

**INCORPORACIÓN DE LA DRA. ING. NOEMÍ  
ELISABET ZARITZKY COMO ACADÉMICA DE NÚMERO**

**6 de noviembre de 2008**

I. Palabras de apertura a cargo del señor Vicepresidente 2º de la Academia Nacional de Ingeniería, Ing. Isidoro Marín.

II. Palabras de presentación a cargo del señor Académico de Número de la Academia Nacional de Ingeniería, Ing. Víctor O. Miganne.

III. Conferencia de la Dra. Ing. Noemí Elisabet Zaritzky sobre el tema: "Evolución y desarrollo de plásticos biodegradables".



## **INCORPORACIÓN DE LA DRA. ING. NOEMÍ ELISABET ZARITZKY COMO ACADÉMICA DE NÚMERO**

**6 de noviembre de 2008**

### **Palabras de apertura a cargo del señor Vicepresidente 2º de la Academia Nacional de Ingeniería, Ing. Isidoro Marín**

La Academia Nacional de Ingeniería realiza en este acto de carácter público, la incorporación como Miembro de Número de la Doctora Ingeniera Noemí Elisabet Zaritzky. Este acto tiene una particular importancia: vamos a asistir a la incorporación de la primera Académica que registramos en nuestra Institución.

La Doctora Zaritzky es una profesional e investigadora ampliamente conocida para esta Corporación por cuanto hace poco más de dos años, el 2 de noviembre de 2006, recibió el Premio “Academia Nacional de Ingeniería”, que consideramos el más importante entre los que otorgamos.

La Dra. Zaritzky es Ingeniera Química, egresada en 1971 de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata, con un posgrado en Ingeniería Química en 1975 patrocinado por la OEA, en la misma Facultad y Doctora en Ciencias Químicas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA, título obtenido en 1984. Pero en los 37 años transcurridos desde su primera graduación, fueron extraordinariamente numerosos los cursos de perfeccionamiento seguidos, las actividades docentes y de investigación realizadas y, consecuentemente, las distinciones recibidas y los premios obtenidos. Diversas son las especialidades de la Ingeniería Química y la Dra. Zaritzky se ha perfeccionado en la de los Alimentos, como lo muestra la lectura de su frondoso currículum que enumera trabajos, investigaciones, tesis y formación de estudiantes y profesionales en dicha área del conocimiento y de importante aplicación práctica.

Por todo ello, no es extraño que esta merecida incorporación la alcance cuando es Directora del Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos, cargo que mantiene desde el 1º de enero de 2003 por Resolución conjunta de la Universidad Nacional de La Plata y del CONICET.

Si bien la designación constituye un reconocimiento por su valiosa labor en la especialidad, hasta la fecha, no nos cabe ninguna duda de que esta justa incorporación la compromete aún más a continuar con sus investigaciones, ideas y propuestas para elevar el nivel de la profesión y fortalecer el desarrollo del país en su área de conocimientos.

Los antecedentes que promovieron su elección por el Plenario Académico como Miembro de Número serán especialmente comentadas por el señor Académico de Número Ing. Víctor O. Miganne, a fin de justificar debidamente las razones de la decisión adoptada.

Antes, y por todo lo expuesto, me siento complacido de que personalmente, en nombre del Plenario Académico, pueda hacer entrega de los atributos que materializan la incorporación: el diploma y la medalla.

Doctora Noemí Zaritzky, reciba con ellos nuestras cálidas felicitaciones y la más afectuosa bienvenida.

**Palabras de presentación de la Dra. Ing. Noemí Elisabet Zaritzky  
a cargo del Académico de Número de la Academia Nacional  
de Ingeniería Ing. Víctor Oscar Miganne**

Señoras y Señores,  
Mi estimada Noemí y familia:

Tengo conciencia de que esta informalidad al llamarla así a nuestra recipiendaria puede asombrar al auditorio, pero tiene su antecedente cuando el señor Presidente, al inaugurar la Sesión Extraordinaria para entregar al Premio “Academia Nacional de Ingeniería” a la Ingeniera Zaritzky, la llamó “esta chica”, basándose en las diferencias de edades... y yo tengo algunos años más que el Ing. Bignoli.

