



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

PROPIEDADES MECÁNICAS, PERMEABILIDAD Y
BIODEGRADABILIDAD DE PELÍCULAS PLÁSTICAS DE ALMIDÓN Y
LAMBDA CARRAGENINA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO DE ALIMENTOS

PRESENTA

RAÚL DAVID MARTÍNEZ MAY



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor:** María del Carmen Wachter Rodarte

VOCAL: **Profesor:** Aurora Irma Ortegón Ávila

SECRETARIO: **Profesor:** Alberto Tecante Coronel

1er. SUPLENTE: **Profesor:** Alejandro Zavala Rivapalacios

2° SUPLENTE: **Profesor:** Mariana Ramírez Gilly

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Departamento de Alimentos y Biotecnología. Laboratorio 313, Conjunto E,
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Alberto Tecante Coronel

SUPERVISOR TÉCNICO:

Mariana Ramírez Gilly

SUSTENTANTE (S):

Raúl David Martínez May

CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii
INTRODUCCIÓN	1
Objetivos	2
Hipótesis	2
CAPITULO 1. GENERALIDADES	3
1.1 Película comestible	3
1.2 Plastificantes	6
1.3 Métodos de elaboración de películas	6
1.4 Almidón	7
1.5 Carrageninas	8
1.6 Propiedades mecánicas	9
1.7 Propiedades de barrera	10
1.8 Elaboración de composta	10
1.8.1 Materiales para el compostaje	11
1.8.2 Proceso de composteo	12
1.8.3 Composición del material	13
1.8.4 Cuidados que requiere la composta	14
1.9 Pruebas normalizadas de biodegradabilidad	15
CAPÍTULO 2. ESTUDOS PREVIOS DE BIODEGRADABILIDAD	17
2.1 Biodegradabilidad en diferentes tipos de suelo	17
2.2 Experimento en composta	17

2.3 Biodegradabilidad en medios líquidos	19
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	21
3.1 Metodología	21
3.2 Materiales	22
3.3 Elaboración de películas	22
3.3.1 Formulaciones iniciales de películas de almidón y λ -carragenina	22
3.3.2 Formulaciones de películas de almidón y λ -carragenina	23
3.3.3 Disolución de los polisacáridos	23
3.3.4 Adición de plastificantes, vaciado y secado	23
3.4 Propiedades mecánicas	24
3.5 Propiedades de barrera: Permeabilidad al vapor de agua	25
3.6 Prueba de Sturm modificada-desprendimiento de CO ₂	26
3.7 Crecimiento en medio sólido	28
3.8 Procedimiento para la elaboración de composta	30
3.8.1 Composta en caja de madera	31
3.9 Análisis estadístico	32
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
4.1 Efecto de la concentración de plastificantes sobre las características cualitativas de las películas	33
4.2. Propiedades mecánicas	36
4.2.1 Fuerza de fractura en penetración	36
4.2.2 Fuerza de fractura en tracción	39
4.3 Propiedades de barrera. Permeabilidad al vapor de agua	41
4.4 Prueba de Sturm modificada-desprendimiento de CO ₂	44
4.5 Resultados de la prueba de crecimiento en medio sólido	47
4.6 Elaboración de la composta	49

CONCLUSIONES	52
REFERENCIAS	54
ANEXO 1	59
ANEXO 2	63
ANEXO 3	66
ANEXO 4	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades funcionales de películas comestibles.	4
Tabla 2. Aplicaciones de películas comestibles en alimentos	5
Tabla 3. Composición del medio de cultivo (mg/L)	27
Tabla 4. Normas utilizadas para las pruebas de resistencia de los polímeros.	28
Tabla 5. Cepas de ensayo de hongos y bacterias usados para las pruebas de resistencia de los plásticos.	29
Tabla 6. Esquema de clasificación basado en la evaluación visual utilizado por la norma ISO 846 para evaluar la resistencia a los hongos de los plásticos.	30
Tabla 7. Características cualitativas de las películas de almidón y λ -carragenina.	34
Tabla 8. Esfuerzo de fractura promedio en penetración de las películas de almidón y λ -carragenina.	37
Tabla 9. Esfuerzo de fractura promedio en tracción de películas de almidón y λ -carragenina.	39
Tabla 10. Permeabilidad al vapor de agua promedio de películas de almidón y λ -carragenina.	42
Tabla 11. Evaluación de ataque fungal (la norma ISO 846) de las películas.	48
Tabla 12. Análisis elemental de los materiales en prueba.	49
Tabla 13. Análisis elemental de las compostas una vez terminado el proceso de composteo.	51
Tabla 14. Análisis de varianza para el esfuerzo de fractura en la extensión.	66
Tabla 15. Análisis de varianza para el esfuerzo de fractura en la punción.	66
Tabla 16. Análisis de varianza para la permeabilidad del vapor de agua.	67
Tabla 17. Composición de dos diferentes compostas elaboradas en campo.	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Señal típica obtenida del equipo de pruebas SINTECH 1/S durante la punción o extensión de una película	10
Figura 2. Diagrama general de experimentación.	21
Figura 3. Máquina de pruebas mecánicas SINTECH 1/S.	24
Figura 4. Dispositivo experimental de las prueba de Sturm	26
Figura 5. Formas para la construcción de compostas.	31
Figura 6. Microfotografía de una película de almidón y xilitol secada a 85 °C.	35
Figura 7. Microfotografía de una película de λ -carragenina y sorbitol secada a 87 °C.	35
Figura 8. Microfotografía de una película de λ -carragenina y glicerol al ser agitada a 850 rpm.	36
Figura 9. Esfuerzo de fractura promedio en penetración.	38
Figura 10. Esfuerzo de fractura promedio en tracción.	40
Figura 11. Relación entre el esfuerzo de fractura en la punción y el esfuerzo de fractura en la extensión de las películas.	41
Figura 12. Permeabilidad promedio al vapor de agua.	43
Figura 13. Producción de CO ₂ almacenado en las trampas de hidróxido de bario de todas las películas evaluadas.	44
Figura 14. Grado de mineralización de todas las películas evaluadas en la prueba de Sturm.	46
Figura 15. Registro de las temperaturas de cada una de las compostas con las diferentes formulaciones de películas y el blanco.	50

RESUMEN

Se estudiaron las propiedades mecánicas en penetración y tracción, la permeabilidad al vapor de agua y la biodegradabilidad de películas individuales de almidón y λ -carragenina con glicerol, xilitol o sorbitol como plastificantes, para evaluar sus propiedades físicas y el grado de descomposición en diferentes medios. Las películas se prepararon por vaciado en placa y se hicieron observaciones cualitativas para determinar las formulaciones que permiten una mejor manipulación de la película. Las películas de fácil manipulación fueron aquellas con 2% de almidón y 1.5% de glicerol, o con 2% de sorbitol o xilitol y aquellas con 2% de λ -carragenina y 1.5% de glicerol o 2% de sorbitol. Las películas con sorbitol mostraron la mayor resistencia mecánica; los esfuerzos de penetración y tracción para aquellas con almidón fueron de 0.4054 y 20.26 MPa, respectivamente, mientras que para las películas de λ -carragenina dichos esfuerzos fueron 0.7845 y 18.04 MPa, respectivamente. Las películas de almidón con cualquiera de los plastificantes tuvieron permeabilidades al vapor de agua en el intervalo de 0.00747 a 0.00902 g·mm/m²·d·kPa, mientras que para las de λ -carragenina el intervalo fue 0.02945 a 0.04798. Las pruebas de biodegradabilidad que incluyeron cuenta de microorganismos en medio de cultivo sólido, i.e. caja Petri, prueba de Sturm modificada y elaboración de composta que forma un abono orgánico, muestran que las películas de almidón y λ -carragenina son degradables. Sin embargo, las de almidón son poco resistentes al ataque microbiano, lo que facilita su degradación en el medio ambiente, mientras que las películas de λ -carragenina son más resistentes al ataque microbiano y, por lo tanto, más difíciles de degradar en el medio ambiente. Los datos de biodegradabilidad de este estudio permiten conocer de manera más precisa la escala de tiempo sobre la cual las películas se descomponen, así como la forma en que la naturaleza de la estructura química del polímero natural con el que se preparan tiene efecto sobre su degradación.

ABSTRACT

Mechanical properties in penetration and traction, water vapor permeability and biodegradability of individual films of starch and carrageenan with glycerol, xylitol or sorbitol as plasticizers, were studied to evaluate their physical properties and the degree of decomposition in various media. The films were prepared by casting and qualitative observations were made to determine the formulations that allow better handling of the film. Films with 2% starch, 1.5% glycerol, or 2% sorbitol or xylitol and those with 2% λ -carrageenan and 1.5% glycerol or 2% sorbitol were the easiest to handle. Films with sorbitol showed higher mechanical resistance; penetration and traction stresses for those with starch were 0.4054 and 20.26 MPa, respectively, while for the films of λ -carrageenan such stresses were 0.7845 and 18.04 MPa, respectively. Starch films with any of the plasticizers has water vapor permeability in the range of 0.00747 to 0.00902 g mm/m²•d•kPa, while those for λ -carrageenan the interval was 0.02945 to 0.04798 g mm/m²•d•kPa. Biodegradability tests, which involved growth of microorganisms on a solid medium, i.e. Petri dish, modified Sturm test and composting, show starch and λ -carragenan films to be degradable. However, starch films were less resistant to microbial attack, which facilitates its degradation in the environment, while λ -carrageenan films were more resistant to microbial attack and hence more difficult to degrade in the environment. Biodegradability data of this study allow us to know more accurately the time scale on which the films are degraded and the way in which the nature of the chemical structure of the natural polymer forming the films affects their degradation.

INTRODUCCIÓN

Diversos avances tecnológicos han podido ofrecer a la humanidad la posibilidad de mejorar la calidad de vida al modificar nuestros hábitos y costumbres; ese es el caso de los envases que guardan los alimentos. Antes de que se pudiera refrigerarlos, los envases ayudaron a conservar durante periodos más largos diversos productos. A lo largo del tiempo, los envases han llegado a tener un alto grado de desarrollo, derivado de la extensa oferta de materiales para fabricarlos y de los alimentos. El actual ritmo de vida ha generado un crecimiento enorme de las industrias dedicadas a la fabricación de envases, embalajes y empaques de los alimentos. Los envases son un invento que ha mejorado la calidad de vida de los seres humanos, ya que han prolongado la vida útil de algunos alimentos sin necesidad de refrigerarlos (principalmente frutas), facilitando el transporte de dichos alimentos; sin embargo, la desventaja principal de ese desarrollo y transformación es el enorme problema ambiental provocado por la acumulación de los materiales de desecho que se generan. A pesar de que la mayoría de los productos plásticos y polímeros sintéticos derivados del petróleo garantizan la protección deseada en diversos tipos de aplicaciones en términos de costo, conveniencia, formatos, marketing y protección física, química y óptica, tienen la desventaja de que no son biodegradables, por lo que son responsables de gran parte de los residuos contaminantes que se acumulan en la naturaleza. Además, sabemos que su fabricación requiere un alto costo energético, energía que se pierde en gran medida porque suelen tirarse tras el primer uso; asimismo, su destrucción es igualmente muy costosa, desde el punto de vista de consumo de energía, y muy contaminante en la mayoría de los casos. La incineración de determinados tipos de plástico es una de las causas de la lluvia ácida que destruye bosques y daña la salud de los seres humanos; abandonados a la intemperie, sus cadenas moleculares resisten a romperse por la acción de agentes naturales, razón por la cual generalmente necesitan un promedio de 150 años para degradarse (Gould et al., 1990), lo que está provocando una contaminación ambiental importante en todo el mundo. Con el propósito de atenuar los problemas de contaminación, se han realizado numerosos estudios para valorar algunos materiales alternativos. En ese sentido, surgió el concepto de plástico biodegradable asociado al uso de materias primas renovables que ofrecen un buen

control en el medio ambiente después de diversos usos. Los polímeros naturales, como también se llama a esas materias primas, son macromoléculas sintetizadas por procesos biológicos o por vía química a partir de monómeros naturales o idénticos a los naturales. Los polímeros naturales también son biodegradables en estado nativo, aunque el ciclo de vida de algunos de ellos es relativamente corto, como en el caso de las ligninas. A manera de ejemplo, podemos citar a los polisacáridos y sus derivados (celulosa, hemicelulosa, almidón, gomas, lignina, quitina, entre otros), las proteínas (colágeno, gelatina y caseína) y el hule natural, todos los cuales se están probando hoy en día en la fabricación de diferentes embalajes y papel.

Objetivos

Determinar el grado de biodegradabilidad de películas de polisacáridos individuales, para observar si existen diferencias entre ellas dependiendo del plastificante o del polisacárido usado, y de la demanda de oxígeno de los microorganismos.

Demostrar que estas películas pueden ser utilizadas como fuente de carbono en medios de cultivo, una vez que han sido desechadas o en su caso, utilizarlas para elaborar abonos orgánicos para mejorar las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo.

Hipótesis

Las películas elaboradas con almidón soluble son más biodegradables que las elaboradas con λ -carragenina, y además existirán diferencias entre películas con los diferentes plastificantes usados.

También se observarán diferencias entre las películas cuando se utilizan como fuente de carbono, con las de almidón soluble mejor que las de λ -carragenina, sin embargo, se espera un escaso crecimiento de hongos en las películas elaboradas con este último polisacárido, ya que al ser una galactana, es de difícil degradación. En la elaboración de la composta, la degradación de las películas con almidón será idéntica al blanco usado (desecho forestal), y será más lenta que las de λ -carragenina.

CAPITULO 1. GENERALIDADES

1.1 Película comestible

Una película comestible es definida como una estructura formada por varias capas delgadas y continuas constituidas de materiales que pueden ser ingeridos por los seres vivos, las cuales actúan como barrera a la transferencia de humedad, oxígeno, dióxido de carbono, aromas y lípidos, principalmente, que proveen un medio para transportar aditivos, e.g. antioxidantes, antimicrobianos, sabores, colores y mejorar las características de manipulación o integridad estructural del alimento (Krochta & De Mulder-Johnston, 1997; Robertson, 2006). Las películas son elaboradas a partir de polímeros naturales que se pueden consumir sin ningún riesgo y que en ocasiones pueden llegar a aportar algunos nutrientes. Al tener estructuras preformadas pueden colocarse posteriormente sobre los alimentos o entre los componentes de estos a manera de empaque (Vázquez-Gil, 2008). El uso intensivo de materiales sintéticos como componentes de empaques para alimentos ha dado lugar a graves problemas ecológicos debido a su falta total de biodegradabilidad (Tharanathan, 2003), produciendo a nivel mundial un problema serio debido a la acumulación de residuos sólidos. Con el propósito de reducir el impacto en la contaminación ambiental que esto genera, las películas comestibles ofrecen una alternativa de empaque sin costo ambiental. La elaboración de películas de polímeros naturales y comestibles puede sustituir o abaratar los costos en la elaboración de un medio de cultivo y disminuir el uso de hidrocarburos fósiles. Las películas comestibles no están diseñadas para reemplazar a los empaques sintéticos. Su importancia radica en su capacidad para mejorar la calidad del alimento en general, extender el tiempo de vida de anaquel y mejorar la eficiencia económica de los materiales de empaque. Las propiedades funcionales que ofrecen las películas comestibles dependen de los componentes de los cuales estén fabricadas. En la Tabla 1 se presentan algunas de las propiedades funcionales de las películas comestibles cuando son aplicadas en alimentos (Kester & Fennema, 1986).

Para muchas aplicaciones en alimentos la característica funcional más importante es el control del contenido de humedad y de la actividad del agua (a_w), mediante la reducción del intercambio (pérdida o ganancia) de humedad entre el alimento y el

medio circundante, evitando grandes cambios los cuales pueden afectar el color y la textura. El mecanismo principal de transporte de agua es por difusión de la fase vapor, la cual es impulsada por un gradiente de potencial químico del agua a diferentes locaciones. La humedad puede migrar por otros mecanismos, como el movimiento del líquido causado por fuerzas capilares y la desorción en la superficie del agua adsorbida en la interfase sólida (Kester & Fennema, 1986).

Tabla 1. Propiedades funcionales de películas comestibles.

Reducción de la pérdida de humedad.
Reducción del transporte de gases (CO ₂ y O ₂).
Reducción de la migración de aceites y grasas
Reducción del transporte de solutos.
Mejora de las propiedades mecánicas y de manejo de alimentos.
Proveimiento de integridad estructural a los alimentos
Retención de componentes volátiles.
Contención de aditivos.

Para determinar la aplicación que se le dará a una determinada película o recubrimiento se deben tomar en cuenta tanto sus propiedades de protección, sensoriales y funcionales, como su compatibilidad desde el punto de vista sensorial, fisicoquímico y de su naturaleza (Biquet & Labuza, 1988). En la Tabla 2 se resumen algunas de las aplicaciones más importantes en la industria de alimentos.

Los componentes con los que se fabrican las películas comestibles se pueden dividir en tres categorías: hidrocoloides (proteínas y polisacáridos), lípidos y mezclas también llamadas películas de componentes compuestos. Las películas que son elaboradas a partir de hidrocoloides pueden ser usadas en aplicaciones donde el control de la migración del vapor de agua no es el objetivo; presentan buenas propiedades de barrera a gases y lípidos, poseen propiedades mecánicas deseables (Greener & Fennema, 1994). Generalmente, los recubrimientos formados con polisacáridos exhiben una elevada permeabilidad al vapor de agua, debido a su naturaleza hidrofóbica. Los polisacáridos son cadenas largas lineales o ramificadas formadas por unidades glucosídicas, aunque también pueden tener

unidades de fructano, entre otras y que, en promedio, poseen dos, e.g. quitina, o tres, e.g. celulosa, grupos hidroxilo por cada unidad de repetición. Por ello, son capaces de formar puentes de hidrógeno con el agua y en consecuencia hidratarse y disolverse total o parcialmente haciendo que la viscosidad de la fase acuosa aumente o incluso que dicha fase forme geles (Ruiz-Ramos, 2004).

Tabla 2. Aplicaciones de películas comestibles en alimentos (Vázquez-Gil, 2008).

Propósito	Aplicaciones
Proveer protección individual contra humedad y oxígeno.	Pescado fresco, quesos, carne y derivados, alimentos secos y de humedad intermedia, botanas
Retardar el crecimiento microbiano externo	Alimentos de humedad intermedia
Controlar el balance de humedad dentro de un alimento que va a ser procesado o es heterogéneo	Pays, pizzas, pasteles, emparedados, alimentos congelados
Mejorar las propiedades mecánicas de un alimento que va a ser procesado	Cacahuates, camarones, jaiba, botanas
Mejorar la integridad estructural para reforzar la estructura del alimento	Carne reestructurada, alimentos liofilizados, pescado
Restringir la migración de humedad	Alimentos batidos, horneados y congelados, frutas
Mejorar la apariencia del alimento añadiendo brillo	Productos de confitería, nueces, frutas de humedad intermedia, botana, productos de panificación
Impartir o mejorar color, sabor y palatabilidad	Alimentos diversos
Contener porciones para disolver después y proteger las piezas que estarán dentro de tazas o bolsas	Nutrientes, aditivos, enzimas, sopas deshidratadas, té o café instantáneo, sazonadores y edulcorantes

Varios materiales pueden ser incorporados en las películas con dos propósitos: impartirles diferentes propiedades, e.g. mecánicas, nutricionales, sensoriales, y hacerlas vehículos de aditivos que llevan a cabo una función específica.

