crecer como cristales estables. Seguido de la nucleación, comienza la etapa de crecimiento cristalino, en la cual los núcleos aumentan su tamaño al incorporar más soluto de la solución [69,70]. Posteriormente, ocurre la maduración de Ostwald, donde los cristales pequeños se disuelven y sirven como alimento para el crecimiento de cristales más grandes, aumentando la uniformidad y el tamaño promedio [71,72]. En diversos sistemas, la cristalización no es directa, ya que, pueden formarse fases amorfas o metaestables antes de llegar a la fase cristalina estable, siguiendo las etapas de Ostwald [71, 73-75].

Por otra parte, según Alipour et al. [50], en películas delgadas evaporativas, la formación de patrones cristalinos puede ser muy variada, incluyendo desde estructuras dendríticas, ramificadas o en forma de dedos, hasta patrones fractales como estructuras en forma de río, en forma de cruz y estructuras tipo DLA (Agregación Limitada por Difusión), dependiendo de la velocidad de evaporación y de la viscosidad local ver Figura 32.

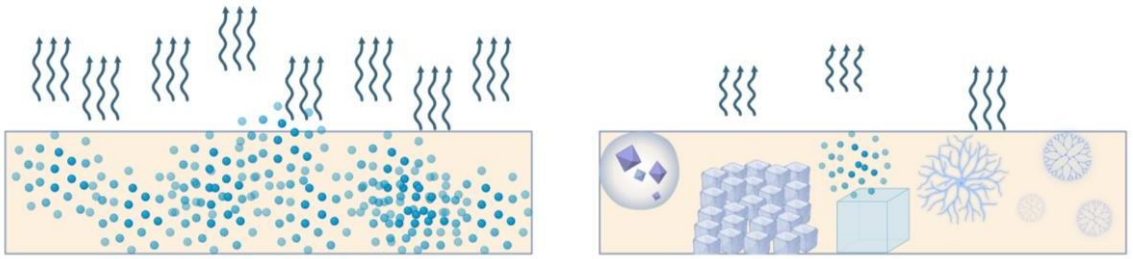

Figura 32. Proceso de evaporación y cristalización de una solución salina donde se muestra las diferentes morfologías de los cristales que se pueden obtener.

Las micrografías obtenidas por SEM muestran una cristalización superficial evidente en las películas fabricadas con agua de mar, donde se observaron formaciones ramificadas tipo dendríticas distribuidas a lo largo de la superficie de las películas, esto es ocasionado a la alta tasa de evaporación en la superficie, lo cual impone un proceso de nucleación más rápido con más sitios, resultando en más agrupaciones, pero de menor tamaño y más cercanas entre sí [50]. Además, se observó la presencia de cristales de sal cúbicos y de mayor tamaño dentro de la matriz polimérica. Este comportamiento puede ser atribuido al hecho de que, en un inicio del proceso de secado, con suficiente agua, los iones de sal con una alta movilidad producen grandes cristales cúbicos [50]. Sin embargo, a medida que la evaporación continúa y la viscosidad aumenta debido a la pérdida de agua, la movilidad de los iones disminuye, lo que provoca un cambio en el crecimiento de los cristales cúbicos pasando de un crecimiento uniforme a uno no uniforme, concentrándose en las esquinas y formando patrones dendríticos. Adicionalmente, se observó la presencia de cristales de sal de menor tamaño en la parte inferior de las películas con agua de mar en su formulación.

El comportamiento de la cristalización en las diferentes secciones de las películas indica la formación de un gradiente de salinidad. A partir del análisis por difracción de rayos X , se identificó que los cristales presentes en las películas corresponden a la fase halita (NaCl), la cual cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) [76].

El análisis TGA permitió identificar los eventos de descomposición térmica asociados a sus componentes principales. Se observaron tres caídas importantes;

la primera se atribuyó a la evaporación del agua residual en las películas; la segunda caída es la degradación de la pectina, glicerol y ácido cítrico, en un rango de 120 a 300 °C para las muestras control [63,77]. Por otro lado, al agregar agua de mar a la formulación, incremento la temperatura a la que ocurre la degradación significativa de la pectina, debido a las interacciones iónicas con los grupos carboxilato de la pectina. Esto refuerza la red polimérica y aumenta la energía necesaria para romper la estructura durante el calentamiento, retrasando la pérdida de masa y la ruptura de enlaces [78-80]. Después, se observó una pérdida de masa lenta entre 300- 800 °C; esto se puede atribuir a un proceso de carbonización, el cual ocurrió a porcentajes de masa proporcionales a la concentración de agua de mar usada en su formulación. Por último, se observó una tercera caída en las películas con cristales de sal en 800°C, la cual corresponde a residuos provenientes de las sales. Debido a la disposición de los cristales en las películas, el sistema puede ser tratado como un material compuesto, en los cuales se adicionan agentes de relleno de diferente naturaleza con la finalidad de reforzar la matriz polimérica [22]. En este tipo de materiales, el relleno puede funcionar como un refuerzo o no, todo depende sus propiedades, su distribución en la matriz y de la adhesión de ambas fases. Ya que cuando el material es sometido a una esfuerzo, la matriz transmite la tensión al relleno a través de la interfaz. Es de suma importancia el efecto de la distribución del relleno en el sistema, al tener un relleno distribuido de manera uniforme en la matriz permite el paso de la carga sin agrietamiento ni delaminación (ver Figura 33 (A)). Por otro lado, una dispersión y aglomeramiento del material de relleno genera puntos de concentraciones de tensiones dentro del compuesto, es decir, se generan discontinuidades físicas que no pueden soportar fuerzas mecánicas (ver Figura 33 (B)). El tipo de estructura y propiedades finales de los materiales compuestos, en especial las mecánicas , dependen del relleno y de la matriz polimérica, así como la interacción entre ellos.