1.2 Plastificantes

Los plastificantes pueden definirse como compuestos de baja volatilidad que se añaden a las soluciones precursoras con la finalidad de formar películas y recubrimientos modificando ciertas propiedades mecánicas y de permeabilidad. Reducen la fragilidad, imparten flexibilidad e incrementan la dureza y resistencia al corte de la película, ya que estos compuestos disminuyen las fuerzas intramoleculares de las cadenas adyacentes de polímero haciendo que disminuyan las fuerzas de cohesión y tensión, la temperatura de transición vítrea y las propiedades de barrera a gases, solutos y vapor de agua. La influencia del plastificante depende de su concentración, estructura química, grado de dispersión en la película y de grado de interacción con el polímero. Existen dos tipos de efecto plastificante: la plastificación interna debida a la modificación de la estructura química del polímero y la plastificación externa por adición de un agente que modifica la organización en la estructura tridimensional del polímero, el segundo tipo es el que se emplea en el caso de las películas y recubrimientos comestibles. Entre los plastificantes más usados en la industria de alimentos están (Vázquez-Gil, 2008; Orendain-Calderón, 2008):

- Mono, di y oligosacáridos, e.g. glucosa, jarabes de fructosa o glucosa, miel.
- Polioles, e.g. sorbitol, glicerol, polietilenglicol y los derivados del glicerol.
- Lípidos y derivados como ácidos grasos, monoacilgliceroles, derivados éster, fosfolípidos, aceites, acetoglicéridos, lecitina y ceras.

1.3 Métodos de elaboración de películas

Para materiales precursores de películas, dispersos en soluciones acuosas, es necesaria la remoción del disolvente para formar la película sólida. La solidificación de la masa fundida por congelación es una técnica común para preparar películas elaboradas a base de lípidos. De manera similar a la velocidad de remoción del disolvente, la velocidad de enfriamiento juega un papel importante sobre las

propiedades físicas de las películas, influenciando de manera predominante el estado polimórfico, así como el grado de recristalización en la película solidificada. La inmersión es un método adecuado para alimentos que requieren varias aplicaciones de recubrimiento o necesitan una cobertura sobre una superficie irregular. Después de la inmersión el exceso de material es retirado del producto, entonces es secado para permitir la solidificación del recubrimiento. Este método es utilizado para aplicarlos a películas de mono-glicéridos acetilados, a carnes, pescados y para la aplicación de recubrimientos de cera a frutas vegetales.

La aspersion es utilizada para recubrimientos más finos y uniformes, es un método más adecuado para aplicarlo sobre un lado de la superficie del alimento, por ejemplo, cuando la costra de la pizza es expuesta a una salsa húmeda; también puede ser usado para aplicar como una segunda capa.

El “casting” o vaciado en una superficie plana es una técnica útil para formar películas independientes. La solución se esparce sobre una superficie plana, se seca y la evaporación del disolvente permite que se forme la película (Greener & Fennema, 1994).

1.4 Almidón

El almidón es la materia prima más usada en la elaboración de películas biodegradables, debido principalmente a que es renovable, barato, abundante y relativamente fácil de manejar (Lourdin et al., 1995). El almidón es un polisacárido que sirve como almacén de energía en las plantas, los gránulos varían en su composición de los polímeros de amilosa y amilopectina, en proteínas, lípidos y otros componentes. La amilosa es un polímero lineal, mientras que la amilopectina es un polímero altamente ramificado. En exceso de agua, el almidón experimenta una gelatinización a una temperatura en el intervalo de 50 a 90 °C, dependiendo del origen botánico, marcado por la pérdida del orden cristalino. Cuando una dispersión de almidón es calentada en agua, más allá de la temperatura de gelatinización, los gránulos de almidón se hinchan varias veces más de su tamaño original. Lo que aumenta la viscosidad y las propiedades de gelificación sobre el enfriamiento, promoviendo el uso de almidón como agente espesante en productos alimenticios. Los almidones nativos se usan como materia prima para diferentes productos y se emplean en la industria de los alimentos debido a sus propiedades de

espesamiento, gelificación y estabilizador de la textura (Thomas & Atwell, 1999). La utilización de estos almidones tiene algunos inconvenientes debido a que las condiciones de procesamiento (temperatura, pH y presión) reducen su uso en aplicaciones industriales. Estos almidones tienen baja resistencia al esfuerzo de corte, baja descomposición, alta retrogradación y sinéresis, pero estos inconvenientes pueden ser superados por la modificación del almidón. El almidón modificado se usa mucho en la industria (papelera, textil, alimentos) ya que su baja viscosidad, alta estabilidad, propiedades ligantes y de formación de películas.

Las películas de almidón se usan principalmente para disminuir los intercambios gaseosos entre el medio ambiente y el alimento, más que retardar la pérdida de humedad debido a sus características hidrofílicas (Krochta & Mulder-Johnston, 1997).

1.5 Carrageninas

Las carrageninas son una familia de galactanas sulfatadas extraídas de las algas rojas de la clase rodófitas, géneros *Chondrus*, *Gigartina*, *Hypnea*, *Euchema* y *Furcellaria*, con una estructura a base de uniones glucosídicas alternas β -(1 \rightarrow 3) y α -(1 \rightarrow 4) que se caracterizan por tener un contenido de ésteres sulfato entre 15 a 41% masa dotando al polisacárido de una carga neta negativa por la cual se le considera un polielectrolito. Dentro de las carrageninas de importancia comercial se encuentran las fracciones iota, kappa y lambda así como sus fracciones; mu, nu, theta y xi (Flores-Serralde, 2006).

La λ -carragenina es una galactana cuya estructura es una cadena alternada de O-sulfato- β -D-galactosa-(1 \rightarrow 4)-O-2,6-disulfato- α -D-galactosa. La preparación de grado alimenticio puede llegar a contener aproximadamente 35% de grupos éster sulfato en peso, pero ausencia del anillo anhidro. Con este grado de sulfatación el polisacárido muestra un comportamiento típico de un polielectrolito fuerte. En la λ -carragenina la hidrofobicidad es débil y la repulsión debida a la densidad de carga previene la gelificación (Zhou et al., 2006).

Existen pocos trabajos que reportan el uso de carrageninas para la elaboración de películas y en ellos se han estudiado principalmente la κ y la λ -carragenina. Otras aplicaciones más recientes de las carrageninas en alimentos son en la estabilización

de otras proteínas como la de soya y las del cacahuete, también con base en su capacidad de interactuar con proteínas se utilizan en la clarificación de bebidas como cerveza y algunos vinos. La λ - carragenina, al no formar geles, se utiliza para aumentar la viscosidad de jarabes, miel y algunos aderezos (Stanley, 1990; Van de Velde & De Ruyter, 2002).

1.6 Propiedades mecánicas

El comportamiento mecánico de un material refleja la relación entre la fuerza aplicada y su respuesta, es decir, su deformación. Las propiedades mecánicas son muy relevantes cuando se usan para fines prácticos. El método más común para determinar las propiedades mecánicas de un material es controlar su deformación bajo la acción de una fuerza determinada (Zaldo, 1993). La Figura 1 muestra una señal típica obtenida en un equipo de pruebas mecánicas (SINTECH 1/S) en la cual se observan las principales zonas de la curva, así como los datos que se registran en tiempo real; fuerza y tiempo ya sea durante la evaluación del comportamiento de una película sometida a penetración o extensión.

En la zona de deformación elástica inicial se observa una región lineal que indica una relación proporcional entre el esfuerzo (fuerza/área) y la deformación, es decir en esta zona el material se comporta según la ley de Hooke y la película exhibe su comportamiento elástico. Una vez superado un punto límite de proporcionalidad, la película presenta aun elasticidad pero ya no obedece la ley de Hooke ya que su deformación no es lineal hasta un límite elástico; este caso corresponde a la zona donde se observa el comportamiento de la película durante la penetración o tracción.

Si el material fuera perfectamente elástico y la fuerza aplicada sobre él se suspendiera en esta zona, recuperaría su forma inicial, sin embargo, en la práctica gran parte de los materiales solo llegan a recuperar parcialmente su forma original. Finalmente, el punto máximo corresponde a la ruptura inicial de la película y la caída en la fuerza o esfuerzo a la ruptura subsecuente (Vázquez-Gil, 2008; Orendain-Calderón, 2008).

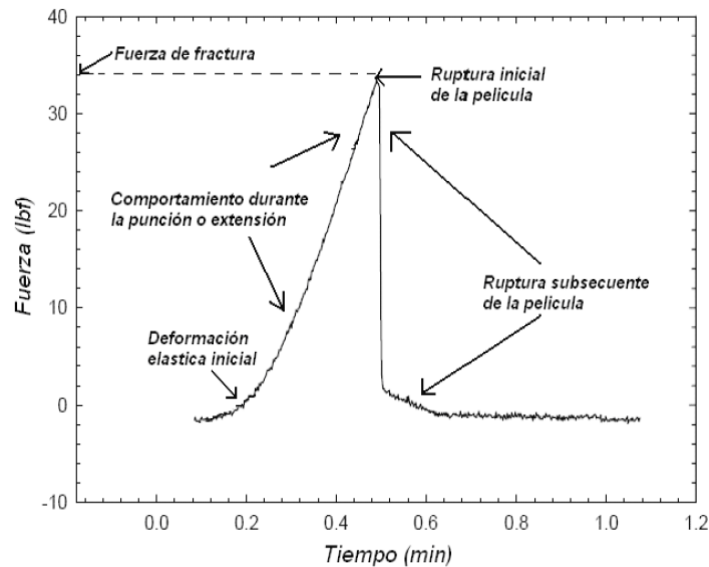


Figura 1. Señal típica obtenida del equipo de pruebas SINTECH 1/S durante la punción o extensión de una película (Gijón-Arreortúa, 2011).

1.7 Propiedades de barrera

Existen muchas aplicaciones en el área de empaque de alimentos en las cuales está presente el fenómeno de transferencia de masa. Por ejemplo, la selección del material de empaque para predecir y extender la vida de anaquel y el control de la atmósfera en el empaque. La permeación, absorción y la difusión son fenómenos típicos de transferencia de masa que ocurren en los sistemas de empaque.

1.8 Elaboración de composta

La composta es el material orgánico que se obtiene como producto de la acción microbiana controlada sobre residuos orgánicos tales como hojas, rastrojos, zacates, cáscara, basuras orgánicas caseras, subproductos maderables (aserrín y virutas), ramas, estiércoles, y residuos industriales de origen orgánico; con estos residuos, en forma separada o bien mezclada, se forman pilas o montones, que por acción de los microorganismos dan origen a un material (materia orgánica) de gran utilidad para los suelos agrícolas ya que mejora la estructura y la fertilidad de estos. La importancia de la composta es la siguiente: Mejora la sanidad y el crecimiento de las plantas, mejora las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo, es fuente importante de nutrimentos para las plantas, aumenta la capacidad de retención de humedad del suelo y la capacidad de intercambio de cationes en el mismo, es una fuente de alimentos para los microorganismos, amortigua los

cambios de pH en el suelo, disminuye los cambios bruscos de temperatura, las plantas pueden absorber más nitrógeno como consecuencia de la relación C/N en el suelo y logra la descomposición parcial o casi completa de algunos residuos agrotóxicos.

1.8.1 Materiales para el compostaje

Una composta, como ya se indicó, requiere el suministro de desechos orgánicos, que por su origen se clasifican como:

Domésticos: En esta categoría se consideran materiales residuales de la preparación de comidas (partes de frutas, verduras, y cáscara de huevo, entre otros) y desechos de origen animal (carne, piel, sangre, huesos y otros).

De jardín: Aquí se incluyen los restos de cultivos de las huertas, flores muertas, tallos, pastos y hojarascas.

Subproductos agrícolas: Los más utilizados son los residuos de cosecha de prácticamente todo cultivo (por ejemplo, arroz, trigo, cebada, maíz, caña de azúcar, frijol, girasol y demás) así como cascarillas y salvado obtenidos de la trilla o molienda.

Desechos del ganado: Los estiércoles, orina y deyecciones de todo tipo de animales, son excelentes para el compostaje ya que contienen un alto porcentaje de nutrimentos.

Forestales: Los restos de árboles, hojas y ramas caídas son fuente importante de material para la elaboración de compostas. Estos desechos contienen grandes cantidades de celulosa y lignina que se descomponen parcialmente en la pila de compostaje y continúan mineralizándose en el suelo después de aplicados.

Desechos urbanos y agroindustriales: Están formados por la fracción biodegradable de la basura, como cartón, papel, residuos finos de comida y fibras naturales y los residuos que proceden de la industrialización de productos tales como hortalizas, cacao, café, arroz, maíz, trigo, sorgo, maderas y semillas, entre otros.

Debe evitarse el uso de materiales no biodegradables, como vidrios, metales, alambre, plásticos, caucho, cenizas frescas, fibras sintéticas o frutos con espinas, ya que pueden causar problemas a las personas encargadas de su manejo.

Estos materiales presentan relaciones de carbono-nitrógeno (C/N) variables; una relación C/N alta significa que el proceso de descomposición es lento y se requiere

de nitrógeno adicional para acelerar el proceso de descomposición, como se reporta para los residuos de cosecha y para algunos subproductos forestales y agroindustriales. En contraste, una relación C/N baja indica que el material tiene alto contenido de nitrógeno y en el proceso de descomposición se pierde nitrógeno en forma de amoníaco sobre todo cuando la temperatura aumenta y el pH es bajo.

Por lo anterior, es conveniente mezclar materiales con altas y bajas relaciones C/N para que el nitrógeno, liberado por los materiales de baja relación de carbono-nitrógeno, pueda ser utilizado por los materiales de altas relaciones C/N, y así los materiales se complementen desde el punto de vista de una descomposición más rápida (SAGARPA, 2006).

Es importante señalar que los microorganismos asimilan 30 partes en peso de carbono por una parte de nitrógeno para formar proteínas y generar energía; por lo tanto, se recomienda que los materiales para compostas tengan una relación C/N de 30/1, con un intervalo de variación de 26 a 35.

1.8.2 Proceso de composteo

Cuando no se cuenta con una mezcla adecuada de desechos orgánicos, el proceso de composteo es lento y el producto final es un material de baja calidad. Para evitar esto, se pueden adicionar otros materiales que mejoran la composición química y la estructura de las pilas. Estos materiales son:

Activadores: Son sustancias que estimulan la descomposición; contienen gran cantidad de proteínas y aminoácidos, como son los estiércoles y los desechos orgánicos en general; en este grupo figuran el sulfato de amonio, la urea y otros fertilizantes nitrogenados comerciales.

Inoculantes: Estos son cultivos especiales de bacterias o medios donde se encuentran los organismos encargados de la descomposición de la materia orgánica; entre estos se pueden señalar a las bacterias del género, a la composta madura, la fosforita molida, el fosfato de calcio y la tierra, entre otros.

Enriquecedores: Son fertilizantes comerciales incorporados al proceso; la cantidad de nutrientes contenidos en la composta se mejora obteniéndose un mejor producto para las plantas.

1.8.3 Composición del material

La materia orgánica de la composta debe estar constituida por una buena relación de sólidos, agua y gases que permitan el constante intercambio de sustancias. El tamaño de las partículas debe ser de 1.3 a 5 cm si se trata de papel y residuos vegetales o de cocina; menor de 1.3 cm si es madera; se busca con esto que el intercambio de sustancias sea eficiente. Un tamaño pequeño de partícula supone mayor superficie de contacto, y por lo tanto, fermentaciones rápidas y homogéneas; sin embargo, si el tamaño es excesivamente pequeño pueden originarse problemas de compactación que impiden una aireación adecuada.

Temperatura: La actividad microbiana produce un incremento en la temperatura atribuido a las oxidaciones biológicas exotérmicas; esta fase se llama termofílica y es donde ocurre la descomposición más rápida de la materia orgánica.

La temperatura óptima de la descomposición termofílica es de 50 a 60 °C considerando la producción de CO₂; en algunas ocasiones la temperatura por la actividad microbiana puede alcanzar hasta 76 °C, situación no deseable, debida a que a temperaturas de 64 °C la pérdida de nitrógeno en forma de amoníaco es muy grande.

Durante los primeros días, la temperatura aumenta a 60 o 70 °C, posteriormente se estabiliza en 40 o 50 °C; si la temperatura no aumenta, eso indica que hay un defecto en la aireación, baja relación C/N o un bajo nivel de humedad. Temperaturas grandes, mayores de 65 °C, y prolongadas pueden ocasionar la muerte de bacterias benéficas, lo que frena la fermentación y provoca pérdidas de nitrógeno.

Para sanear el material de la composta se requiere una temperatura de 60 a 65 °C; durante 2 o 3 semanas; sin embargo, si el material presenta este intervalo de temperatura durante 5 o 6 semanas; es señal de una anomalía en el proceso y pudiera ocurrir un retraso en la estabilización de la composta. Cuando existen deficiencias en el proceso de aireación y mezclas no equilibradas; generalmente hay una baja temperatura.

Humedad: La actividad biológica disminuye cuando el contenido de humedad es menor de 12%; si existe un exceso de humedad, hay descenso en la temperatura y producción de olores desagradables; cuando la circulación de oxígeno es limitada y

los contenidos de humedad son del orden de 60% la actividad microbiana disminuye; la humedad óptima se encuentra en el intervalo de 50 a 70%.

Una deficiencia de humedad en las pilas, provoca una disminución sensible de la actividad microbiana, lo que produce que la fermentación se detenga y descienda la temperatura; un exceso de humedad, dificulta la circulación de oxígeno y provoca fermentaciones anaerobias. El mayor nivel de humedad se requiere durante la fase inicial del proceso de descomposición.

Aireación: En el proceso de composteo, el oxígeno se requiere para el metabolismo aeróbico, ligado a la oxidación de moléculas orgánicas presentes en el material por descomponer. Por ello, generalmente se requiere incrementar la aireación por medio de volteos periódicos de las pilas; con estas acciones, además de suministrarse oxígeno, se disipa el calor producido dentro de la pila.

Para determinar algunos intervalos en días, óptimos para realizar los volteos se consideran factores como la temperatura y la humedad; así han surgido algunas recomendaciones como la de realizar el primer volteo a los 22 días y posteriormente cada 7 o cada 15 días; sin embargo, en la práctica esta actividad se realiza cuando la temperatura es cercana a 70 °C o la humedad es mayor de 60%.