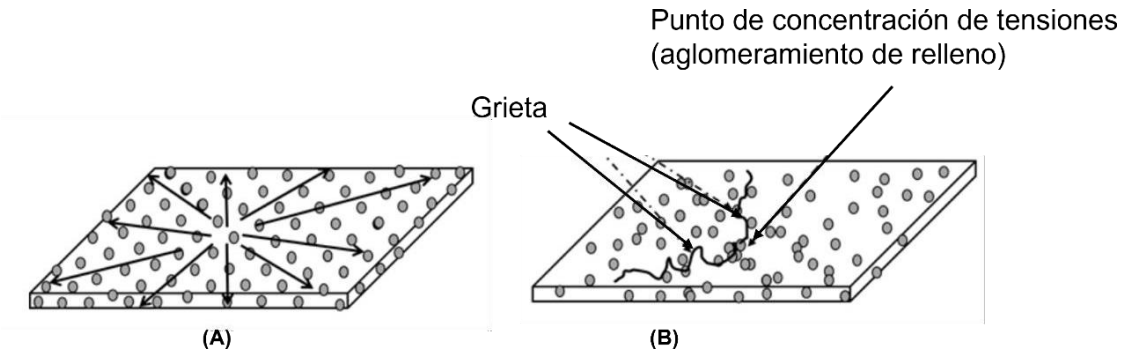

Figura 33. Distribución de carga para plástico reforzado (A) los rellenos se dispersan uniformemente; (B) los rellenos no están bien dispersos en la matriz, figura tomada y adaptada de [22] .

La presencia de cristales de sal generó un impacto significativo en las propiedades mecánicas y superficiales de las películas. A simple vista, la superficie presenta cierta rugosidad y opacidad, mientras que la cara posterior es más lisa y brillante, lo cual indica una distribución heterogénea de los cristales.

En cuanto al módulo de Young, este disminuye cuando se usa 50% agua de mar en la formulación, pero incrementa un poco con 75% y 100% agua de mar. Esto indica una reducción en la rigidez del material. La presencia de cristales dentro y fuera de la matriz polimérica provoca cambios en la microestructura, generando defectos y posibles zonas de movilidad dentro de la red polimérica. Estos defectos interrumpen la continuidad de la matriz, lo que puede debilitar las fuerza intermoleculares que normalmente aportan rigidez. Como resultado, se incrementa la movilidad de las cadenas poliméricas, favoreciendo un comportamiento más flexible [22, 81].

En cuanto a la deformación a la ruptura, se observó un incremento para 50SW con respecto a 100DW. Este comportamiento puede ser atribuido al tamaño y distribución de los cristales en la matriz polimérica, los cuales permitirían una dispersión más eficiente de las tensiones mecánicas durante la deformación. Esta distribución ayuda a evitar los puntos de estrés, reduciendo el riesgo de una ruptura

temprana con baja elongación. Además, la menor rigidez observada podría estar generando una mayor movilidad de las cadenas poliméricas, lo cual facilita el deslizamiento molecular, por lo tanto, permite que el material soporte mayores niveles de deformación antes de romperse. En conjunto, estos factores explican el comportamiento más dúctil de la muestra 50SW [22, 82,83].

Por otro lado, para 75SW y 100SW, la deformación a la ruptura disminuyó con respecto a 50SW. Este comportamiento se relaciona con la morfología y distribución de los cristales de sal presentes en la matriz polimérica. Estos son de mayor tamaño y presentan aglomeraciones, lo que podría estar generando una dispersión poco eficiente de las tensiones mecánicas durante la deformación, además generan una mayor interfaz cristal-polímero. Esta disposición, puede provocar la concentración localizada de esfuerzos, aumentando la probabilidad de una ruptura temprana con baja elongación del material. Como consecuencia tenemos un material más frágil ya que los defectos, interfaz cristal-polímero y los límites de grano generan concentración de estrés, lo que facilita una ruptura temprana [22,84].

En el mismo sentido, la resistencia a la tracción presenta una tendencia similar a la del módulo de Young. Este comportamiento se debe la presencia de cristales de sal, lo que genera una heterogeneidad en la matriz y, por consecuencia, la modificación de las propiedades mecánicas [85].

En lo que respecta a la interacción con agua, la respuesta de las películas también se vio modificada por la formación de cristales en el bioplástico. La capacidad de absorción de agua tuvo un incremento para las formulaciones con agua de mar con respecto a la de control con 3.5% de glicerol. Esto se puede atribuir al hecho de que los cristales de sal se disuelven rápidamente en agua [86]. Esto genera deformaciones o defectos en la matriz, lo cual amplifica la capacidad de absorción de las películas, ya que el agua penetra con una mayor facilidad, acelerando la hidratación [87-89]. En el caso de las películas con 5% y 7% de glicerol, se observó un incremento en la absorción, consecuencia de la adición de más plastificante; esto se debe a la naturaleza hidrofílica del glicerol, lo que permite retener agua dentro de la matriz de la película [90].

Además, la evaluación de la biodegradación de las películas permitió evidenciar cómo el medio y la composición inicial afectan directamente la degradabilidad del material. En las pruebas de degradación en agua dulce, se observó que, a una concentración de 3.5% de glicerol, las películas que tienen agua de mar en su formulación tardaron más tiempo en degradarse. Este comportamiento puede estar ligado con una mayor absorción de agua, que favorece el hinchamiento de la matriz sin una inmediata ruptura estructural [90]. Mientras que para las muestras con 5% y 7% de glicerol sin agua de mar tardaron más tiempo en degradarse con respecto a las fórmulas con agua de mar, este comportamiento es ocasionado por el glicerol. Los resultados obtenidos en la biodegradación en agua de mar mostraron curvas con tasas aceleradas de las películas con cristales de sal con respecto a las muestras de control. La velocidad de degradación está relacionada con el hinchamiento de las películas, el movimiento o agitación del agua, además de la presencia de microorganismos en el agua de mar [89]. Este mecanismo de degradación implica que la presencia de agua contribuye a la ruptura inicial de las películas, seguida de una despolimerización por microorganismos (bacterias y hongos) [89].

Por otro lado, la biodegradación en tierra es más lenta ya que existe una menor disponibilidad de agua y menor variedad microbiana con respecto al mar. En las curvas, se observó inicialmente una fragmentación física por la presencia de agua, además de la disolución de los cristales superficiales, lo que genera porosidad o agrietamientos en la película, seguida de por la degradación enzimática, la cual es favorecida en muestras con mayor porosidad inducida por sales [89]. En general las formulaciones con agua de mar introducen cristales y defectos que favorecen la degradación física y biológica en estos tres entornos.

Adicionalmente, se midió la conductividad del medio acuoso donde se disolvieron las películas, para estimar la cantidad de compuestos iónicos que pueden ser liberados al ambiente en los diferentes procesos de degradación. Se observó el incremento de la conductividad en función de la concentración de agua de mar en la formulación. Esto es congruente, ya que, al haber una mayor cantidad de iones

provenientes del agua de mar, existe una mayor probabilidad de que se liberen más iones al medio.

A partir de lo anterior, se concluye que las propiedades de las películas obtenidas están fuertemente influenciadas por la presencia de cristales de sal, tanto en la superficie como en el interior de la matriz. En este sentido, la cantidad de cristales de sal o el contenido total de sal en las películas, puede ser modulado a través de la concentración de agua de mar empleada, la cual, en este estudio, se ha controlado mediante mezclas con agua destilada. Esto se ha visto reflejado en las diferentes tendencias observadas en las propiedades mecánicas, térmicas, de interacción con el agua y de degradación.

11. Conclusiones.

El presente trabajo tuvo como objetivo introducir agua de mar en sustitución parcial o total de agua dulce para la fabricación de películas biodegradables a base de pectina y estudiar el efecto en sus propiedades estructurales, térmicas, mecánicas, de interacción con agua y de biodegradabilidad.

Se mostró que, empleando el mismo protocolo de fabricación de películas de pectina a base de agua pura, es posible fabricar películas con concentraciones de agua de mar que van desde 50 hasta 100%, para diferentes contenidos de plastificante.

El principal efecto de utilizar agua de mar es que la película resultante contiene cristales de sal que se forman durante el secado de la muestra. Estos cristales se encuentran tanto en el bulto como en la superficie de las películas. El incremento en el número y tamaño de los cristales indican un gradiente de sal a lo largo del espesor de la muestra, siendo más bajo en la superficie inferior y máximo en la superior. Al variar la concentración del agua de mar, se encontró que aumenta el contenido de cristales de sal totales en las películas en función de la cantidad de agua de mar utilizada y para la concentración más alta, los cristales atraviesan todo el volumen de la muestra.

La formación de estos cristales ha sido determinante en las propiedades de las películas. Por una parte, la termogravimetría muestra que las películas con cristales de sal presentan una mayor estabilidad térmica con respecto a las fabricadas sin agua de mar. Por su parte, las propiedades mecánicas muestran una variación sensible al introducir los cristales de sal, resultado en una disminución del módulo de Young y la resistencia a la tracción, mientras que la deformación a la tracción inicialmente aumenta y a concentraciones mayores de sal disminuye.

Además, las películas con cristales de sal mostraron un mayor contenido de humedad a una concentración de 3.5% de glicerol comparadas con las que no fueron hechas con agua de mar. Por otra parte, a concentraciones más altas de glicerol (5% y 7%), el contenido de humedad fue menor en las películas con cristales de sal. Asimismo, la absorción de agua inicialmente mostró incremento en las muestras con cristales sal a 3.5% de glicerol, pero esto fue disminuyendo conforme

se incrementó la cantidad de plastificante. Adicionalmente, todas las muestras mostraron un porcentaje de solubilidad mayor al 75%, lo que indica una gran afinidad al agua independientemente de la presencia de cristales de sal.

En cuanto al comportamiento frente a la degradación, las películas con cristales de sal tardaron más tiempo en disolverse comparado con la que no tiene agua de mar en su fabricación, a una concentración de 3.5% de glicerol. Sin embargo, mostraron una mayor velocidad de degradación conforme se incrementó la cantidad de plastificante. Además, las películas con cristales de sal mostraron una mayor velocidad de biodegradación tanto en agua de mar como en suelo.