Oxígeno: El consumo de oxígeno es directamente proporcional a la actividad microbiana; por ello existe una relación directamente proporcional entre el oxígeno consumido y la temperatura. La mayor cantidad de oxígeno se requiere durante la fase inicial de la descomposición, debido al crecimiento de la población microbiana, el incremento en la temperatura y la gran actividad bioquímica; durante la fase de estabilización, la demanda de oxígeno decrece.

1.8.4 Cuidados que requiere la composta

Durante el proceso de composteo se debe llevar un estricto control de humedad y temperatura, ya que ello puede producir varios problemas. Se debe evitar que la composta se seque u ocurran excesos de humedad (no debe escurrir agua), pero hay que mantenerla siempre húmeda. Si la composta está muy seca además de retrasarse la descomposición puede ocurrir invasiones de hormigas, ácaros y otros animales; por el contrario, si la composta está muy húmeda, ciertos hongos pueden proliferar y aumentar la producción de malos olores.

Se debe cuidar que la temperatura no rebase los 50-60 °C; si esto ocurre conviene voltear o regar la composta. Al voltear la composta se favorece la penetración de aire lo cual disminuye la producción de malos olores. Se recomienda realizar el primer volteo a las dos semanas de haber establecido la composta; los volteos posteriores se harán con frecuencia semanal con el fin de que la descomposición sea uniforme. Si al tercer día de haber preparado la composta no se detecta aumento de temperatura, se debe voltear y agregar más agua, material de desecho y tierra, ya que la tierra contiene microorganismos que ayudan al proceso de descomposición.

1.9 Pruebas normalizadas de biodegradabilidad

La evaluación del comportamiento ambiental de las sustancias químicas se basa en un parámetro primordial, la biodegradabilidad. Mediante la biodegradación, los microorganismos transforman compuestos orgánicos, algunos de ellos con estructuras muy complejas, en moléculas más simples. Por lo anterior, organismos internacionales como la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) se han interesado en diseñar y normalizar pruebas de biodegradabilidad, que permiten estimar la persistencia de estas sustancias en ambientes naturales o industriales. De estas pruebas normalizadas se derivan los métodos estandarizados por la Organización Internacional de Normalización (ISO), la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (US-EPA) y a Oficina Europea de Sustancias Químicas (ECB). En el esquema establecido por los Programas de Evaluación de Productos Químicos de la OCDE, la biodegradabilidad de una sustancia se determina utilizando tres niveles sucesivos de ensayo, las pruebas de biodegradabilidad inmediata, de biodegradabilidad intrínseca y de simulación (OCDE, 1992). Inicialmente se lleva a cabo una prueba de biodegradabilidad inmediata, con la finalidad de clasificar las moléculas en la categoría “fácilmente biodegradable” con medios analíticos simples. Las condiciones experimentales de las pruebas restringen al máximo las posibilidades de que la biodegradación suceda, razón por la cual se considera que un resultado positivo indica la biodegradabilidad de la sustancia en la mayoría de los medios naturales y de los sistemas de tratamiento (Nyholm, 1991). Las pruebas realizadas aquí (Prueba de Sturm modificada-desprendimiento de CO₂ y crecimiento en medio

sólido) se consideran de biodegradabilidad inmediata, por los polisacáridos usados y se esperan resultados positivos, así que no es necesario llevar a cabo las otras dos pruebas (intrínseca y de simulación).

CAPÍTULO 2. ESTUDOS PREVIOS DE BIODEGRADABILIDAD

2.1 Biodegradabilidad en diferentes tipos de suelo

Breslin y Swanson (1993) evaluaron el deterioro de compósitos de polietileno de baja densidad-almidón en rellenos sanitarios, composta, suelo, agua de mar y en la orilla de un pantano. Las películas se colocaron en sitios de exposición durante la primavera de 1989 y se muestrearon sobre un período de 28 meses. Las condiciones ambientales en cada sitio de exposición se determinaron durante cada fecha de muestreo. El deterioro de los materiales se determinó midiendo los cambios en las propiedades de tensión, peso, contenido de almidón y morfología. Los resultados mostraron que la tasa de degradación de los compósitos varió en los distintos ambientes. Se observó una rápida degradación y fragmentación en el pantano, atribuida a primeramente a la fotodegradación. La menor degradación ocurrió en las películas colocadas en composta, relleno sanitario, suelo y agua de mar. En cada uno de los sitios expuestos se midió la pérdida de almidón. El porcentaje de almidón disminuyó con el tiempo, con excepción de las películas en pantano; basados en el porcentaje de almidón, las películas no se fragmentaron o perdieron masa durante dos años de exposición. Aunque los compósitos de almidón fueron diseñados para deteriorarse primeramente a través de la acción de microorganismos, el deterioro de estos plásticos es el resultado de la interacción de procesos biológicos, químicos y físicos.

2.2 Experimento en composta

Una de las soluciones que se han propuesto para resolver el problema de contaminación causado por desechos plásticos ha sido el composteo. Se han realizado una amplia serie de experimentos encaminados a observar la biodegradabilidad de plásticos en este ambiente encontrándose distintos resultados al respecto. Greizerstein et al., (1990) estudiaron la degradación de bolsas de polietileno (PE) combinadas con ECOSTAR PLUS, un aditivo de almidón, mediante análisis de infrarrojo (IR), ultravioleta (UV), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía óptica (MO). La superficie de las muestras mostró oxidación, pérdida de almidón, disminución en el punto de fusión y fragilidad después de 14 días. Las bolsas enterradas mostraron disminución en el punto de fusión a los 14 días y oxidación a los 28 y 49 días. Estos resultados indicaron que la exposición a

la luz del día tuvo un marcado efecto sobre la degradación de la superficie de las bolsas, mientras que en la degradación de las bolsas enterradas pueden estar implicados otros procesos. Cole y Leonas (1990) estudiaron a nivel de campo la degradación de bolsas para recolectar desechos de jardín. Las bolsas estudiadas consistieron de: 1) almidón de maíz, más aditivos para promover la degradación química y la fotodegradación del PE, 2) almidón de maíz, más oxidantes para promover la degradación química del PE y 3) PE sin almidón pero con promotores de fotodegradación. Las bolsas probadas fueron similares en composición a los productos comerciales disponibles. Estos investigadores encontraron que las bolsas con 9% de almidón y aditivos para promover los mecanismos de degradación múltiple se desintegraron en promedios aceptables, mientras que las bolsas conteniendo solamente 6% de almidón más oxidantes se desintegraron muy lentamente para permitir oportunamente el proceso de composteo. Las bolsas fotodegradables con exposición solar durante el estudio en composta se desintegraron rápidamente, pero cuando estas bolsas se expusieron a nuevas superficies en la luz, ocurrió lentamente una mayor pérdida en la fuerza.

Corti y colaboradores (1991) estudiaron un ecosistema microbiano de composta para probar la biodegradabilidad de materiales termoplásticos debido a condiciones de alto estrés oxidativo los cuales eran mantenidos por varias semanas durante la estabilización de la materia orgánica de la composta. Ellos encontraron que las dinámicas de los factores físicos y químicos tales como pH, contenido de amonio, temperatura, nivel de ácidos grasos, entre otros, condujeron a la predominancia secuencial de diferentes poblaciones microbianas de composta que atacaban severamente a los polímeros probados.

Johnson y colaboradores (1993) estudiaron el modelo de degradación en 11 tipos de bolsas de plástico usadas comercialmente cuya composición química era una combinación de PE-almidón. Las bolsas tuvieron contenidos de almidón entre 5 y 9%, y diferentes aditivos pro-oxidantes. Para evaluar el promedio de degradación las bolsas se cortaron en tiras y se llevaron al basurero municipal, donde algunas se enterraron en la composta, mientras que otras se colocaron en su superficie. La degradación se monitoreó con base en mediciones del cambio en la distribución del peso molecular del PE mediante cromatografía de permeación en gel (GPC por sus

siglas en inglés) a altas temperaturas. Durante los primeros ocho meses el material recuperado del interior de la composta mostró muy poca degradación, sin embargo, los materiales colocados al aire ambiente mostraron mejor degradación por lo cual concluyeron que la tensión de oxígeno en la superficie de la película parece ser el componente limitante en el promedio de degradación en un ambiente de composta.

2.3 Biodegradabilidad en medios líquidos

Los primeros ensayos de biodegradabilidad fueron a finales de los años 50, sin embargo, hasta 1973, Sturm creó un método para cuantificar qué tan biodegradable son varios surfactantes no iónicos como algunos alcoholes primarios, alcoholes secundarios y ésteres de azúcar. Para ello usó dextrosa como blanco y capturó el CO₂ producido en disoluciones de Ba(OH)₂ en condiciones de anaerobiosis. El porcentaje teórico de CO₂ varía dependiendo de la cantidad de carbonos presentes en el material de prueba y el tipo de surfactante usado; la dextrosa es la de mayor porcentaje teórico de CO₂ con 80%. También se hicieron varias pruebas de series con polietileno glicol (PEG's) variando el peso molecular de 300 a 4000; las de menor peso molecular fueron más fáciles de degradar, aquellas con un peso molecular cercano a 1300 aumentan la resistencia a la degradación. También se observó el efecto de biodegradabilidad sobre la estructura hidrofóbica de los compuestos; las intermedias en degradarse fueron aquellas con alcoholes primarios y secundarios y aquellas con mayor resistencia o parcialmente degradadas las que contenían alcoholes etoxilados y alquil-fenol-etoxilados.

En años más recientes Calmon y colaboradores (1999) mejoraron el método de Sturm ya que dependiendo de la estructura de los materiales y los plastificantes usados, se puede predecir, por modelos de curvas de degradación, el tiempo aproximado de degradación de dichos materiales. Además, los sistemas automatizados permiten tener la cantidad exacta de CO₂ almacenado en un intervalo de 0 a 1000 ppm.

Domeneck et al. (2003), estudiaron las propiedades mecánicas y de biodegradabilidad de películas de gluten de trigo en un medio líquido, prueba de Sturm, con base en las observaciones de Calmon et al. (1999). Los resultados obtenidos fueron idénticos ya que en un tiempo aproximado de 36 días se obtuvo

más de 82% de degradación y en un tiempo infinito, aproximadamente 40 días por el método de Hill, se alcanzó 100% de degradabilidad.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Metodología

La Figura 2 muestra el diagrama general del desarrollo experimental.

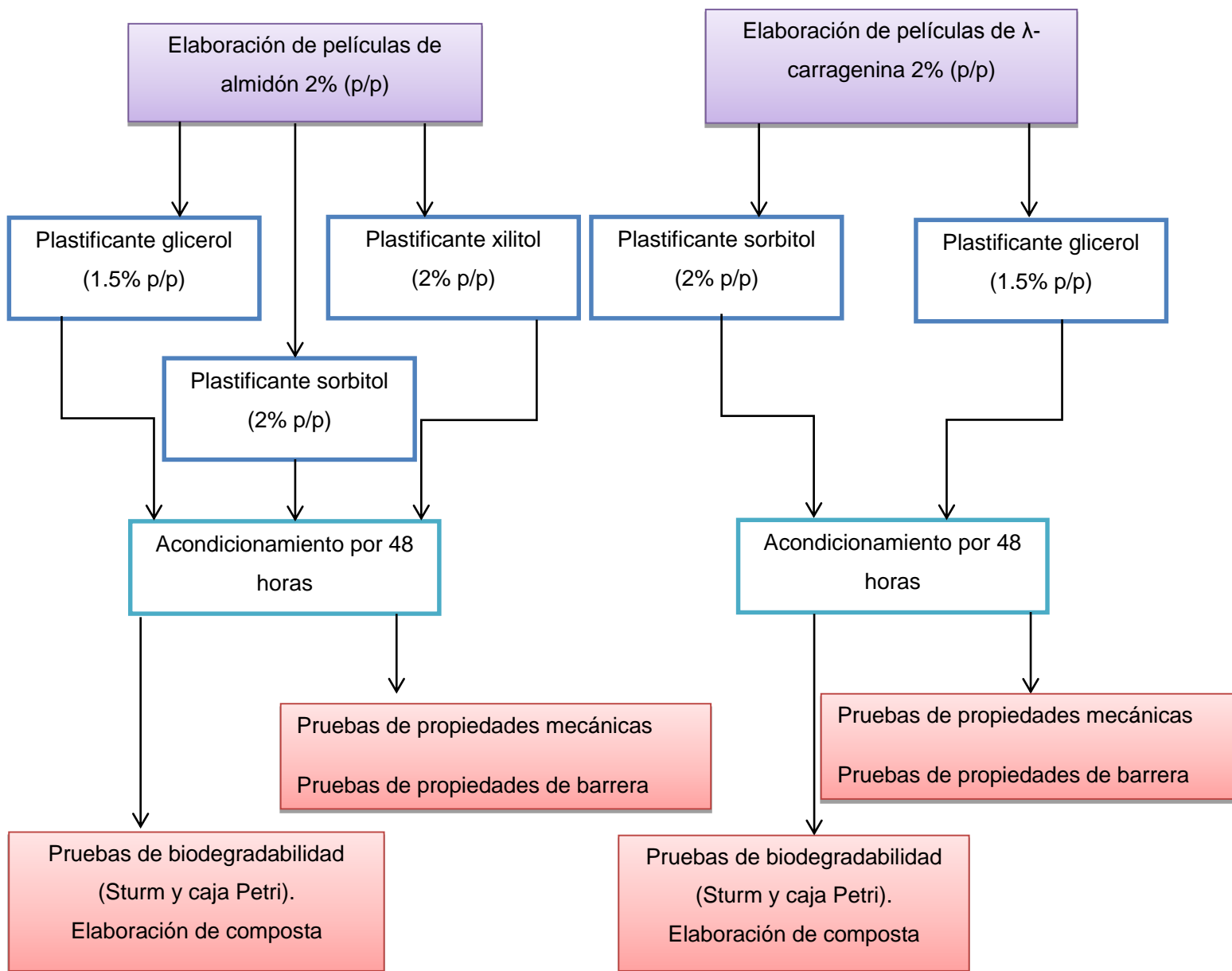


Figura 2. Diagrama general de experimentación.

3.2 Materiales

Las películas se prepararon usando almidón soluble (Merck), λ -carragenina (Viscarin GP 109, FMC), agua desionizada, glicerol (Reactivo, Merck Analyzed, México), sorbitol (Sigma-Aldrich), xilitol. (Sigma-Aldrich). Se utilizó como reactivo, nitrato de magnesio hexahidratado (Mallinckrodt, México).

Para preparar la composta se empleó cacao fuera de especificaciones; semillas rotas, germinadas, sobre fermentadas, principalmente), donado por Cheelzi® Chocolatería de Raíces Mexicanas.

Para preparar los medios de cultivo se usó sacarosa (J.T. Baker), agar (Sigma), fosfato dipotásico (Sigma-Aldrich), nitrato de sodio, sulfato de potasio (99+% ACS, Sigma), sulfato ferroso heptahidratado (Sigma), fosfato de potasio monobásico, (Sigma-Aldrich) fosfato ácido de sodio (Productos Químicos Monterrey), cloruro de amonio (J.T. Baker), cloruro de magnesio hexahidratado (J.T. Baker), cloruro de calcio dihidratado (J.T. Baker), cloruro de cobalto hexahidratado (Sigma), cloruro de manganeso tetrahidratado (Productos Químicos Monterrey), ácido bórico (J.T. Baker), cloruro de níquel (Aldrich), cloruro de zinc (Aldrich), cloruro de cobre (Aldrich), nitrato de potasio. Se utilizaron como reactivos hidróxido de bario (Técnica Química), ácido clorhídrico (J.T. Baker) y fenolftaleína en solución etanólica al 1% (Merck).

Para las pruebas de biodegradabilidad se emplearon microorganismos anaerobios y aerobios facultativos obtenidos en una planta de aguas tratadas, donados por el Doctor Simón González Martínez del Instituto de Ingeniería y 2 cepas de hongos, *Aspergillus niger* y *Trichoderma viride*, del cepario de la Facultad de Química, Departamento de Biología donados por el Q.F.B. Alejandro Camacho Cruz.

3.3 Elaboración de películas

3.3.1 Formulaciones iniciales de películas de almidón y λ -carragenina

Se elaboraron películas de estos polisacáridos con concentraciones de glicerol, sorbitol y xilitol de 0, 1.5, 2.0, 2.5, y 5.0% masa con respecto a la película húmeda, con el propósito de conocer el efecto de la concentración de plastificante sobre la

formación y características de las películas y determinar así la cantidad de plastificante para obtener películas de fácil manipulación.

3.3.2 Formulaciones de películas de almidón y λ -carragenina

Se elaboraron películas de almidón y de λ -carragenina con concentraciones de glicerol de 1.5% masa con respecto a las películas húmedas, con concentraciones de sorbitol de 2% masa con respecto a las películas húmedas y con concentraciones de xilitol de 2% masa con respecto a la película húmeda de almidón. En ambos casos (almidón y λ -carragenina) la concentración total fue 2.0% masa de la película en base húmeda. Se escogieron estas concentraciones, ya que se observó en la experimentación anterior, que las películas obtenidas son de fácil manipulación.

3.3.3 Disolución de los polisacáridos

Las soluciones se prepararon tomando en cuenta la humedad del almidón (8.7%) y de la λ -carragenina (10.4%). El almidón se dispersó lentamente, con la finalidad de evitar la formación de grumos, en agua desionizada (pH 6.90) previamente calentada en un baño de agua a 90 °C, con agitación constante por 1 hora en un agitador magnético (Barnstead/Thermolyne, modelo PMC-502C) para disolverlo. Para la λ -carragenina se siguió el mismo método de dispersión pero la agitación cambió a 2 horas para disolver completamente el polisacárido.

3.3.4 Adición de plastificantes, vaciado y secado

Una vez disueltos completamente los polímeros, se agregó la cantidad de glicerol, sorbitol y xilitol correspondiente con base en las formulaciones. Después de adicionar el plastificante se mantuvo una agitación constante por 1 hora con un agitador magnético. Para obtener la película se vertieron en cajas Petri de plástico 15 g de solución, buscando obtener dimensiones homogéneas y variaciones menores en el espesor de las películas y facilitando el secado. Posteriormente las mezclas se secaron en estufa (BG, modelo HCF-45) a 40 °C durante 15 horas.

Las películas se desprendieron de forma cuidadosa de las cajas Petri con ayuda de una navaja. Posteriormente se colocaron en un desecador para acondicionarlas según lo establecido en la norma ASTM D618-00 (ASTM D618, 2003), es decir, en ambientes de humedad relativa y temperatura constantes (23 ± 2.0 °C, $50 \pm 5.0\%$ HR) obtenidos con disoluciones saturadas de $Mg(NO_3)_2$; disolviendo 250 g de

Mg(NO₃)₂ en 100 mL de agua destilada dentro de un desecador, se alcanzaron estas condiciones en 2 días. Las películas se mantuvieron en estas condiciones durante al menos 48 horas antes de las determinaciones de las propiedades mecánicas, de barrera y biodegradabilidad.

3.4 Propiedades mecánicas

Se midió la fuerza de fractura en penetración y la fuerza de fractura en tracción en una máquina de pruebas mecánicas (SINTECH 1/S, MTS, USA) usando una celda de carga de 100 N (Figura 3). La fuerza de fractura en penetración fue determinada con el método descrito por Gontard et al. (1993). Las películas previamente acondicionadas fueron cortadas en círculos de 8 cm de diámetro y fijadas entre un soporte metálico. Posteriormente, las películas fueron penetradas de manera uniaxial con una punta cilíndrica de 1.3 cm de diámetro a una velocidad constante de 55 mm/min. Se registró la resistencia a la penetración de seis muestras para cada formulación. El tratamiento de datos se presenta en el Apéndice 1.



Figura 3. Máquina de pruebas mecánicas SINTECH 1/S.

La fuerza de fractura en tracción se determinó a temperatura ambiente (24 °C) con el método estándar de la ASTM D882-97 (ASTM D882, 2003). Las películas

previamente acondicionadas se cortaron en listones de 1 cm de ancho por 8 de largo. Los listones fueron sujetos por mordazas con una separación inicial de 5 cm. La velocidad de tracción fue de 150 mm/min y se registró la resistencia al estiramiento. Se probaron seis muestras por formulación y el tratamiento de datos se presenta en el Apéndice 1.

3.5 Propiedades de barrera: Permeabilidad al vapor de agua

La permeabilidad al vapor de agua se determinó de acuerdo con el método desecante de la técnica gravimétrica ASTM E96-00 (ASTM E96, 2003). Esta técnica permite obtener la permeabilidad a partir de la determinación del coeficiente de transmisión de vapor de agua, mediante el seguimiento del cambio del peso generado por la transferencia de humedad a través de la película. Las películas previamente acondicionadas y cortadas en forma circular fueron colocadas en celdas de prueba cuyas dimensiones son: de la tapa, Diámetro interno 5.6 cm y Diámetro externo 8.1 cm; de la caja, Diámetro Interno 5.6 cm y Altura 3.7 cm (Vázquez-Gil, 2008). Las celdas se llenaron con cloruro de calcio anhidro (CaCl_2) secado a peso constante a 200 °C, para mantener una humedad relativa de 0%. El desecante se colocó dentro de las celdas dejando un espacio de aire de 1 cm sobre su superficie, medido con un Vernier. Las películas se sujetaron a la celda de prueba con ayuda de un anillo usando cuatro tornillos localizados simétricamente a su alrededor y selladas con una capa de silicón para mantener condiciones de hermeticidad. Una vez ensamblada la celda con la película, se determinó el peso inicial y posteriormente las celdas fueron colocadas en un desecador pre-equilibrado durante al menos 48 horas antes con las condiciones de humedad relativa y temperatura de prueba (55% de HR y 24 °C) para que la diferencia de presión parcial de vapor de agua existente en ambos lados de la película proporcione la fuerza impulsora para el flujo de vapor a través de la misma. Finalmente, las celdas fueron extraídas periódica y rápidamente del desecador para medir la ganancia de peso con el tiempo, pesando las celdas en una balanza analítica (OHAUS, Modelo GA200, Alemania) con una precisión de 0.0001 g, a intervalos de 24 horas entre pesadas. De forma simultánea se supervisó la temperatura y la humedad relativa de prueba con un termohigrómetro (OAKTON, Modelo 35700-10, USA).

Para determinar la permeabilidad al vapor de agua de las películas se realizaron cinco réplicas por cada formulación. Los datos fueron tratados con las ecuaciones descritas en la técnica ASTM. El tratamiento de datos se muestra en el Apéndice 1.

3.6 Prueba de Sturm modificada-desprendimiento de CO₂

Esta prueba consistió en un ensayo aerobio discontinuo en el que la mineralización de la sustancia se monitorea por medio de la medición del CO₂ producido (OCDE, 1992). La prueba contempla la adición del compuesto de estudio (30 mg C/L) como única fuente de carbono y energía. Como medio de cultivo, se utiliza un medio anaerobio (Madsen *et al.*, 1995), cuya composición se enriquece con KNO₃ (252 mg/L; Tabla 3).

El dispositivo experimental consiste en una cámara de fermentación con agitación continua con volumen útil de 3 L. En la cámara se deposita la molécula de estudio en una cantidad conocida (30 mg C/L), así como el medio de cultivo estéril y el inóculo bacteriano obtenido de la planta de aguas tratadas. Para garantizar un medio anóxico, el reactor se alimenta continuamente con N₂, mediante su paso por una columna de humidificación. A la salida de los gases de la cámara se conecta una serie de trampas que contiene 100 mL de Ba(OH)₂ 0.0125 M previamente estandarizado, con la finalidad de capturar el CO₂ producido (Figura 4).

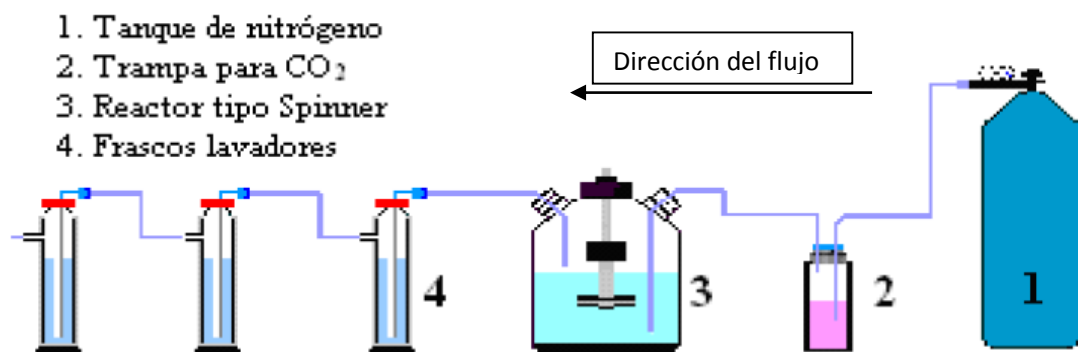


Figura 4. Dispositivo experimental de las prueba de Sturm modificada (Martínez-Pérez, 2007).

Por cada prueba de biodegradabilidad se ensayó en paralelo un reactivo testigo, o de respiración endógena, al cual no se le añadió el compuesto orgánico de estudio.

Tabla 3. Composición del medio de cultivo (mg/L)

Buffer de fosfatos	270	KH_2PO_4
	840	Na_2HPO_4
Sales minerales	530	NH_4Cl
	100	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	75	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Metales traza	1.0	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	0.5	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	0.5	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	0.05	H_3BO_3
	0.05	Na_2SeO_3
	0.05	NiCl_2
	0.05	ZnCl_2
	0.04	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	0.01	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Aceptor de electrones	252	KNO_3

Durante los ensayos de biodegradabilidad, luego de observar la aparición de un precipitado en las trampas, se desconectó el primero de la serie y se recorrieron las demás trampas colocando una con solución fresca de $\text{Ba}(\text{OH})_2$. La solución de cada frasco que se retiró se filtró y se tituló con HCl 0.05 M (previamente estandarizado con Na_2CO_3) en presencia de fenolftaleína. El porcentaje de biodegradación se calculó corrigiendo la cantidad de CO_2 capturado en la cámara de prueba con el que

se capturó en el testigo de respiración endógena, y relacionándolo con la cantidad inicial de carbono introducido en el ensayo. El cálculo de carbono mineralizado se muestra en el Apéndice 2.

3.7 Crecimiento en medio sólido

Esta prueba está descrita en las Normas Internacionales (ISO) en Estados Unidos (ASTM), Alemania (DIN), Francia (AFNOR) y Suiza (SN) (Tabla 4) (Chandra, 1998).

Tabla 4. Normas utilizadas para las pruebas de resistencia de los polímeros.

Título	Autoridad Estándar
Plastics: determination of behaviour under the action of fungus and bacteria	ISO 846 NFX41-51
Basic environmental testing procedures for electronic equipment	BS2011 part 2.1
Test J, Mould growth	Test J
Resistance of plasticisers to attack by microorganisms	NFX41-513
Determination of the resistance of plastics to fungi and bacteria	DIN53 739
Standard practice for determination the resistance of synthetic polymeric material to fungi	ASTM G21-70
Standard practice for determining the resistance of synthetic polymeric materials to bacteria	ASTM G22-76
Standard practice for determining the resistance of synthetic polymeric materials to algae	ASTM G29-75
Notes: BS: British Standards Institute, DIN: German Standards Institute, ISO: International Standards Organization, NFX: French Standards Institute.	

El principio de este método consiste en que en un medio de cultivo de un microorganismo, se sustituye la fuente de carbono, en este caso por las películas ya elaboradas. El material de ensayo y el medio son esterilizados en una autoclave

y una vez solidificado, se inoculan con un cultivo estandarizado de hongos o bacterias conocidos (Tabla 5).

Tabla 5. Cepas de ensayo de hongos y bacterias usados para las pruebas de resistencia de los plásticos.

Cepa de Prueba	Número de colección del cultivo	Estándar
<i>Aspergillus niger</i>	IMI 17454 IMI 45551 IMI 91855	BS 2011 Part 2.1 ISO 846 ASTM G21-70
<i>Aspergillus terreus</i>	IMI 45543	BS 2011 Part 2.1J
<i>Aureobasidium pullulans</i>	IMI 45553 IMI 145194	BS 2011 Part 2.1J ISO 846
<i>Chaetomium globosom</i>	IMI 45550	ASTM G21-70 ISO 846
<i>Paecilomyces variotii</i>	IMI 108007	BS 2011 Part 2.1J ISO 846
<i>Penicillium funiculosum</i>	IMI 114933	BS 2011 Part 2.1J ISO 846
<i>Penicillium ochrochoron</i>	IMI 6127 (li)	BS 2011 Part 2.1J
<i>Scopulariopsis brevicaulis</i>	IMI 49528	BS 2011 Part 2.1J
<i>Trichoderma viride</i>	IMI 45553i	BS 2011 Part 2.1J ASTM G21-70 ISO 846

En este caso los microorganismos señalados por la ASTM G21-70 son: *Aspergillus niger*, *Chaetomium globoum* y *Trichoderma viride*. Sin embargo, en el cepario solo contaban con *Aspergillus niger* y *Trichoderma viride*, así que se optó por cultivar, por triplicado, a estos dos hongos y hacer una mezcla de ellos.

Una vez transcurrido el tiempo, se examinó cada medio sólido y dependiendo del crecimiento se le dio una calificación (Tabla 6). Aquellos con mayor calificación, son

materiales intrínsecamente capaces de sustituir la fuente de carbono y apoyar el crecimiento microbiano.

Tabla 6. Esquema de clasificación basado en la evaluación visual utilizado por la norma ISO 846 para evaluar la resistencia a los hongos de los plásticos.

Evaluación Visual	Valoración	Evaluación
No hay crecimiento evidente incluso bajo el microscopio	0	El material no es medio nutritivo para microorganismos
Crecimiento invisible o casi invisible a simple vista pero claramente visible bajo el microscopio	1	El material contiene las sustancias nutritivas
Ligero crecimiento que cubre menos del 25% de la superficie de la muestra	2	El material no es resistente al ataque de hongos y contiene sustancias nutritivas
Crecimiento que abarca más del 25% de la superficie de la muestra	3	Cuanto a calificación de 2

Las cajas Petri, una vez inoculadas, se sellaron e incubaron a temperatura ambiente de 21 a 28 días.

3.8 Procedimiento para la elaboración de composta

De acuerdo con las condiciones del terreno, se recomienda que se ubique en un lugar protegido del sol y del viento, por ejemplo, bajo la sombra de un árbol, cerca de una fuente de agua; se recomienda que, de preferencia, se ubique paralela a la dirección del viento. Existen diferentes formas de construcción (Figura 5) ya que se pueden construir sobre la superficie del suelo, en pequeños hoyos excavados en el terreno, y en pequeños depósitos contruidos de cemento, plástico, acero inoxidable y alambre.

Los diferentes criterios de construcción de compostas dependen de las condiciones climáticas, de tal forma que para lugares donde la precipitación

sea mayor de 600 mm, se recomienda construir las compostas sobre la superficie del suelo y cuando es menor a esta cantidad, se sugiere se construyan fosas u hoyos con sistemas de drenaje para recolectar los percolados.

En este caso se elaboró la composta en una caja de madera siguiendo las indicaciones dadas por el artículo de SAGARPA (2006), construyendo la composta como si fuese en una fosa ya que se consideró, en primer lugar, el espacio que existe en el laboratorio, la facilidad de monitorear la temperatura con termómetros bimetálicos y la humedad en la composta y a las condiciones ambientales como la precipitación que existe en la Ciudad de México en la fecha de Enero-Marzo 2014 y a la temperatura y la humedad relativa que se tiene durante esta época.

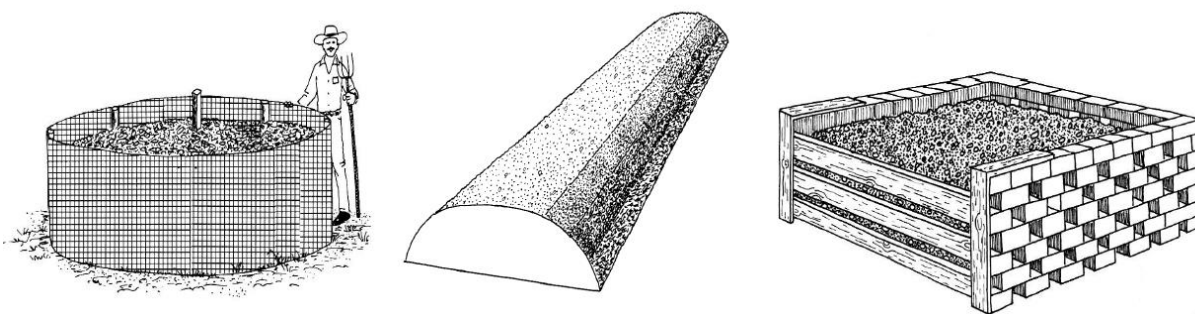


Figura 5. Formas para la construcción de compostas. Fuente: SAGARPA. 2006.

3.8.1 Composta en caja de madera

Como se mencionó antes, la elaboración de la composta se siguió como si se elaborara una composta en fosa, sin embargo, se modificaron las dimensiones a la caja donde se elaboró la composta. La profundidad de la caja es de 28 cm y como la caja es pequeña y no existe un sistema de drenaje adecuado, se colocó una bolsa de plástico para evitar que se liberara el agua excedente del riego y la tierra; dicha bolsa se perforó para que el medio tuviese buena aireación. Se colocó la primera capa (5 cm) de rastrojo, posteriormente se agregó una capa de 3 cm de los residuos por procesar (en este caso cacao y las películas elaboradas). Enseguida se aplicó una capa de 3 cm de tierra

húmeda, libre de otros contaminantes como vidrio, colillas de cigarros, plástico, y demás. Cada una de las capas se humedeció muy bien y se continuó poniendo capas alternas sin repetir la primera capa de rastrojo, hasta que la composta tuvo una altura de 26 cm. Se elaboraron seis diferentes tipos de composta; el primero fue un blanco que solo tuvo cacao pulverizado, y las demás compostas fueron una mezcla de cacao y de las películas almidón-glicerol, almidón-sorbitol, almidón-xilitol, λ -carragenina-glicerol y λ -carragenina-sorbitol. Se decidió hacer una mezcla 1:1 (peso/peso) de cacao con la película, ya que se observó que se necesitaban demasiadas de estas películas y era un gasto elevado de materia prima (almidón y λ -carragenina).

3.9 Análisis estadístico

Los datos de propiedades mecánicas y de permeabilidad de vapor de agua fueron examinados por medio de un análisis de varianza (ANOVA) para determinar la existencia de diferencias significativas entre formulaciones. Se usó una prueba de comparación múltiple (DMS, diferencia mínima significativa) para determinar la diferencia significativa entre las media con un nivel de significancia de $\alpha = 0.05$.

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Efecto de la concentración de plastificantes sobre las características cualitativas de las películas

En la Tabla 7 se muestran las características cualitativas de las películas de almidón y λ -carragenina con diferentes concentraciones de plastificantes (glicerol, sorbitol y xilitol), para determinar la cantidad de plastificante que permitió obtener películas de fácil manipulación y características visuales aceptables. Las películas de almidón con las formulaciones con glicerol, sorbitol y xilitol, en la mayoría, fueron más flexibles, fáciles de desmoldar y de una mayor facilidad de manejo, sin embargo, al secarse, todas tuvieron arrugas formadas incluso después del acondicionamiento. Sin embargo, al usar menos plastificante, las películas fueron de difícil manejo y de poca flexibilidad.

Las películas de λ -carragenina con formulaciones con glicerol y sorbitol fueron igual de flexibles pero fueron más fáciles de desmoldar y de manejar en comparación con las películas a base de almidón. Un resultado interesante fue la elaborada con xilitol, ya que no se obtuvo una película, sino un recubrimiento, que no fue posible desprender y no se pudo evaluar visualmente. El término flexibilidad se usa aquí para calificar la característica física de doblarse sin dificultad y sin romperse.

No se incrementó la concentración de plastificante por las observaciones en el trabajo de Gijón (2011), ya que al aumentar la concentración de plastificante (glicerol) se presentó un efecto inverso, presentándose una disminución en la permeabilidad al oxígeno.

Se decidió trabajar las pruebas de biodegradabilidad con las películas de: almidón 2% y glicerol 1.5%, almidón 2% y sorbitol 2%, almidón 2% y xilitol 2%, λ -carragenina 2% y glicerol 1.5% y λ -carragenina 2% y sorbitol 2%.

Cada una de las formulaciones se examinó en el microscopio para observar si las propiedades físicas de las películas, como el grado de recristalización (que consiste en la creación de las redes entre los polisacáridos y los plastificantes), se ven alteradas por la temperatura de secado, afectando las propiedades de barrera y de tracción y penetración, así que se estandarizó la velocidad de agitación, la adición de plastificante y la temperatura y tiempo de secado.

Tabla 7. Características cualitativas de las películas de almidón y λ -carragenina.

Formulación	Características de las películas
A 1% + G 1%	Muy quebradizas y de difícil manejo, translúcidas y formación de arrugas
A 2% + G 1%	Igual que la formulación anterior
A 2% + G 1.5%	De fácil manejo, flexibles y fáciles de desmoldar, translúcidas y brillantes, hay formación de arrugas
A 3% + G 1%	De fácil manejo y de desmoldar, quebradiza, translúcida, hay formación de arrugas
A 2% + S 1%	Quebradizas y de difícil manejo, se pegan unas con las otras, translúcida y con formación de arrugas
A 2% + S 2%	De fácil manejo, flexibles y fáciles de desmoldar, translúcidas y brillantes, hay formación de arrugas
A 2% + X 2%	Igual que la formulación anterior
C 1% + G 1.5%	Fácil de desmoldar, difícil manejo y poco flexible, opaca y color característico de la carragenina
C 2% + G 1.5%	Muy fácil de desmoldar y de manejo. Flexibles, opaca y color característico de la carragenina
C 2% + S 1%	Difícil de desmoldar, quebradiza y difícil manejo, opaca y color característico de la carragenina
C 2% + S 2%	Muy fácil de desmoldar y de manejo. Flexibles, opaca y color característico de la carragenina
C 2% + X 2%	Imposible de desmoldar, se obtuvo recubrimiento directo
A: almidón, C: λ -carragenina, G: glicerol, S: sorbitol, X: xilitol. % en relación con el peso de la película en base húmeda.	