Estos resultados demuestran que el uso de agua de mar no solo permite la fabricación de bioplásticos viables, sino que también puede modular sus propiedades térmicas, mecánicas, de interacción con agua y su degradabilidad. Esto destaca el potencial del agua de mar como una alternativa sostenible y funcional en el desarrollo de bioplásticos.

12. Perspectivas del trabajo.

Como perspectivas del trabajo, se propone optimizar la fabricación de las películas a base de agua de mar mediante la evaluación de distintas combinaciones de plastificantes, agentes entrecruzantes o biopolímeros, con el objetivo de mejorar sus propiedades mecánicas y de interacción con el agua.

Se plantea sintetizar películas con concentraciones intermedias de agua de mar y explorar distintas condiciones de secado, con el fin de estudiar en mayor profundidad el proceso de cristalización y su impacto en el tamaño, la distribución y la morfología de los cristales, así como en las propiedades mecánicas, térmicas, hídricas y de degradación.

Investigar el efecto de diferentes tipos de sales en la formulación, con el objetivo de identificar variaciones en las propiedades finales del bioplástico según la naturaleza iónica del sistema.

Realizar análisis microbiológicos de las películas, con la finalidad de determinar la posible presencia de microorganismos provenientes del agua de mar y evaluar su efecto en la estabilidad, funcionalidad y biodegradabilidad del bioplástico.

Realizar los ensayos de biodegradación en otros entornos, como suelos agrícolas, como suelos agrícolas, cuerpos de agua dulce o sistemas de compostaje industrial, para determinar su comportamiento en estas condiciones.

Finalmente, una perspectiva de gran interés sería la evaluación del impacto ambiental mediante un análisis de ciclo de vida, comparando la formulación con agua de mar frente a películas convencionales fabricadas con agua dulce, lo que permitiría cuantificar el potencial ahorro de recursos y su contribución a una producción más sostenible.

13. Bibliografía.

[1] *Water stress by country*. (s/f). World Resources Institute. Recuperado el 6 de noviembre de 2024, de https://www.wri.org/data/water-stress-country

[2] Morán, M. (2015, enero 7). *Agua y saneamiento*. Desarrollo Sostenible. https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/water-and-sanitation/

[3] Kumar, V., Singh, E., Singh, S., Pandey, A., & Bhargava, P. C. (2023). Micro- and nano-plastics (MNPs) as emerging pollutant in ground water: Environmental impact, potential risks, limitations and way forward towards sustainable management. Chemical Engineering Journal, 459, 141568. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141568

[4] Observatorio DKV de Salud y Medio Ambiente. (2019). Contaminación por plásticos: uno de los mayores desafíos ambientales del siglo XXI. DKV Seguros y ECODES.

[5] Dhond, T., Emenike, A., & Shiekh, M. N. (2019). Benefits of using sea sand and seawater in concrete: a comprehensive review. *Australian Journal of Structural Engineering*, *20*(4), 280–289. https://doi.org/10.1080/13287982.2019.1659213

[6] Cisternas, L. A., & Gálvez, E. D. (2018). The use of seawater in mining. *Mineral processing and extractive metallurgy review*, *39*(1), 18–33. https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1389729

[7] Karim, M. R., Islam, T., Repon, M. R., Al Hamim, A., Rashid, M. A., & Jalil, M. A. (2021). Exploitation of seawater for cotton and polyester fabrics colouration. *Heliyon*, *7*(5), e07059. https://doi.org/10.1016/j.heliyon 2021.e07059

[8] Li, H., Zhou, M., Mohammed, A. E. A. Y., Chen, L., & Zhou, C. (2022). From fruit and vegetable waste to degradable bioplastic films and advanced materials: A review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, *30*(100859), 100859. https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100859

[9] Jambeck, J. R., & Walker-Franklin, I. (2023). The impacts of plastics' life cycle. One Earth, 6(6), 600–606. https://doi.org/10.1016/j.oneear.2023.05.015

[10] Kekes, T., Tzia, C., & Kolliopoulos, G. (2023). Drinking and Natural Mineral Water: Treatment and Quality–Safety Assurance. *Water*, *15*(13), 2325. https://doi.org/10.3390/w15132325

[11] Jeetendra Gautam & Dr. Vikram Deep Varshney. (2024). Determination of Water Quality Index of Drinking Water in Aligarh District, UP, India. *International Journal of Scientific Research in Science, Engineering and Technology*, *11*(5), 123–127. https://doi.org/10.32628/IJSRSET2411419

[12] Inamuddin, Ahamed, M. I., & Lichtfouse, E. (Eds.). (2021). *Water Pollution and Remediation: Organic Pollutants* (Vol. 54). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-52395-4

[13] Ajayi, O. O., Bagula, A. B., Maluleke, H. C., Gaffoor, Z., Jovanovic, N., & Pietersen, K. C. (2022). WaterNet: A Network for Monitoring and Assessing Water Quality for Drinking and Irrigation Purposes. *IEEE Access*, *10*, 48318–48337. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2022.3172274

[14] Weerasooriya, R. R., Liyanage, L. P. K., Rathnappriya, R. H. K., Bandara, W. B. M. A. C., Perera, T. A. N. T., Gunarathna, M. H. J. P., & Jayasinghe, G. Y. (2021). Industrial water conservation by water footprint and sustainable development goals: A review. *Environment, Development and Sustainability*, *23*(9), 12661–12709. https://doi.org/10.1007/s10668-020-01184-0