En las Figuras 6 y 7 se puede observar que al aumentar la temperatura de secado (por arriba de 80 °C), se formaron arrugas o grietas en las películas, afectando las propiedades que se desean medir. A observar esto se estandarizó la temperatura y el tiempo de secado para no afectar la creación de redes entre los polisacáridos y el plastificante. (Recristalización)

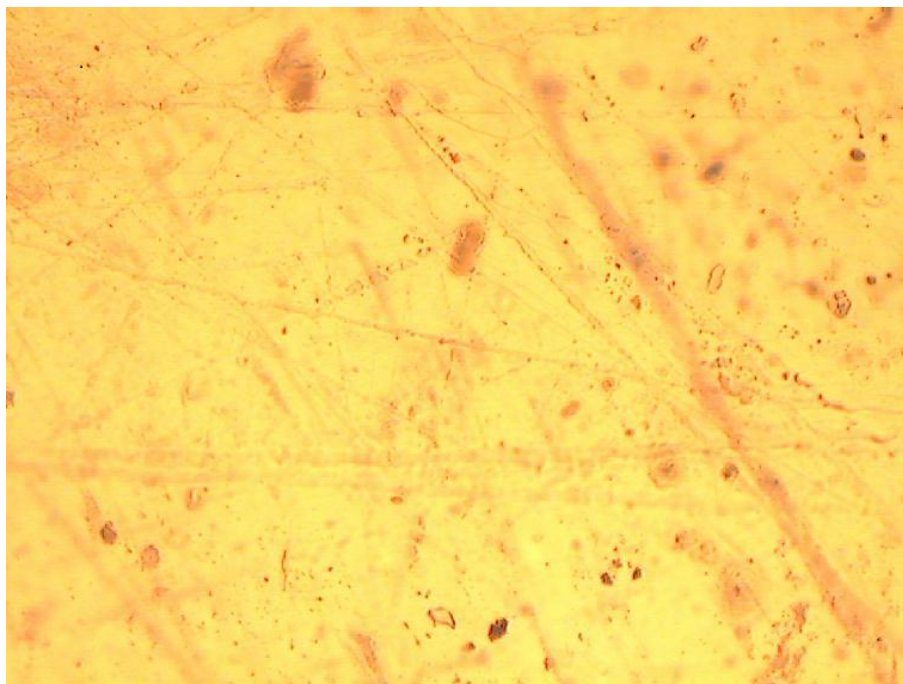


Figura 6. Microfotografía de una película de almidón y xilitol secada a 85 °C.
(Aumento 10x).



Figura 7. Microfotografía de una película de λ-carragenina y sorbitol secada a 87 °C. (Aumento 40x).

En la Figura 8 se puede observar una película de λ-carragenina y glicerol cuya solución precursora fue agitada a 850 rpm, al ser muy viscosa esta solución, las burbujas se aglomeraron y resistieron el vaciado sin desaparecer y permanece en

la película lo cual afecta las propiedades estudiadas. Debido a ello se estandarizó la velocidad de agitación en 400 rpm en películas de almidón y 600 rpm en películas de λ -carragenina.

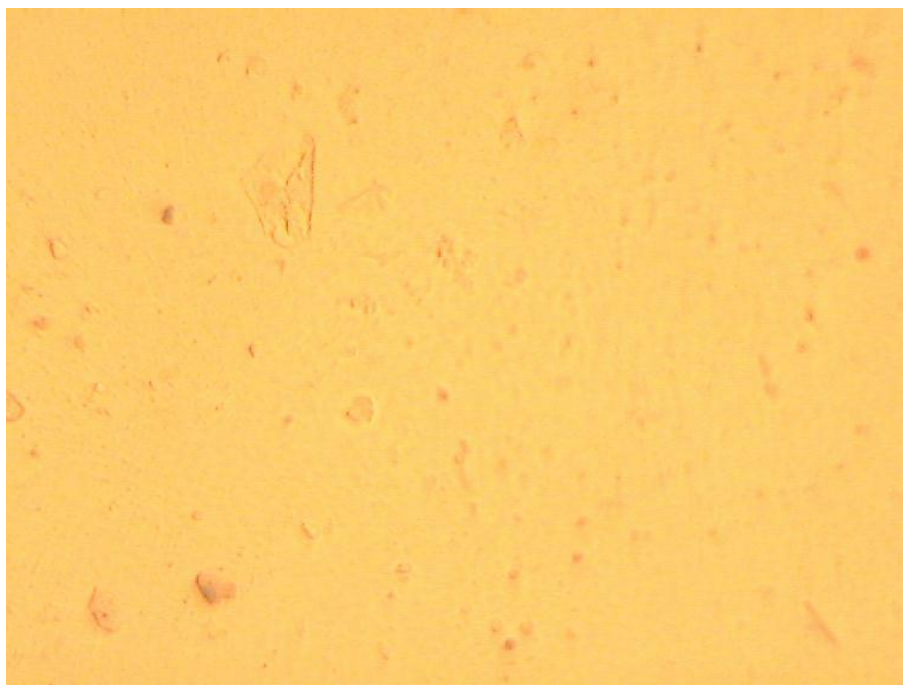


Figura 8. Microfotografía de una película de λ -carragenina y glicerol al ser agitada a 850 rpm. (Aumento 10x).

4.2. Propiedades mecánicas

4.2.1 Fuerza de fractura en penetración

En la Tabla 8 se observa el esfuerzo requerido para fracturar las películas en penetración. Entre las formulaciones, las cuales son estadísticamente diferentes ($\alpha > 0.05$), la película de λ -carragenina con sorbitol requirió un mayor esfuerzo para penetrarla: 0.7845 MPa. En segundo lugar las películas de almidón con xilitol que en promedio requirieron 0.4703 MPa. Le siguen las películas de almidón con sorbitol y λ -carragenina y glicerol con un intervalo de 0.4022 a 0.4054 MPa, las cuales no son estadísticamente diferentes ($\alpha < 0.05$). La película con el menor esfuerzo de penetración corresponde a la de almidón y glicerol con un valor de 0.1595 MPa. La adición de glicerol involucra la disminución de las fuerzas intermoleculares a lo largo de las cadenas de los polímeros que forman las películas, reemplazando en este caso las interacciones almidón-almidón y λ -carragenina- λ -carragenina por

interacciones almidón-glicerol o λ -carragenina-glicerol, haciendo que disminuya la fuerza mecánica de las películas y por lo tanto disminuyendo el esfuerzo requerido para su ruptura.

En el caso de los otros plastificantes (sorbitol y glicerol) las interacciones que se crean son más fuertes en comparación con el glicerol, aumentando la fuerza requerida para su ruptura.

Tabla 8. Esfuerzo de fractura promedio en penetración de las películas de almidón y λ -carragenina.

Formulación	σ_v (MPa)	CV (%)
A 2% + G 1.5%	0.1595 \pm 0.0014	4.25
A 2% + S 2%	0.4054 \pm 0.0057	0.97
A 2% + X 2%	0.4703 \pm 0.0008	5.89
C 2% + G 1.5%	0.4022 \pm 0.0171	20.87
C 2% + S 2%	0.7845 \pm 0.0102	6.37

A: almidón, C: λ -carragenina, G: glicerol, S: sorbitol, X: xilitol, σ_v : esfuerzo normal verdadero, CV: coeficiente de variación. % en relación con el peso de la película en base húmeda.

En la Figura 9 es posible comparar con mayor facilidad el esfuerzo de fractura promedio en penetración de las cinco formulaciones estudiadas, permitiendo así determinar cuáles de ellas presentan los esfuerzos de fractura en penetración mayores y menores. Los coeficientes de variación (CV) mostrados en la Tabla 8 para el esfuerzo de fractura en penetración, lo que muestra un comportamiento típico para las propiedades mecánicas y de barrera de películas de polímeros naturales. Los bajos valores de CV se deben a la homogeneidad entre las películas ya que son elaboradas al mismo tiempo, los altos valores de CV, como se observa con las películas de λ -carragenina y glicerol, se deben a la heterogeneidad entre las películas lo que significa que las películas son de diferente lote o fecha de elaboración. Sin embargo, tal variación es aceptable según el análisis estadístico realizado, ya que no se presenta diferencia significativa entre las réplicas para una misma formulación.

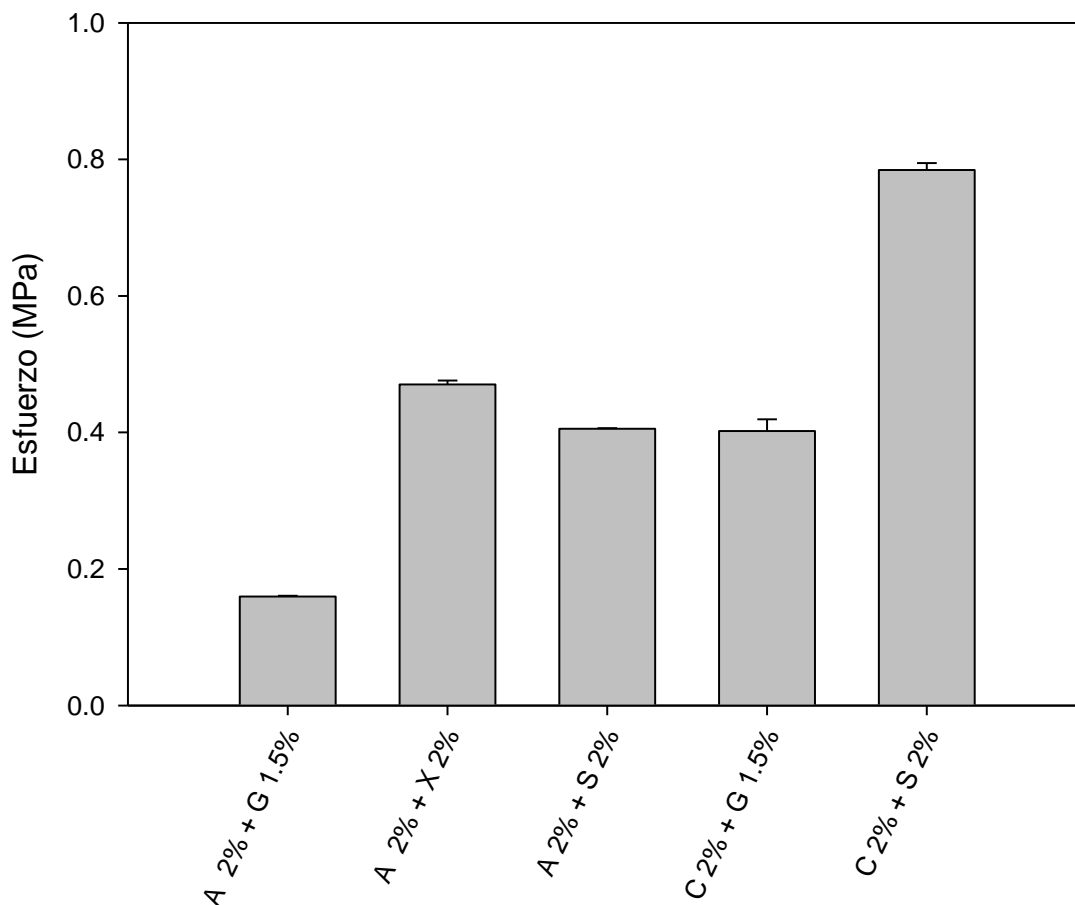


Figura 9. Esfuerzo de fractura promedio en penetración. A: almidón, C: λ -carragenina, G: glicerol, S: sorbitol, X: xilitol, % en relación con el peso de la película en base húmeda.

Al comparar los esfuerzos de fractura en penetración obtenidos con los reportados en la bibliografía, se encontró que la adición de plastificantes (como el sorbitol) aumentan la flexibilidad de las películas lo que coincide con lo reportado por Zamudio–Flores et al. (2007) en películas de almidón oxidado de plátano, ya que el plastificante tiene la capacidad de reducir los enlaces de hidrógeno internos entre las cadenas de los polímeros mientras aumentan el espacio molecular. Los valores comparados con los reportados por Gontard et al. (1993) son mayores para las películas de gluten de trigo (con 1.5% de glicerol; 106.1 kPa).

4.2.2 Fuerza de fractura en tracción

En la Tabla 9 se muestra el esfuerzo de fractura en tracción de las películas de almidón y λ -carragenina. La película de almidón con sorbitol mostró el mayor esfuerzo de ruptura en tracción (20.26 MPa) y el menor fue para la de almidón con glicerol (11.51 MPa), tal disminución del esfuerzo es resultado de la reducción, provocada por el tipo de plastificante, en la formación de enlaces de hidrógeno entre las cadenas de polímero y el reemplazo de estos por interacciones del mismo tipo entre el polímero y el plastificante. De esta forma, se produce un decremento de la fuerza mecánica de la película y por lo tanto se requiere un menor esfuerzo para su ruptura.

Tabla 9. Esfuerzo de fractura promedio en tracción de películas de almidón y λ -carragenina.

Formulación	σ_v (MPa)	CV (%)
A 2% + G 1.5%	11.51 \pm 0.0176	0.75
A 2% + S 2%	20.26 \pm 0.1211	3.82
A 2% + X 2%	15.55 \pm 0.1945	4.70
C 2% + G 1.5%	17.16 \pm 0.0592	1.69
C 2% + S 2%	18.04 \pm 0.0032	0.08

A: almidón, C: λ -carragenina, G: glicerol, S: sorbitol, X: xilitol, σ_v : esfuerzo normal verdadero, CV: coeficiente de variación. % en relación con el peso de la película en base húmeda.

Se observó un aumento del esfuerzo de fractura en tracción en las películas de almidón y λ -carragenina al comparar con la literatura (Briones et al. 2004 y Meneses et al. 2007) quienes reportaron 12.7 MPa para películas de κ -carragenina mezcladas con glicerol (1:1) y 8.1 MPa en películas de τ -carragenina y glicerol (1:0.5); para los de almidón reportaron 2.46 MPa para una placa de almidón de yuca.

En la Figura 10 se compara el esfuerzo de fractura promedio en tracción de las cinco formulaciones estudiadas, mostrando cuáles de ellas presentaron los mayores y menores esfuerzos de fractura en tracción. La relación $\sigma_{\text{tracción}}/\sigma_{\text{penetración}}$ de las

películas permite tener una idea sobre las condiciones de manejo a las que pueden ser sometidas durante su manipulación y almacenamiento, así como sobre sus posibles aplicaciones. La Figura 11 muestra que en las películas de las 5 formulaciones evaluadas predominan las propiedades de tracción sobre sus propiedades de penetración, observándose relaciones $\sigma_{\text{tracción}}/\sigma_{\text{penetración}}$ con valores mayores de 1 en todos los casos.

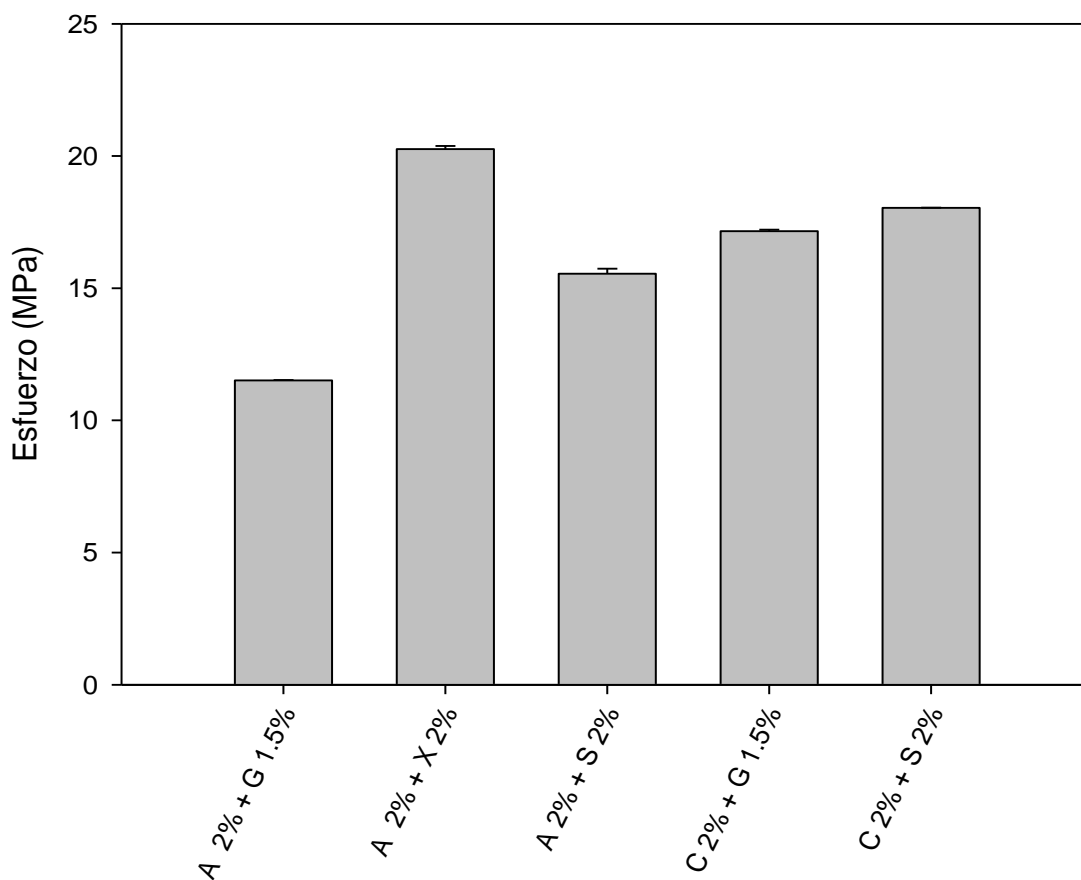


Figura 10. Esfuerzo de fractura promedio en tracción. A: almidón, C: λ -carragenina, G: glicerol, S: sorbitol, X: xilitol, % en relación con el peso de la película en base húmeda.

4.3 Propiedades de barrera. Permeabilidad al vapor de agua

En la Tabla 10 se observan los valores de permeabilidad al vapor de agua (WVP) determinados mediante el ASTM E96 (PE-96) de las cinco formulaciones evaluadas los cuales fueron superiores a los valores de permeabilidad obtenidos (P_c : permeabilidad corregida) mediante el método de Gennadios et al. (1994) el cual se usó debido a que a diferencia del método ASTM E96 toma en cuenta para determinar la permeabilidad de las películas la resistencia a la transferencia de vapor de agua que se presenta en la capa de aire estancada entre la superficie inferior de las película y el desecante, la cual para películas hidrofílicas como es el caso de las evaluadas en este trabajo, es significativa.

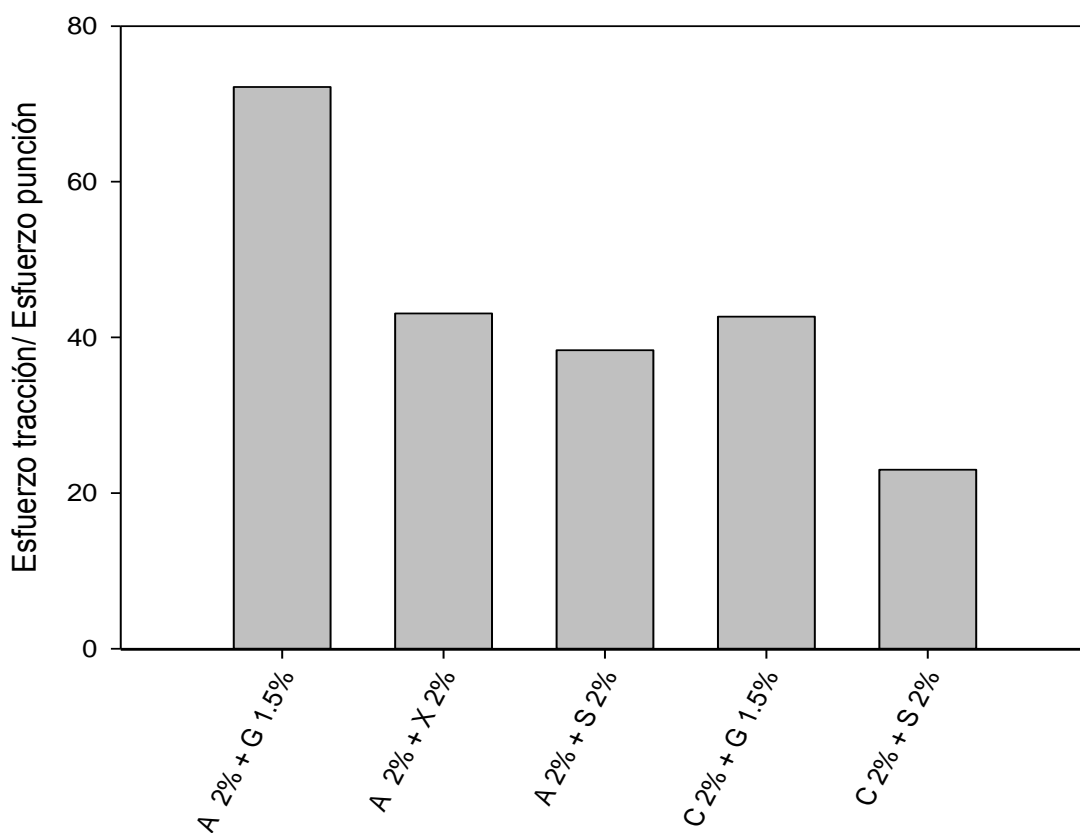


Figura 11. Relación entre el esfuerzo de fractura en la punción y el esfuerzo de fractura en la extensión de las películas. A: almidón, C: λ -carragenina, G: glicerol, S: sorbitol, X: xilitol, % en relación con el peso de la película en base húmeda.

En la misma Tabla 10 también se observa que al igual que en las propiedades mecánicas, la concentración de glicerol en las películas tuvo un efecto significativo sobre la permeabilidad al vapor de agua. En las películas de almidón no existe diferencia significativa entre sus formulaciones, por lo tanto, las interacciones almidón-plastificante incrementan las características hidrofílicas de las películas. Para las películas de λ -carragenina la presencia de plastificante no solo redujo la superficie hidrofóbica, sino también afectó la estructura y composición de la superficie de la película, reduciendo las interacciones polímero-polímero e incrementando la movilidad de la cadena de carragenina, la cual puede interactuar, por ejemplo, con el sorbitol. Los bajos valores de CV se deben a la homogeneidad entre las películas ya que son elaboradas al mismo tiempo, los altos valores de CV se deben a la heterogeneidad entre las películas lo que significa que las películas son de diferente lote o fecha de elaboración.

Tabla 10. Permeabilidad al vapor de agua promedio de películas de almidón y λ -carragenina.

Formulación		Permeabilidad x 10 ³ (g·mm/m ² ·d·kPa)	CV (%)
A 2% + G 1.5%	PE-96	7.47 ± 11.4 x 10 ⁻⁵	6.82
	<i>P_c</i>	0.0287 ± 4.4 x 10 ⁻⁷	6.82
A 2% + S 2%	PE-96	7.66 ± 4.8 x 10 ⁻⁵	2.79
	<i>P_c</i>	0.0011 ± 2.3 x 10 ⁻⁷	2.81
A 2% + X 2%	PE-96	9.02 ± 11.81 x 10 ⁻⁴	58.6
	<i>P_c</i>	0.0348 ± 4.62 x 10 ⁻⁶	59.4
C 2% + G 1.5%	PE-96	29.45 ± 50.9 x 10 ⁻⁵	7.73
	<i>P_c</i>	0.1143 ± 2.01 x 10 ⁻⁶	7.87
C 2% + S 2%	PE-96	47.98 ± 45.7 x 10 ⁻⁵	4.26
	<i>P_c</i>	0.1885 ± 1.80 x 10 ⁻⁶	4.26
A: almidón, C: λ -carragenina, G: glicerol, S: sorbitol, X: xilitol, σ_v : esfuerzo normal verdadero, CV: coeficiente de variación. % en relación con el peso de la película en base húmeda.			

Las moléculas de los plastificantes podrían ubicarse en la superficie de la película, aumentando su capacidad de sorción hacia moléculas polares como el agua. Generalmente la transmisión de vapor de agua a través de una película hidrofílica depende de la difusividad y la solubilidad de las moléculas de agua en la matriz. Un

incremento en el espacio entre las cadenas de polímero, debido a la inclusión de las moléculas del plastificante, puede promover la difusividad del vapor de agua a través de la película y entonces acelerar la transmisión de vapor de agua.

La alta hidrofiliicidad de las moléculas de glicerol es favorable para la absorción de moléculas de agua las cuales pueden ayudar a incrementar el WVT en la película (Yang et al. 2000). La Figura 12 muestra que la permeabilidad al vapor de agua de las películas con almidón no muestra diferencias significativas ($\alpha > 0.05$) entre ellas.

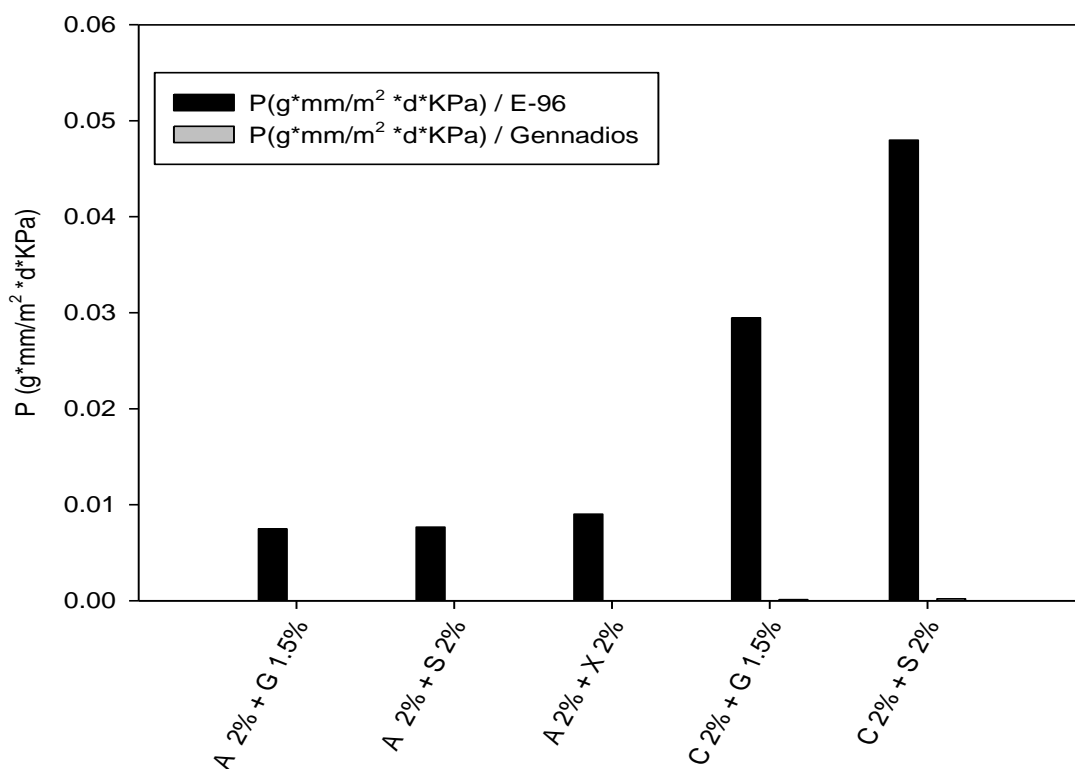


Figura 12. Permeabilidad promedio al vapor de agua. A: almidón, C: λ -carragenina, G: glicerol, S: sorbitol, X: xilitol, % en relación con el peso de la película en base húmeda. P: Permeabilidad

La figura muestra que dichas películas son las que menor permeabilidad tuvieron, estas películas mostraron una resistencia a la transferencia de vapor de agua de 0.00747, 0.00766 y 0.00902 g-mm/m²-d-kPa. Por otro lado la películas que presentaron mayor permeabilidad al vapor de agua fueron las elaboradas con λ -carragenina cuyos valores son de 0.02945 y 0.04798 g-mm/m²-d-kPa. La

permeabilidad al vapor de agua de las películas a base de polímeros naturales es difícil de comparar debido a la gran cantidad de condiciones de prueba utilizadas en la literatura y a que esta propiedad es altamente influenciada por factores como la temperatura y la humedad relativa, así como también a la cantidad de gradientes de humedad utilizados los cuales pueden afectar las propiedades de barrera.

4.4 Prueba de Sturm modificada-desprendimiento de CO₂

En la Figura 13 se puede apreciar la producción de CO₂ que se almacenó en las trampas con la solución de hidróxido de bario durante el tiempo que se realizó el experimento.

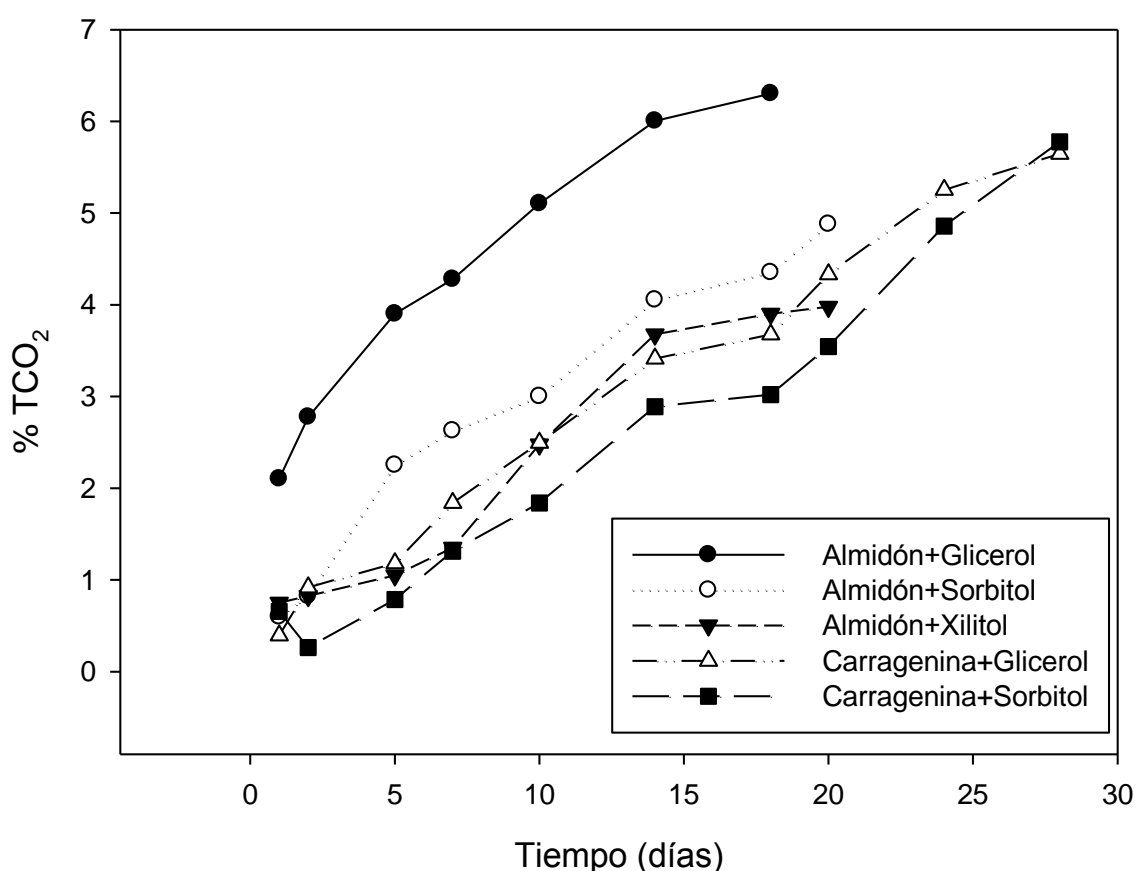


Figura 13. Producción de CO₂ almacenado en las trampas de hidróxido de bario de todas las películas evaluadas.

Como se puede observar en la figura, las películas de almidón con glicerol fueron las que alcanzaron la mayor producción de CO₂ con un valor de 6.31%,

posteriormente, les siguen las películas de λ -carragenina con glicerol y sorbitol con una producción de CO_2 de 5.64 y 5.77% respectivamente, después la formulación de almidón y sorbitol con una producción de 4.88% de CO_2 y en último lugar con la mínima producción de CO_2 es la película de almidón y xilitol con un valor de 3.98%. Se esperaban valores idénticos o similares con las películas de almidón sin importar el tipo de plastificante usado, sin embargo, se puede observar que existe una diferencia entre ellas, no hay datos reportados que corroboren que los plastificantes aumenten o disminuyan los valores de producción de CO_2 , no obstante, se observa que los datos obtenidos con las películas de λ -carragenina con glicerol o sorbitol no existe diferencia entre ellas, sugiriendo que los plastificantes no alteraron la producción de CO_2 durante el experimento.

En la Figura 14 se aprecia la gráfica del porcentaje de mineralización que se obtuvo por la cuantificación del $\text{Ba}(\text{OH})_2$ de cada una de las películas evaluadas durante todo el experimento. Como se puede observar la película evaluada con almidón y glicerol es aquella que alcanza rápidamente el valor de biodegradabilidad cercano a 100% en tan solo 2 días, esto quiere decir que el plastificante al ser una molécula muy pequeña (3 carbonos) es de fácil degradación y junto al almidón que es una molécula fácil de degradar y que la película tiene interacciones débiles en su estructura (recordemos que son interacciones de puente de hidrógeno) la biodegradabilidad es sencilla para los microorganismos presentes en el lodo activado; también al analizar el desprendimiento de CO_2 que se almacenó en las trampas, su valor fue elevado ratificando que la biodegradación de esta película es sumamente rápida en comparación con las demás que se detallan a continuación. Las películas de almidón con sorbitol y xilitol alcanzan el valor cercano a 100% de biodegradabilidad entre 10 y 13 días aproximadamente. Se esperaría un comportamiento idéntico a la película con glicerol, pero no se observó este comportamiento, debido a la estructura que poseen dichos plastificantes, que son cadenas un poco más largas que la de glicerol (de 6 y 5 carbonos respectivamente), haciendo que la película sea más resistente al ataque microbiano pero biodegradable. Las interacciones que existen en la estructura no tienen efecto negativo en cuanto a la biodegradabilidad de la película, el único factor que alarga o retrasa la mineralización o el desprendimiento de CO_2 es el tipo de plastificante

usado, de acuerdo con la estructura química del plastificante. También los microorganismos consumen y degradan compuestos químicos sencillos, de cadena corta antes que degradar compuestos con estructuras complejas y cadenas demasiado largas.

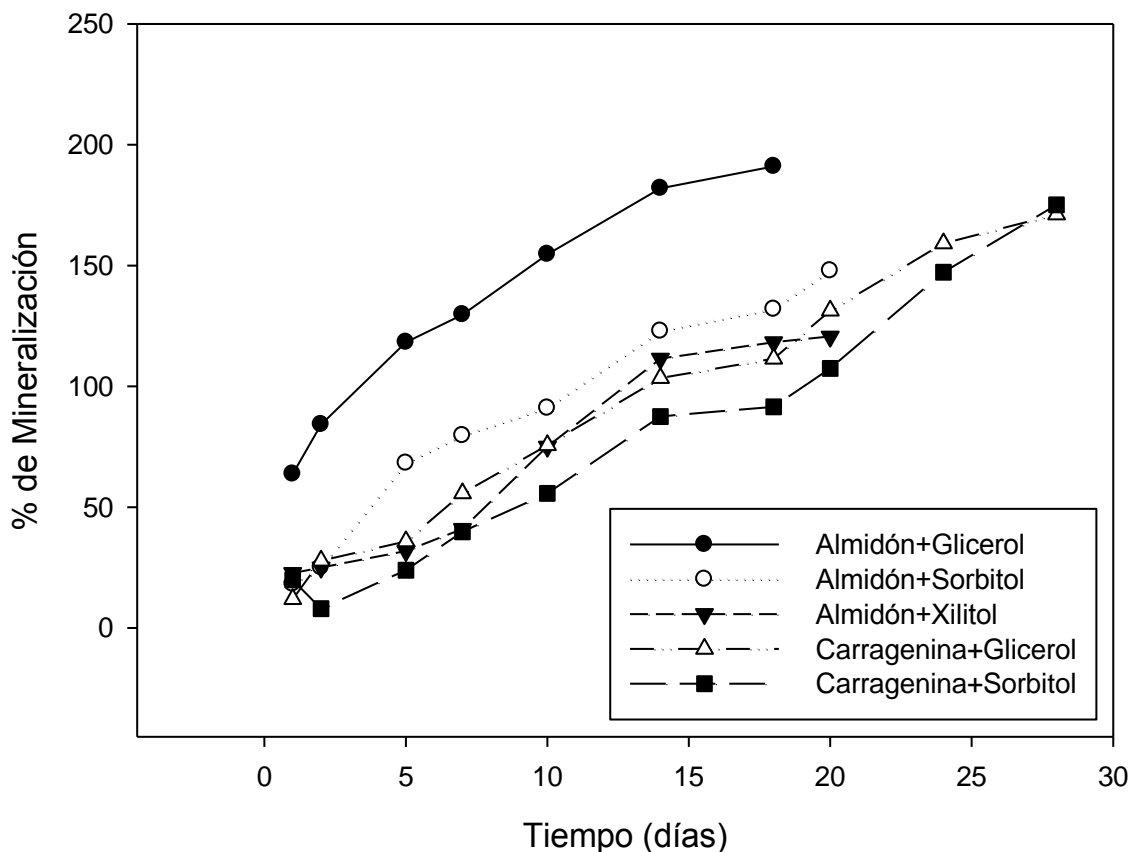


Figura 14. Grado de mineralización de todas las películas evaluadas en la prueba de Sturm.