[15] Harmancioglu, N. B., & Altinbilek, D. (Eds.). (2020). *Water Resources of Turkey* (Vol. 2). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-11729-0

[16] Bailone, R. L., Borra, R. C., Fukushima, H. C. S., & Aguiar, L. K. (2022). Water reuse in the food industry. *Discover Food*, *2*(1), 5. https://doi.org/10.1007/s44187-021-00002-4

[17] Buabeng-Baidoo, E., Mafukidze, N., Pal, J., Tiwari, S., Srinivasan, B., Majozi, T., & Srinivasan, R. (2017). Study of water reuse opportunities in a large-scale milk processing plant through process integration. *Chemical Engineering Research and Design*, *121*, 81–91. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.02.031

[18] Hahladakis, J. N., Velis, C. A., Weber, R., Iacovidou, E., & Purnell, P. (2018). An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. Journal of Hazardous Materials, 344, 179–199. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014

[19] Evode, N., Qamar, S. A., Bilal, M., Barceló, D., & Iqbal, H. M. N. (2021). Plastic waste and its management strategies for environmental sustainability. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 4, 100142. https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100142

[20] Nayanathara Thathsarani Pilapitiya, P. G. C., & Ratnayake, A. S. (2024). The world of plastic waste: A review. Cleaner Materials, 11, 100220. https://doi.org/10.1016/j.clema.2024.100220

[21] Moshood, T. D., Nawanir, G., Mahmud, F., Mohamad, F., Ahmad, M. H., & AbdulGhani, A. (2022). Sustainability of biodegradable plastics: New problem or solution to solve the global plastic pollution? Current Research in Green and Sustainable Chemistry, 5, 100273. https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100273

[22] Boey, J. Y., Lee, C. K., & Tay, G. S. (2022). Factors Affecting Mechanical Properties of Reinforced Bioplastics: A Review. *Polymers*, *14*(18), 3737. https://doi.org/10.3390/polym14183737

[23] Sidek, I. S., Draman, S. F. S., Abdullah, S. R. S., & Anuar, N. (2019). CURRENT DEVELOPMENT ON BIOPLASTICS AND ITS FUTURE PROSPECTS: AN INTRODUCTORY REVIEW. *INWASCON Technology Magazine*, 03–08. https://doi.org/10.26480/itechmag.01.2019.03.08

[24] Abang, S., Wong, F., Sarbatly, R., Sariau, J., Baini, R., & Besar, N. A. (2023). Bioplastic classifications and innovations in antibacterial, antifungal, and antioxidant applications. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, *8*(4), 361–387. https://doi.org/10.1016/j.jobab.2023.06.005

[25] Ezgi Bezirhan Arikan & Havva Duygu Ozsoy. (2015). A Review: Investigation of Bioplastics. *Journal of Civil Engineering and Architecture*, *9*(2). https://doi.org/10.17265/1934-7359/2015.02.007

[26] Costa, A., Encarnação, T., Tavares, R., Todo Bom, T., & Mateus, A. (2023). Bioplastics: Innovation for Green Transition. *Polymers*, *15*(3), 517. https://doi.org/10.3390/polym15030517

[27] Atiwesh, G., Mikhael, A., Parrish, C. C., Banoub, J., & Le, T.-A. T. (2021). Environmental impact of bioplastic use: A review. *Heliyon*, *7*(9), e07918. https://doi.org/10.1016/j.heliyon 2021.e07918

[28] Fracasso, A. F., Perussello, C. A., Carpiné, D., Petkowicz, C. L. D. O., & Haminiuk, C. W. I. (2018). Chemical modification of citrus pectin: Structural, physical and rheologial implications. *International Journal of Biological Macromolecules*, *109*, 784–792. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.060

[29] Kaya, M., Sousa, A. G., Crépeau, M.-J., Sørensen, S. O., & Ralet, M.-C. (2014). Characterization of citrus pectin samples extracted under different conditions: Influence of acid type and pH of extraction. *Annals of Botany*, *114*(6), 1319–1326. https://doi.org/10.1093/aob/mcu150

[30] Truong, T. C. T., Faculty of Environmental Sciences, University of Science, Vietnam National University, Ho Chi Minh city, Vietnam, Kobayashi, T., & Department of Science of Technology Innovation, Nagaoka University of Technology, Japan. (2020). Pectin bioplastic films regenerated from dragon fruit peels. *Vietnam Journal of Science Technology and Engineering*, *62*(4), 18–22. https://doi.org/10.31276/vjste.62(4).18-22

[31] Florentino, G. I. B., Lima, D. A. S., Santos, M. M. F., Ferreira, V. C. D. S., Grisi, C. V. B., Madruga, M. S., & Da Silva, F. A. P. (2022). Characterization of a new food packaging material based on fish by-product proteins and passion fruit pectin. *Food Packaging and Shelf Life*, *33*, 100920. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100920

[32] Chasquibol-Silva, N., Arroyo-Benites, E., & Morales-Gomero, J. C. (2008). Extracción y caracterización de pectinas obtenidas a partir de frutos de la biodiversidad peruana. *Ingeniería Industrial*, *0*(026), 175. https://doi.org/10.26439/ing.ind2008.n026.640

[33] Yapo, B. M., Lerouge, P., Thibault, J.-F., & Ralet, M.-C. (2007). Pectins from citrus peel cell walls contain homogalacturonans homogenous with respect to molar mass, rhamnogalacturonan I and rhamnogalacturonan II. *Carbohydrate Polymers*, *69*(3), 426–435. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.12.024