El mismo efecto se observó en las películas de λ -carragenina con glicerol y sorbitol pero son las que más se tardaron en biodegradarse; alcanzaron un valor aproximado a 100% de biodegradabilidad a los 15 y 18 días, respectivamente, esta tardanza se debe a la estructura compleja de la λ -carragenina, sin embargo, tiene una buena degradabilidad ya que existen microorganismos que poseen enzimas capaces de desdoblar y romper los enlaces β y a los polímeros de la galactosa, la galactana. Estos monosacáridos son aprovechados, junto con los de los plastificantes por los microorganismos para generar energía y desprender CO_2 , la diferencia del desprendimiento de CO_2 en comparación con las películas de almidón y los diferentes plastificantes tal vez se deba a que, en la película de λ -carragenina

una cantidad mayoritaria de microorganismos están degradando más rápidamente las moléculas sencillas (glicerol y sorbitol) y ciertos microorganismos y en menor cantidad degradan la compleja estructura de la carragenina, una vez degradada la molécula compleja se liberan más sencillas y estas son consumidas junto con las moléculas de los plastificantes.

Se esperaría un efecto de crecimiento diaúxico, y se ve un cambio de pendiente en las gráficas de λ -carragenina ya que los microorganismos utilizan el sustrato que permite un crecimiento más rápido y cuando se agota comienza a metabolizar el otro, pero como se explicó anteriormente, existe un efecto de mutualismo, ya que al coexistir una fauna de microorganismos como hongos, bacterias, protozoarios, algas y entre otros; ya que es la fauna más común en los lodos activados (Cañizares-Villanueva, 2000), unos degradan las estructuras simples de los polialcoholes y otros pocos microorganismos degradan la estructura de la λ -carragenina para obtener los sulfatos que existen en dicha molécula para degradarla y liberar energía.

4.5 Resultados de la prueba de crecimiento en medio sólido

En la Tabla 11 se presenta la evaluación que se obtuvo en cada medio, de acuerdo con la norma ISO 846 para evaluar la resistencia de las películas, se tomaron 2 controles: uno positivo con sacarosa (evaluación 3) y uno negativo, o blanco, sin fuente de carbono (evaluación 0), con la misma técnica de cultivo: *Aspergillus niger*, *Trichoderma viride* y una combinación de ambos hongos.

Se puede observar claramente que existen diferencias significativas entre las películas de almidón y λ -carragenina, si se analiza solo por el polisacárido que contiene, se aprecia que existió un mejor crecimiento con las de almidón que con las de λ -carragenina, esto tal vez se deba a la estructura de cada polisacárido y a las enzimas que posee cada hongo, se sabe que *A. niger* posee enzimas (amilasa y amilopectina) que degradan el almidón, y como la λ -carragenina posee un enlace 1 \rightarrow 4 es reconocido por la amilasa. Sin embargo, *T. viride* posee enzimas de celulosa y quitinasa, que no ayudan a la ruptura de este polisacárido, aunque también posee en menos cantidad amilasas.

Podemos considerar al plastificante que se adicionó como una fuente de carbono del medio ya que son moléculas sencillas con tres, cinco y seis carbonos. Un efecto

particular ocurrió cuando fueron incubados juntos (en combinación), ya que se observó un efecto de sinergia, los primeros días *A. niger* se desarrolló primero, pero a las 10 días de haber iniciado, *T. viride* creció rápidamente, sin embargo, al terminar el experimento que dura de 21 a 28 días, se observó que *T. viride* fue el que creció más y la población de *A. niger* era escasa, esto se debió a que *T. viride* produce celulasa y quitinasa que rompen e hidrolizan la estructura del hongo “parásito” y esto impide su desarrollo.

Tabla 11. Evaluación de ataque fungal (la norma ISO 846) de las películas.

Películas	Microorganismos		
	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Trichoderma viride</i>	Combinación
A 2% + G 1.5%*	3	2	3
A 2% + S 2%*	3	2	3
A 2% + X 2%**	2	2	2
C 2% + G 1.5%*	2	1	2
C 2% + S 2%**	2	1	2

A: almidón, C: λ -carragenina, G: glicerol, S: sorbitol, X: xilitol. % en relación con el peso de la película en base húmeda. *Pruebas se realizaron por duplicado, **Las pruebas se realizaron por triplicado. Resultados: 0: El material no es medio nutritivo para microorganismos, 1: El material contiene las sustancias nutritivas, 2: El material no es resistente al ataque de hongos y contiene sustancias nutritivas, 3: Cuanto a calificación de 2

Sin embargo, no se observó ningún efecto benéfico o perjudicial de los plastificantes, se creía importante por los trabajos de Gijón (2011), ya que la adición de plastificante altera la estructura de los polímeros naturales afectando las propiedades mecánicas y de barrera de sus películas, se pensó que las interacciones dadas entre los polisacáridos y los plastificantes impedirían la absorción de la fuente de carbono y no se desarrollarían los microorganismos.

4.6 Elaboración de la composta

En la Tabla 12 se puede observar la composición elemental de cada uno de los materiales de la composta (tierra, cacao y las cinco formulaciones de las películas). La relación carbono-nitrógeno de cada uno de los componentes cumple con lo establecido en el artículo de SAGARPA (2006) mezclando materiales con diferentes relaciones C/N para que exista una descomposición rápida y homogénea, sin variaciones de temperatura y pérdida de nitrógeno en forma de amoníaco.

Tabla 12. Análisis elemental de los materiales en prueba.

	Material						
	Tierra	Cacao	Almidón y Glicerol	Almidón y Sorbitol	Almidón y Xilitol	Carragenina y Glicerol	Carragenina y Sorbitol
Carbono (%)	18.237	44.115	36.6	40.86	38.925	30.123	36.11
Hidrógeno (%)	2.217	8	5.775	6.82	7.155	4.737	6.67
Nitrógeno (%)	0.75	2.63	0.405	0.4	0.595	0.557	0.57

En la Figura 15 se puede observar el registro de temperatura (°C) durante todo el experimento, esta gráfica es muy importante ya que se puede observar el aumento de temperatura (día 1 al 25) que indica que los microorganismos nativos de la tierra y del cacao llevaron a cabo las reacciones necesarias para descomponer las películas, al haber reacciones hay liberación de energía y esto explica el incremento de temperatura en cada una de las cajas de madera. En el día 25 se hizo el primer y único volteo de la composta ya que se necesita oxigenar todo el cajón, liberando la energía para evitar las pérdidas de nitrógeno, también este volteo ayudó a que se percatara que la descomposición se estaba llevando adecuadamente ya que hubo un aroma a tierra mojada y la mayoría de los materiales que se adicionaron estaban completamente degradados. En la figura se puede ver la disminución rápida de la temperatura de la composta debido al volteo, pero la temperatura fue superior a 30 °C y aumentó un poco en los días siguientes lo cual fue interpretado como que ocurrió la descomposición del poco material que aún

quedaba. La composta del blanco y la de cada una de las formulaciones llevadas a cabo de manera simultánea tardaron entre 41 y 43 días, el término del proceso se determinó porque no se pudieron distinguir los materiales originales y además por el color oscuro, la consistencia suave y olor agradable que tomaron cada una de las compostas.

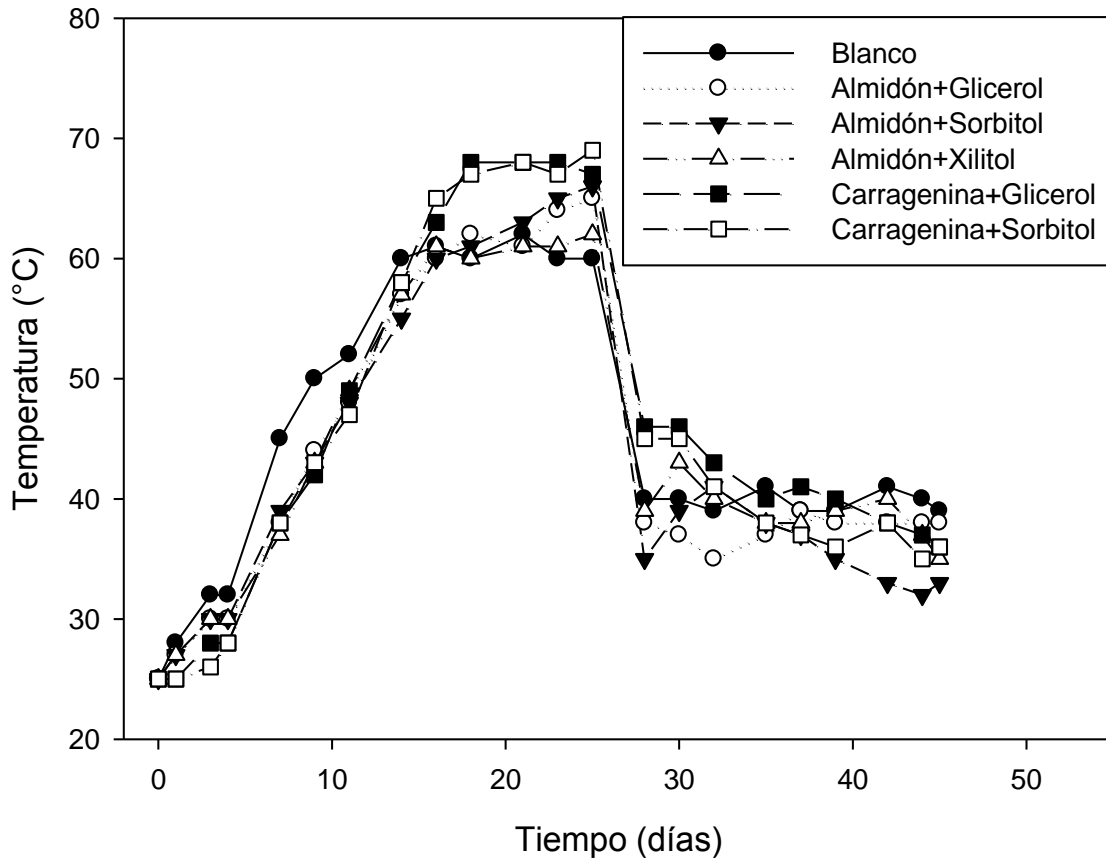


Figura 15. Registro de las temperaturas de cada una de las compostas con las diferentes formulaciones de películas y el blanco. Volteo al día 25

En la Tabla 13 se aprecian los valores del análisis elemental de las compostas una vez concluido el composteo. Se puede observar que la concentración de carbono de cada una de las compostas bajó 50% de acuerdo con el material inicial, esto ocurre porque los microorganismos asimilan 30 partes en peso de carbono por una parte de nitrógeno para formar proteínas y generar energía. La relación C/N del blanco comparándolo con las compostas elaboradas con almidón es muy parecida en cambio las compostas elaboradas con λ -carragenina tuvieron una relación más baja, esto se debe a que el almidón es

más fácil de degradar que la λ -carragenina, liberando más fácil carbonos para los microorganismos y así transformándolo en nitrógeno.

Estas compostas elaboradas pueden ser almacenadas para su uso posterior o en caso de usarlas sería conveniente adicionarles estiércol y tierra para aumentar la composición de nitrógeno, fosforo y potasio.

Tabla 13. Análisis elemental de las compostas una vez terminado el proceso de composteo.

Material						
	Blanco	Almidón y Glicerol	Almidón y Sorbitol	Almidón y Xilitol	Carragenina y Glicerol	Carragenina y Sorbitol
Carbono (%)	15.733	15.393	17.777	15.87	11.963	12.943
Hidrogeno (%)	3.97	0.963	3.333	3.34	4.087	4.007
Nitrógeno (%)	2.19	2.19	2.467	2.289	2.38	2.48

También con base en los contenidos de nutrimentos de las compostas, de la fertilidad del suelo y las necesidades del cultivo, se recomienda aplicar de 3 a 4 toneladas de composta por hectárea; por ejemplo, si se aplican al suelo 4 toneladas de las compostas obtenidas se estarían agregando 96.8 kg de nitrógeno.

En el Apéndice 4, Tabla 17, se observa la composición de 2 diferentes compostas elaboradas en fosas de 2 a 3 metros de largo y 1.5 metros de profundidad y de ancho. Se puede observar que el valor de nitrógeno de las compostas elaboradas en cajones de madera es cercano a las elaboradas tradicionalmente.

CONCLUSIONES

Las películas de λ -carragenina con sorbitol mostraron la mayor resistencia mecánica en penetración.

Las películas de almidón con sorbitol presentaron la mayor resistencia mecánica en tracción.

Las películas de almidón con glicerol y sorbitol presentaron las mejores propiedades de barrera a la permeabilidad de vapor de agua.

Las películas de almidón con sorbitol respecto a los valores de resistencia mecánica en la punción, tracción y permeabilidad al vapor de agua podrían ser utilizadas en aplicación para recubrir alimentos y protegerlos durante el transporte y la manipulación de los productos.

La estructura de los polisacáridos naturales se ve afectada por la presencia del plastificante alterándola y afectando las propiedades mecánicas y de barrera de las películas ya formadas.

Se observó que el glicerol aumenta la flexibilidad de las películas y facilita su manipulación, sin embargo, altera significativamente las propiedades mecánicas y de barrera, en el caso de las películas con las formulaciones con dicho plastificante, en comparación con los otros, se puede apreciar cómo varían sus propiedades mecánicas haciéndolo más frágil pero resiste el paso de vapor de agua.

Con las pruebas de biodegradabilidad todas las películas se desintegraron y sirvieron para medios de cultivo o para la formación de composta, no obstante, existen diferencias entre los polisacáridos utilizados sin importar el plastificante usado.

Las películas de λ -carragenina soportan el ataque microbiano, esto quiere decir que protegerían al alimento posiblemente aumentando la vida de anaquel del producto o alimento.

Asimismo, después de utilizar la película y desecharla al ambiente no existiría un efecto perjudicial al suelo donde se depositaría, incluso sería benéfica al medio ambiente ya que en condiciones controladas en el suelo (pH, humedad, temperatura) se podría realizar el proceso de composteo y aumentar los niveles de nitrógeno para sanear el área o utilizándolo como fertilizante para aquellas plantas o flores con bajos niveles de dicho elemento.

Los datos de biodegradabilidad mostrados en este trabajo permiten saber de manera más precisa la escala de tiempo sobre la cual las películas examinadas pueden ser degradadas por algunos microorganismos, así como la forma en que la naturaleza de la estructura química del polímero natural con el que se preparan las películas tiene efecto sobre su degradación.

Los resultados resultan alentadores y abren la posibilidad de continuarlos con películas de diferentes polímeros naturales para establecer de manera clara y precisa su biodegradabilidad.

Se recomendaría para uso industrial la película de λ -carragenina y sorbitol ya que muestra buena protección al vapor de agua y resistencia mecánica, sin embargo no se están tomando costos de elaboración y materias primas ya que no es uno de los objetivos establecidos.

REFERENCIAS

- ASTM D618-00 (2003). Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing, Vol. 8.01, pp. 36-39.
- ASTM D882-97 (2003). Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. Vol. 8.01, pp. 163-171.
- ASTM D1434-82 (2003). Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting, Vol. 15.10, pp. 196-207.
- ASTM E96-00 (2003). Standard Test Methods for Water Vapor transmission of Materials, Vol. 4.06, pp. 868-876.
- Biquet, B. & Labuza, T.P. (1988). Evaluation of the Moisture Permeability Characteristics of Chocolate Films an Edible Moisture Barrier. *Journal of Food Science* 53, 989-998.
- Breslin, V.T. & Swanson, R. L. (1993). Deterioration of starch-plastic composites in the environment. *Journal of the Air and Waste Management Association* 43, 325-335.
- Briones, A. V., Wilhlmina, O., Ambal, R. R., Pangilinan, R., De Vera, C., Pacis, R. L., Rodriguez, N., & Villanueva, M. (2004). Tensile and tear strength of carrageenan film from Philippine Eucheuma species. *Marine Biotechnology* 6, 148-151.
- Calmon, A., Silvestre, F., Bellon-Maurel, V., Jean-Michel, R., & Feuilleley, P. (1999). Modelling easily biodegradability of materials in liquid medium-relationship between structure and biodegradability. *Journal of Environmental Polymer Degradation* 7, 135-144.
- Calmon, A., Silvestre, F., Bellon-Maurel, V., Feuilleley, P., & Dusserre-Bresson, L. (1999). An automated test for measuring polymer biodegradation. *Chemosphere* 41, 645-651.
- Cañizares-Villanueva, R. O. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología* 42, 131-143.
- Chandra, R. (1998). Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science* 23, 1299-1300.

- Cole, M. A. & Leonas, K. K. (1990). Behavior of starch-containing yard waste collection bags in a field-scale composting environment. *Corn utilization conference III. Proceeding, National Corn Growers Association and Ciba-Geigy*, 1-6.
- Corti, A., Vallini, G., Pera, A., Cioni, F., Solaro, R., & Chiellini, E. (1991). Composting microbial ecosystem for testing the biodegradability of starch-filled polyethylene films. *Biodegradable Polymers and Plastics*. M. Vert. (ed). Royal Society of Chemistry. Great Britain pp. 245-248.
- Domenek, S., Feuilloley, P., Gratraud, J., Morel, M. H., & Guilbert, S. (2003). Biodegradability of wheat gluten based bioplastics. *Chemosphere* 54, 551-559.
- Flores-Serralde, T.A. (2006). Propiedades viscoelásticas de geles de kappa-carragenina. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química-UNAM.
- Gijón-Arreortúa, I. (2011). Propiedades de formación de películas de mezclas λ -carragenina-quitosano en relación con sus propiedades viscoelásticas, Tesis de Maestría, Facultad de Química-UNAM.
- Gontard, N., Guilbert, S. & Cuq, J. L. (1993). Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science* 58, 206-211.
- Gould, J.M., Gordon, S.H., Dexter, L.B., & Swanson, C.L. (1990). Biodegradation of starch-containing plastics. *Agricultural and Synthetic Polymers: Biodegradability and Utilization* 433, 65-75.
- Greener, D. I., & Fennema, O.R. (1994). Edible films and coating: characteristics, formation, definitions and testing methods. *Edible coatings and films to improve food quality*, Krochta, J. M., Baldwin, E. A., & Nisperos-Carriedo, M. O. Ed. Technomic Publishing Co. Inc. Lancaster (Estados Unidos), pp. 1-21.
- Greizerstein, H.B., Syracuse, J. A., & Kostyniak, P. J. (1993). Degradation of starch modified polyethylene bags in a compost field study. *Polymer Degradation and Stability* 39, 251-259.