[34] Fu, X., Chang, X., Ding, Z., Xu, H., Kong, H., Chen, F., Wang, R., Shan, Y., & Ding, S. (2022). Fabrication and Characterization of Eco-Friendly Polyelectrolyte Bilayer Films Based on Chitosan and Different Types of Edible Citrus Pectin. *Foods*, *11*(21), 3536. https://doi.org/10.3390/foods11213536

[35] Ben, Z. Y., Samsudin, H., & Yhaya, M. F. (2022). Glycerol: Its properties, polymer synthesis, and applications in starch based films. *European Polymer Journal*, *175*, 111377. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111377

[36] Vuddanda, P. R., Montenegro-Nicolini, M., Morales, J. O., & Velaga, S. (2017). Effect of plasticizers on the physico-mechanical properties of pullulan based pharmaceutical oral films. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, *96*, 290–298. https://doi.org/10.1016/j.ejps.2016.09.011

[37] Bonifacio, A., Bonetti, L., Piantanida, E., & De Nardo, L. (2023). Plasticizer design strategies enabling advanced applications of cellulose acetate. *European Polymer Journal*, *197*, 112360. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112360

[38] Xie, J., Jin, X., Cheng, H., Chen, W., Yu, W., & Wang, L. (2024). Molecular origin of the plasticizing effect difference of glycerol with other polyols on plasticizing polyvinyl alcohol (PVA) as elucidated by solid-state NMR. *Industrial Crops and Products*, *220*, 119246. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119246

[39] De Souza, F. M., & Gupta, R. K. (2024). Exploring the Potential of Bio-plasticizers: Functions, Advantages, and Challenges in Polymer Science. *Journal of Polymers and the Environment*, *32*(11), 5499–5515. https://doi.org/10.1007/s10924-024-03353-y

[40] Oliva Moreno, E. E. (2025). Desarrollo y caracterización de bioplásticos a base de fécula de maíz y pectina: Modulación de propiedades mediante formulación y procesamiento [doctoralThesis]. https://repositorio.ipicyt.edu.mx///handle/11627/6684

[41] Wu, H., Lei, Y., Lu, J., Zhu, R., Xiao, D., Jiao, C., Xia, R., Zhang, Z., Shen, G., Liu, Y., Li, S., & Li, M. (2019). Effect of citric acid induced crosslinking on the structure and properties of potato starch/chitosan composite films. *Food Hydrocolloids*, *97*, 105208. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105208

[42] Dudeja, I., Mankoo, R. K., Singh, A., & Kaur, J. (2023). Citric acid: An ecofriendly cross-linker for the production of functional biopolymeric materials. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, *36*, 101307. https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101307

[43] Hwang, S. M., Park, J., Kim, Y., Go, W., Han, J., Kim, Y., & Kim, Y. (2019). Rechargeable Seawater Batteries—From Concept to Applications. *Advanced Materials*, *31*(20), 1804936. https://doi.org/10.1002/adma.201804936

[44] Dhondy, T., Remennikov, A., & Shiekh, M. N. (2019). Benefits of using sea sand and seawater in concrete: A comprehensive review. *Australian Journal of Structural Engineering*, *20*(4), 280–289. https://doi.org/10.1080/13287982.2019.1659213

[45] Arnold, S., Wang, L., & Presser, V. (2022). Dual-Use of Seawater Batteries for Energy Storage and Water Desalination. *Small*, *18*(43), 2107913. https://doi.org/10.1002/smll.202107913

[46] Atzori, G., Mancuso, S., & Masi, E. (2019). Seawater potential use in soilless culture: A review. *Scientia Horticulturae*, *249*, 199–207. https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.01.035

[47] Ch, G. B., Subhash, A., Srija, J., Sangeetha, P., & Veeranjaneyulu, K. (s/f). *Experimental Study on Subgrade Soil Properties Using Sea Water as Partial Replacement to Fresh Water in Coastal Areas.*

[48] Martínez-Álvarez, V., Imbernón-Mulero, A., Maestre-Valero, J. F., Ben Abdallah, S., & Gallego-Elvira, B. (2023). Agronomic Analysis of the Replacement of Conventional Agricultural Water Supply by Desalinated Seawater as an Adaptive Strategy to Water Scarcity in South-Eastern Spain. *Agronomy*, *13*(12), 2878. https://doi.org/10.3390/agronomy13122878

[49] Yang, J., Chen, H., Liu, Q., Zhou, N., Wu, Y., & He, Q. (Sophia). (2020). Is it feasible to replace freshwater by seawater in hydrothermal liquefaction of biomass for biocrude production? *Fuel*, *282*, 118870. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118870

[50] Alipour, A., Abedi, M., & Habibi, M. (2022). Controlling salt crystallization in evaporating thin films of colloidal liquids. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 636, 128094. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128094

[51] Espitia, P. J. P., Du, W.-X., Avena-Bustillos, R. de J., Soares, N. de F. F., & McHugh, T. H. (2014). Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties - A review. Food Hydrocolloids, 35, 287–296. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.06.005

[52] Sanyang, M. L., S. M., Jawaid, M., Ishak, M. R., & Sahari, J. (2016). Effect of plasticizer type and concentration on physical properties of biodegradable films

based on sugar palm (arenga pinnata) starch for food packaging. Journal of Food Science and Technology, 53(1), 326-336. https://doi.org/10.1007/s13197-015-2009-7

[53] Abdullah, Z. W., & Dong, Y. (2019). Biodegradable and Water-Resistant Poly(vinyl) Alcohol (PVA)/Starch (ST)/Glycerol (GL)/Halloysite Nanotube (HNT) Nanocomposite Films for Sustainable Food Packaging. Frontiers in Materials, 6, 58. https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00058

[54] Oluwasina, O. O., Akinyele, B. P., Olusegun, S. J., Oluwasina, O. O., & Mohallem, N. D. S. (2021). Evaluation of the effects of additives on the properties of starch-based bioplastic film. SN Applied Sciences, 3(4), 421. https://doi.org/10.1007/s42452-021-04433-7

[55] Shafqat, A., Al-Zaqri, N., Tahir, A., & Alsalme, A. (2021). Synthesis and characterization of starch based bioplatics using varying plant-based ingredients, plasticizers and natural fillers. Saudi Journal of Biological Sciences, 28(3), 1739–1749. https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.12.015

[56] Tarique, J., Sapuan, S. M., & Khalina, A. (2021). Effect of glycerol plasticizer loading on the physical, mechanical, thermal, and barrier properties of arrowroot (Maranta arundinacea) starch biopolymers. Scientific Reports, 11(1), 13900. https://doi.org/10.1038/s41598-021-93094-y

[57] Arooj, A., Khan, M., & Munawar, K. S. (2024). Preparation and physicochemical characterization of starch/pectin and chitosan blend bioplastic films as future food packaging materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *12*(1), 111825. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111825

[58] Filonov, A., Tereshchenko, I., Monzón, C., González-Ruelas, M., & Godínez-Domínguez, E. (2000). Seasonal variability of the temperature and salinity fields in the coastal zone of the states of Jalisco and Colima, Mexico. Ciencias Marinas, 26(2), 303-321. https://doi.org/10.7773/cm.v26i2.577

[59] Ji, G., Wang, W., Chen, H., Yang, S., Sun, J., Fu, W., Huang, Z., & Yang, B. (2022). A novel membrane-promoted crystallization process integrating water recovery and salt production for brine management. Chemical Engineering Journal, 430, 133022. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133022

[60] Bocker, R., & Silva, E. K. (2024). Sustainable pectin-based film for carrying phenolic compounds and essential oil from Citrus sinensis peel waste. Food Bioscience, 61(104526), 104526. https://doi.org/10.1016/j.fbio.2024.104526

[61] Todisco, K. M., Pérez-Monterroza, E. J., Janzantti, N. S., & Mauro, M. A. (2022). Physical and morphological characteristics of edible coatings based on pectin and guava by-products applied to guava pieces. Ciencia rural, 52(7). https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20210449

[62] Diaz, J. V., Anthon, G. E., & Barrett, D. M. (2007). Nonenzymatic Degradation of Citrus Pectin and Pectate during Prolonged Heating: Effects of pH, Temperature, and Degree of Methyl Esterification. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *55*(13), 5131–5136. https://doi.org/10.1021/jf0701483

[63] Einhorn-Stoll, U., Kastner, H., Fatouros, A., Krähmer, A., Kroh, L. W., & Drusch, S. (2020). Thermal degradation of citrus pectin in low-moisture environment – Investigation of backbone depolymerisation. *Food Hydrocolloids*, *107*, 105937. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105937

[64] Einhorn-Stoll, U., Kunzek, H., & Dongowski, G. (2007). Thermal analysis of chemically and mechanically modified pectins. *Food Hydrocolloids*, *21*(7), 1101–1112. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.08.004

[65] Gouveia, T. I. A., Biernacki, K., Castro, M. C. R., Gonçalves, M. P., & Souza, H. K. S. (2019). A new approach to develop biodegradable films based on thermoplastic pectin. Food Hydrocolloids, 97, 105175. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105175

[66] Asfaw, W. A., Tafa, K. D., & Satheesh, N. (2023). Optimization of citron peel pectin and glycerol concentration in the production of edible film using response surface methodology. Heliyon, 9(3), e13724. https://doi.org/10.1016/j.heliyon 2023.e13724

[67] Martínez, D. M. M. (s/f). Evaluación del efecto de la concentración de glicerol sobre las características ópticas y de barrera de películas a base de la mezcla de alginato y pectina.

[68] Bryan, C. R., Knight, A. W., Katona, R. M., Sanchez, A. C., Schindelholz, E. J., & Schaller, R. F. (2022). Physical and chemical properties of sea salt deliquescent brines as a function of temperature and relative humidity. Science of The Total Environment, 824, 154462. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154462

[69] Erdemir, D., Lee, A. Y., & Myerson, A. S. (2009). Nucleation of Crystals from Solution: Classical and Two-Step Models. Accounts of Chemical Research, 42(5), 621–629. https://doi.org/10.1021/ar800217x

[70] Erdemir, D., Lee, A. Y., & Myerson, A. S. (2019). Crystal Nucleation. En A. S. Myerson, D. Erdemir, & A. Y. Lee (Eds.), Handbook of Industrial Crystallization (3a ed., pp. 76–114). Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/9781139026949.003

[71] Chung, S.-Y., Kim, Y.-M., Kim, J.-G., & Kim, Y.-J. (2009). Multiphase transformation and Ostwald's rule of stages during crystallization of a metal phosphate. Nature Physics, 5(1), 68–73. https://doi.org/10.1038/nphys1148