- Johnson, K. E., Pometto III, A. L., & Nikolov, Z. L. (1993). Degradation of degradable starch-polyethylene plastics in a compost environment. *Applied and Environmental Microbiology* 59, 1155-1161.
- Kester, J.J., & Fennema, O.R. (1986). Edible films and coatings: A review. *Food Technology* 12, 47-59.
- Krochta, J.M., & De Mulder-Johnston, C. (1997). Edible and biodegradable polymer films challenges and opportunities. *Food Technology* 51(2), 61-73.
- Lourdin, D., G., Della Valle, G., & Colonna, P. (1995). Influence of amylase content on starch films and foams. *Carbohydrate Polymers* 10, 261-270.
- Martínez-Pérez, M.A. (2007). Diseño de una prueba de biodegradabilidad anóxica de compuestos orgánicos en medio líquido. Tesis de Licenciatura, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería-UAEH.
- Madsen, T., Rasmussen, H.B. & Nilsson, L. (1995). Aerobic biodegradation potential in digested sludge, a freshwater swamp and marine sediment. *Chemosphere* 31(10), 4243-4558.
- Meneses, J., Corrales, C.M., & Valencia, M. (2007). Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Revista EIA* 8, 57-67.
- Montgomery, D.C. (2004). *Diseño y Análisis de Experimentos*. 2da edición, Limusa Wiley, (México), pp. 60-73 y 96-103.
- Nyholm, N. (1991). The European system of standardized legal tests for assessing the biodegradability of chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry* 10, 1237-1246.
- OCDE (1992), Guidelines for the Testing of Chemicals. Organizations for Economic Cooperation and Development. Paris.
- Orendain-Calderón, C. (2008). Fuerza de punción, fuerza de tensión y permeabilidad al vapor de agua en películas de gelana, quitosano y sus mezclas. Tesis Licenciatura, Facultad de Química-UNAM.
- Painter, H.A. (1995). Detailed review paper on biodegradability testing. Organizations for Economic Cooperation and Development. Paris.
- Pedrero, D.L. & Pangborn, R. M. (1989). *Evaluación sensorial de los alimentos: Métodos Analíticos*. 1ª edición. Alhambra (México), pp. 139-147.

- Robertson, G.L. (2006). Paper-based packaging. *Food Packaging: Principles and Practice*, New York, 2ª Edition, Marcel & Dekker Inc., pp. 43-47.
- Ruiz-Ramos, J. O. (2004). Caracterización reológica de emulsiones aceite en agua (o/w) estabilizadas con goma de mezquite y quitosano y su efecto en la permeabilidad de películas comestibles. Tesis Maestría, Ciencias Básicas e Ingeniería UAM-I.
- Tecnologías innovadoras en Querétaro, (2010). *Elaboración de películas biodegradables a partir del almidón utilizando la tecnología de extrusión termoplástica* [En línea] (Actualizado al 12 de mayo de 2014). Disponible en: <http://www.concyteq.edu.mx/nthe1/pdfs/nthedos.pdf> [Último acceso el 12 de mayo de 2014).
- Thomas, D. J., & W. Atwell. (1999). Starch modifications. In: *Starches Eagen Press Handbook*. USA, pp. 31-48.
- Stanley, N. F. (1990). "Carrageenans in Food Gels. Harris, P. (ed.). Elsevier *Applied Science*, London-New York, pp. 79-119.
- Sturm, R. N. (1973). Biodegradability of nonionic surfactants: screening test for predicting rate and ultimate biodegradation. *Journal of the Oil Chemistry Society* 50, 159-167.
- Tharanathan, R. N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technology* 14, 45-60.
- Vázquez-Gil, A. (2008). Estudios y evaluación de las propiedades mecánicas y de barrera de películas de quitosano y κ -carragenina. Tesis Licenciatura, Facultad de Química-UNAM.
- Van de Velde, F., & De Ruiter, G. (2002). Polysaccharides II. *Biopolymers* 6, 245-274.
- Yang, L., & Paulson, A.T. (2000), Mechanical and water vapor barrier properties of edible gellan. *Food Research International* 33, 563-570.
- Zaldo, C., Albella, J.M., Cintas A. M., Miranda, T., & Serratosa, J. M. (1993). Propiedades mecánicas de los sólidos. En *Introducción a la Ciencia de Materiales. Técnicas de Preparación y Caracterización*, CSIC, Madrid, pp. 233-258.

- Zamudio-Flores, P.B., Bello-Pérez, L.A., Vargas-Torres, A., Hernández-Uribe, J.P., & Romero-Bastida, C.A. (2007). Caracterización parcial de películas preparadas con almidón oxidado de plátano. *Agrociencia* 41, 837-844.
- Zhou, G., Yao, W., & Wang, C. (2006). Kinetics of microwave degradation of λ -carrageenan from *Chondrus ocellatus*. *Carbohydrate Polymers* 64, 73-77.

ANEXO 1

TRATAMIENTO DE DATOS

Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas se determinaron mediante la información primaria de la gráfica de Fuerza (lb_f) vs tiempo (min) obtenida a partir de la máquina de pruebas mecánicas SINTECH 1/S. con los datos de la gráfica se obtuvo la Fuerza (N) y se procedió a calcular el esfuerzo nominal mediante la Ecuación 1.

$$\sigma = F/A \quad (1)$$

Donde:

F: fuerza aplicada a la película.

A: área de la película sobre la que se aplicó la fuerza, corresponde al área transversal (diámetro = 0.013 m, área $1.33 \times 10^{-4} \text{ m}^2$) en las pruebas de punción y al producto del espesor de la película por el ancho de los listone (1cm) en las pruebas de extensión.

Posteriormente con la Ecuación 2 se calculó la longitud final y la deformación relativa nominal de la película para un tiempo t de la prueba con las Ecuaciones 3 y 4.

$$v = L / t \rightarrow L = v * t \quad (2)$$

Donde:

L: Longitud de la película al tiempo t.

v: corresponde a la velocidad de 50 mm/min para la fuerza de fractura en la punción y 150 mm/min para la fuerza de fractura en la extensión.

t: tiempo.

$$\Delta L = L - L_0 \quad (3)$$

Donde:

L_0 : Longitud inicial de la película.

$$\varepsilon = \Delta L / L_0 \quad (4)$$

La deformación dada por la Ecuación 4 es la deformación de Cauchy. El esfuerzo normal verdadero (σ_v) se calculó con la Ecuación 6 y la deformación relativa normal de Hencky (ε_H) con la Ecuación 8, en la punci3n.

$$\sigma_v = \frac{\sigma (L_0 - \Delta L)}{L_0} = \sigma \left(1 - \frac{\Delta L}{L_0} \right) \quad (5)$$

$$\sigma_v = \sigma (1 - \varepsilon) \quad (6)$$

$$\varepsilon_H = -\ln\left(1 - \frac{\Delta L}{L_0} \right) \quad (7)$$

$$\varepsilon_H = -\ln(1 - \varepsilon) \quad (8)$$

Propiedades de barrera: Permeabilidad al vapor de agua

La permeabilidad al vapor de agua (WVP, g/Pa·s·m) fue calculada de acuerdo con el ASTM E96, con el incremento de peso de las celdas de prueba evaluado periódicamente, se trazó una gráfica de ganancia de peso (G) vs tiempo (t) y se determinó la pendiente (m, g/h). La transmisión al vapor de agua (WVT, g/h·m²) fue calculada mediante la pendiente obtenida y el área de trasmisi3n de la película (A, m²) como se observa en la Ecuaci3n 1. Por último, a partir de WVT se calculó la pearmeanza (g/Pa·s·m²) y WVP mediante las Ecuaciones 2 y 3.

$$WVT = G / tA = m/A \quad (1)$$

$$WVT / \Delta P = WVT / S (R_1 - R_2) \quad (2)$$

Donde:

ΔP : Diferencia de presi3n de vapor

R_1 : HR de la c3mara (desecador), expresada como una fracci3n

R_2 : HR en la celda de prueba, expresada como una fracci3n

S : Presi3n de vapor de agua (Pa) a la temperatura de la prueba

$$WVP = WVT * l \quad (3)$$

Donde:

l: Espesor de la película (m)

Los valores de WVP corregidos por el método establecido por Gennadios et al. (1994) se obtuvieron mediante el siguiente tratamiento de datos: WVT fue calculada mediante la pendiente y el área de transmisión de la película de igual forma que en el ASTM E96 con la Ecuación 1; en este caso se le denominó WVT_m (transmisión de vapor de agua medida). Posteriormente, las Ecuaciones 8 y 9 fueron utilizadas para calcular la verdadera presión parcial de vapor de agua aplicada a las películas (superficie inferior de la película, p_{w1} , Pa) y la transmisión de vapor de agua corregida (WVT_c , g/h·m²), respectivamente.

$$P_{w0} = \frac{pRH1}{100} \quad (4)$$

$$P_{w2} = \frac{pRH21 \text{ o } 25}{100} \quad (5)$$

$$\Delta Pa = P_{w2} - P_{w0} \quad (6)$$

$$\Delta Pr = P_{w1} - P_{w2} \quad (7)$$

$$P_{w1} = (PT - P_{w0}) e^{\left(\frac{-Nwhi}{cD}\right)} \quad (8)$$

$$WVT_c = WVT_m \left[\frac{P_{w2} - P_{w0}}{P_{w2} - P_{w1}} \right] \quad (9)$$

Donde:

h_i : espacio de aire entre la película y el desecante dentro de la celda (cm)

D: difusividad del vapor de agua en aire a la temperatura de prueba (cm²/s)

c: Concentración molar de aire y vapor de agua (mol/cm³)

p: presión de vapor de agua a la temperatura de prueba (Pa)

RH₁: % humedad relativa dentro de la celda (desecante)

RH₂: % humedad relativa en la cámara (desecador)

T: temperatura de prueba (K)

N_w : valor medido de WVT en mol/cm³

P_{w2} : presión parcial de vapor de agua en la cámara (desecador, Pa)

P_{w0} : presión parcial de vapor de agua dentro de la celda (desecante, Pa)

P_T : presión atmosférica (Pa)

R: constante universal de los gases (8306600 Pa cm³ / mol K)

La permeabilidad corregida (P_c , g/m·s·Pa) por el método de Gennadios et al (2004) finalmente fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$P_c = (1.157 \times 10^{-5})WVTc \frac{L}{\Delta P_a} \quad (10)$$

Donde:

L: espesor de la película (m)

ΔP_a : diferencia de presión parcial de vapor de agua aparente (Pa).

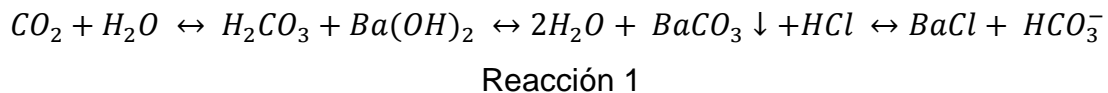
ANEXO 2

CÁLCULOS DE MINERALIZACIÓN

Esta prueba de detección se basa en cómo un material a base de carbono, actúa con bacterias aerobias que son capaces de utilizarla como una fuente de carbono y energía y dicha la molécula se convierte en material celular, dióxido de carbono y agua.

La biodegradabilidad de un material puede ser estimada por la medición de la cantidad de CO₂ producido o la cantidad de O₂ consumido por las bacterias aclimatadas durante un tiempo determinado, en relación a estos datos de rendimiento teórico calculado sobre la base de la estructura y el peso molecular del compuesto bajo investigación.

El CO₂ producido durante la prueba es atrapado por el carbonato de bario, que puede ser cuantificada mediante titulación del restante Ba(OH)₂ con HCl (Reacción 1).



Se utilizaron dos modelos diferentes, el modelo de R.N. Sturm y el modelo de Hill. El modelo de Sturm cuantifica el CO₂ producido, el O₂ consumido y el porcentaje de biodegradación o mineralización. El modelo de Hill solo necesita los datos obtenidos de la curva de grado de biodegradación o mineralización para obtener el grado máximo de biodegradación en un tiempo previsto.

Modelo de Sturm:

Se calculó la producción de CO₂ teórico (TCO₂) con la Ecuación 1, para obtener los mg CO₂/ 1 mg de material de prueba.

$$TCO_2 = \frac{(no.de\ carbonos\ del\ material * peso\ molecular\ de\ CO_2)}{peso\ molecular\ del\ material\ de\ prueba} \quad (1)$$

Posteriormente se calculó el porcentaje de CO₂ producido con la Ecuación 2.

$$\%TCO_2 = \frac{mg\ CO_2\ producido}{TCO_2} \quad (2)$$

De acuerdo con la Reacción 1, se calculó con la Ecuación 3 los miliequivalentes de Ba(OH)₂ que se consumen en la reacción, y consecutivamente se calculó con la Ecuación 4 los mg de CO₂ producidos en 100 mL.

$$meq\ Ba(OH)_2 = (ml\ HCl\ gastados - ml\ HCl\ blanco) * (normalidad\ HCl) * \left(\frac{1\ meq\ BaCO_3\downarrow}{1\ meq\ HCl}\right) * \left(\frac{1\ meq\ Ba(OH)_2}{1\ meq\ BaCO_3\downarrow}\right) \quad (3)$$

$$mg\ CO_2\ producidos = \left(\frac{Peso\ molecular\ del\ CO_2 * meq\ Ba(OH)_2 * no.\ titulaciones}{2}\right) \quad (4)$$

Por último el porcentaje de biodegradabilidad o mineralización se obtuvo por la Ecuación 5.

$$\% Mineralización = \left(\frac{Concentración\ CO_2\ material - Concentración\ CO_2\ blanco}{ThCO_2}\right) \quad (5)$$

Modelo de Hill:

De los resultados obtenidos de la curva de mineralización se consiguieron los datos del grado máximo de mineralización para un tiempo establecido (de 18 a 28 días).

De la gráfica del porcentaje de mineralización se obtuvo la ecuación de la pendiente de la curva ($y = mx + b$) y con la Ecuación 1 se obtuvieron el grado de biodegradación a un tiempo t en días.

$$y = y_{max} * \frac{t^n}{k^n + t^n} \quad (1)$$

Donde:

y: El grado de biodegradación a un tiempo t (días).

y_{max}: El grado máximo de biodegradación en un tiempo infinitamente largo.

k: El tiempo medio (en días) de la parte degradada.

n: la pendiente de la curva (m).

Por lo tanto de la Ecuación 2 se calcula $y_{\max \text{ predecible}}$ que es el grado de biodegradación en un tiempo infinitamente largo que será la que sustituya el valor de y_{\max} .

$$y_{\max \text{ predecible}} = 1.904 * y_{\max \text{ verdadera}} (2)$$

ANEXO 3

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Con el fin de determinar si existe diferencia significativa entre las propiedades mecánicas y de barrera al vapor de agua de las 5 formulaciones empleadas y entre las réplicas de una misma formulación se utilizó un análisis de varianza (ANOVA) a un nivel de significancia de $\alpha=0.05$ (Pedrero & Pangborn, 1989). Los resultados se muestran en las Tablas 14 al 16.

Tabla 14. Análisis de varianza para el esfuerzo de fractura en la extensión.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>SC</i>	<i>GL</i>	<i>CM</i>	<i>F_{calculado}</i>	<i>Comparativo</i>	<i>F_{teórico*}</i>	<i>Diferencia significativa</i>
Réplicas	1.97872	5	0.395744	1.656876	<	2.711	No
Formulaciones	256.51229	4	64.128072	268.487268	>	2.866	Si
Error	4.77699	20	0.238850				
Total	263.26800	29					

*Mongomery (2004), "Diseño y análisis de experimentos", Apéndice IV Distribución F (SC: Suma de Cuadrados, GL: Grados de Libertad, CM: Cuadrado Medio, F_{calculado}: Valor de F calculado, F_{teórico}: Valor de F de tablas.

Tabla 15. Análisis de varianza para el esfuerzo de fractura en la punción.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>SC</i>	<i>GL</i>	<i>CM</i>	<i>F_{calculado}</i>	<i>Comparativo</i>	<i>F_{teórico*}</i>	<i>Diferencia significativa</i>
Réplicas	0.007599	5	0.001520	0.686128	<	2.711	No
Formulaciones	1.204773	4	0.301193	135.972082	>	2.866	Si
Error	0.044302	20	0.002215				
Total	1.256675	29					

*Mongomery (2004), "Diseño y análisis de experimentos", Apéndice IV Distribución F (SC: Suma de Cuadrados, GL: Grados de Libertad, CM: Cuadrado Medio, F_{calculado}: Valor de F calculado, F_{teórico}: Valor de F de tablas.

A partir de las Tablas 14 y 15 se observa que no existe diferencia significativa entre las réplicas de una mismas formulación tanto para el esfuerzo de fractura en la

punción como en la extensión. Sin embargo, en el caso de las formulaciones, existe diferencia significativa entre ellas en ambas propiedades mecánicas, por lo cual se procedió a realizar una prueba de comparación múltiple mediante el análisis de la diferencia mínima significativa (DMS), cuyos resultados se incorporaron a la discusión de los datos obtenidos para cada una de las propiedades mecánicas evaluadas.

Al igual que en las propiedades mecánicas, los resultados de ANOVA para la permeabilidad al vapor de agua (Tabla 16) muestran que no se presentan una diferencia significativa entre las réplicas de una misma formulación, sin embargo si existe diferencia entre las formulaciones para las propiedades de barrera. Por lo cual también se procedió a realizar el análisis de la diferencia mínima significativa (DMS) e incorporar los resultados a la discusión de los datos obtenidos en permeabilidad al vapor de agua.

Tabla 16. Análisis de varianza para la permeabilidad del vapor de agua.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>SC</i>	<i>GL</i>	<i>CM</i>	<i>F calculado</i>	<i>Comparativo</i>	<i>F teórico*</i>	<i>Diferencia significativa</i>
Réplicas	3.028E-05	4	7.570E-06	1.009	<	3.007	No
Formulaciones	6.506E-03	4	1.626E-03	216.774	>	3.007	Si
Error	1.200E-04	16	7.503E-06				
Total	6.656E-03	24					

*Mongomery (2004), "Diseño y análisis de experimentos", Apéndice IV Distribución F (SC: Suma de Cuadrados, GL: Grados de Libertad, CM: Cuadrado Medio, F_{calculado}: Valor de F calculado, F_{teórico}: Valor de F de tablas.

ANEXO 4
CARACTERÍSTICAS Y CONTENIDOS DE NUTRIMENTOS DE DIFERENTES
COMPOSTAS

Tabla 17. Composición de dos diferentes compostas elaboradas en campo.

<i>Variable</i>	<i>Composta 1</i>	<i>Composta 2</i>
<i>pH</i>	6.81	7.76
<i>Relación C/N</i>	16.5	15.47
<i>Nitrógeno (%)</i>	2.42	2.1
<i>Fósforo (%)</i>	1.02	1.08
<i>Potasio (%)</i>	0.88	1.63
<i>Calcio (%)</i>	3.84	6.56
<i>Magnesio (%)</i>	0.35	0.6
<i>Hierro (ppm)</i>	895	3000
<i>Manganeso (ppm)</i>	111	265
<i>Zinc (ppm)</i>	120	235

Fuente: SAGARPA 2006.