[72] Rodriguez-Blanco, J. D., Shaw, S., & Benning, L. G. (2015). A route for the direct crystallization of dolomite. American Mineralogist, 100(5–6), 1172–1181. https://doi.org/10.2138/am-2015-4963

[73] De Yoreo, J. J. (2022). Casting a bright light on Ostwald's rule of stages. Proceedings of the National Academy of Sciences, 119(7), e2121661119. https://doi.org/10.1073/pnas.2121661119

[74] Nývlt, J. (1995). The Ostwald Rule of Stages. Crystal Research and Technology, 30(4), 443–449. https://doi.org/10.1002/crat.2170300402

[75] Park, S., Sut, T. N., Ma, G. J., Parikh, A. N., & Cho, N.-J. (2020). Crystallization of Cholesterol in Phospholipid Membranes Follows Ostwald's Rule of Stages. Journal of the American Chemical Society, 142(52), 21872–21882. https://doi.org/10.1021/jacs.0c10674

[76] Desarnaud, J., Bonn, D., & Shahidzadeh, N. (2016). The Pressure induced by salt crystallization in confinement. *Scientific Reports*, *6*(1), 30856. https://doi.org/10.1038/srep30856

[77] Diaz, J. V., Anthon, G. E., & Barrett, D. M. (2007). Nonenzymatic Degradation of Citrus Pectin and Pectate during Prolonged Heating: Effects of pH, Temperature,

and Degree of Methyl Esterification. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *55*(13), 5131–5136. https://doi.org/10.1021/jf0701483

[78] Günter, E. A., Melekhin, A. K., Belozerov, V. S., Martinson, E. A., & Litvinets, S. G. (2024). Preparation, physicochemical characterization and swelling properties of composite hydrogel microparticles based on gelatin and pectins with different structure. *International Journal of Biological Macromolecules*, *258*, 128935. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128935

[79] Wang, L., Kim, T. H., Costanza, V., Higdon, N. J., & Daraio, C. (2023). Ion transport in thermally responsive pectin film. *Applied Physics Letters*, *123*(2), 021903. https://doi.org/10.1063/5.0142020

[80] Yang, H., Chou, L.-Y., & Hua, C.-C. (2023). Effects of Calcium and pH on Rheological Thermal Resistance of Composite Xanthan Gum and High-Methoxyl Apple Pectin Matrices Featuring Dysphagia-Friendly Consistency. *Foods*, *13*(1), 90. https://doi.org/10.3390/foods13010090

[81] Islam, Z., & Haque, A. (2021). Defects and grain boundary effects in MoS2: A molecular dynamics study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *148*, 109669. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109669

[82] Bailey, M. H. J., & Wilson, M. (2022). Simulation of defects, flexibility and rupture in biopolymer networks. *RSC Advances*, *12*(4), 2171–2180. https://doi.org/10.1039/D1RA07262E

[83] Sun, S., Ali, A. B. M., Babadoust, S., Al-Zahiwat, M. M., Kumar, R., Chaudhary, R. R., Abduvalieva, D., Salahshour, S., & Emami, N. (2025). Examination of the mechanical properties of porous carbon matrix by considering the Nanovoids: A computational study using molecular dynamics simulation. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, *160*, 108399. https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2024.108399

[84] Pham, V.-T., & Fang, T.-H. (2020). Effects of temperature and intrinsic structural defects on mechanical properties and thermal conductivities of InSe monolayers. *Scientific Reports*, *10*(1), 15082. https://doi.org/10.1038/s41598-020-72162-9

[85] Sundari, C. D. D., Karunawan, J., Santosa, S. P., Arcana, I. M., & Iskandar, F. (2023). Role of LiTFSI Salt Content and Salt Crystallization on Carboxymethyl

Chitosan-Based Solid Polymer Electrolytes for Stable Li Metal Batteries. *ACS Applied Polymer Materials*, *5*(9), 6817–6827. https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00814

[86] Langer, H., & Offermann, H. (1982). On the solubility of sodium chloride in water. *Journal of Crystal Growth*, *60*(2), 389–392. https://doi.org/10.1016/0022-0248(82)90116-6

[87] Akachat, B., Himed, L., Torche, A., Khelef, Y., Barkat, M., Salah, M., D'Elia, M., Rastrelli, L., & Terzioğlu, P. (2025). Evaluation of Glycerol Concentration in the Production of Lemon Oil Incorporated Pectin-Based Films Using Principal Component Analysis. *Foods*, *14*(9), 1576. https://doi.org/10.3390/foods14091576

[88] Chuenkaek, T., & Kobayashi, T. (2024). Citrus Waste Upcycling toward Pectin Moisturizer Films Plasticized with Glycerol and Polyethylene Glycol. *ACS Sustainable Resource Management*, *1*(2), 213–224. https://doi.org/10.1021/acssusresmgt.3c00023

[89] Pereira, D. G. M., Vieira, J. M., Vicente, A. A., & Cruz, R. M. S. (2021). Development and Characterization of Pectin Films with Salicornia ramosissima: Biodegradation in Soil and Seawater. *Polymers*, *13*(16), 2632. https://doi.org/10.3390/polym13162632

[90] Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., Ishak, M. R., & Zainudin, E. S. (2018). Development and characterization of sugar palm nanocrystalline cellulose reinforced sugar palm starch bionanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, *202*, 186–202. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.002