La Ing. Zaritzky nació en La Plata, hace pocos años —si considero mi propia edad—, se casó con un mendocino, en La Plata y tuvo tres hijos: Patricia, Daniel y Diego, y tres nietos: Franco, Tomás y Felipe.

Es de destacar que tanto su esposo, el Ing. Químico Mario Ghener, como sus tres hijos, son egresados universitarios, todos de la Universidad Nacional de La Plata. En esta Universidad, Noemí encontró la ciencia, la técnica y especialmente el AMOR.

Cuando sólo tenía 19 años, inició su carrera docente en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata, como Ayudante de Curso ad-honorem.

Completó sus estudios de Ingeniería Química en 1971, cuando cumplió los 20 años de edad, en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata.

Como puede observarse, fue muy precoz... y lo sigue siendo. Obtuvo posteriormente en 1984 el Doctorado en Ciencias Químicas en la Universidad de Buenos Aires.

Fue nombrada Académica de Número en la Academia de la Ingeniería de la Provincia de Buenos Aires en el año 1997, unos meses antes de mi propia incorporación a esa Institución, en la que fue la primera Académica de Número.

Pude escuchar su excelente disertación al incorporarse en la que se refirió, con mucha autoridad y datos docentes, a importantes temas de la Ingeniería Química.

Así conocí a la Ingeniera Zaritzky y a su familia. Poco a poco pude ir sabiendo qué estudios realizó y en qué Universidades y escuchar los elogiosos comentarios que emitieron sus colegas.

Con otros Académicos de la Academia Nacional de Ingeniería, disponiendo de un CV de la Ingeniera Zaritzky, propusimos su incorporación como Académica de Número.

No se produjeron demoras en el tratamiento de ese pedido, pero ocurrió que mientras tanto el Jurado del Premio “Academia Nacional de Ingeniería” solicitó a diversas entidades Académicas la presentación de candidatos al Premio.

Como ningún Miembro de la Academia Nacional de Ingeniería puede aspirar a algún Premio, la circunstancia indicada permitió que la Academia de la Ingeniería de la Provincia de Buenos Aires presentara su pedido para que se adjudicara el Premio a la Ingeniera Zaritzky.

Pude así conocer su CV completo: en mi ya larga vida he visto muchos CV, pero éste que entonces pude leer es realmente “asombroso”.

Por esa feliz circunstancia correspondió hacer la presentación de la Ingeniera Zaritzky al haber obtenido el Premio “Academia Nacional de Ingeniería” y volver a presentarla ahora, al incorporarse como Académica de Número a esta Institución.

Ahora correspondería mencionar que para hacer una adecuada presentación, debo dar lectura a su CV de 30 páginas, o a otro, un tanto resumido de sólo 10 páginas pero supongo que el señor Vicepresidente me fulminará con su mirada y muchos de ustedes buscarán la puerta para escapar.

No es muy frecuente que en dos años deba repetirse una presentación con el mismo CV de una misma persona: las dos “presentaciones” coincidirán seguramente en los datos y los textos podrán parecerse.

Pero la presentación que el 2 de noviembre de 2006 realizó el señor Académico Coordinador del Jurado del Premio “Academia Nacional de Ingeniería”, Ingeniero Conrado Bauer, fue brillante y entonces repetiré algunos de los párrafos hurtados del texto correspondiente (con la venia del Ing. Bauer).

Lo importante es escuchar el atrayente tema elegido por la nueva Académica de Número y para que esa etapa principal no se atrase y dada la importante extensión de sus antecedentes, que muchos de Ustedes conocen, haré el esfuerzo de reducirlos a una síntesis mínima, no por ello menos elocuente para corroborar méritos y laboriosidad, cualidades ambas superabundantes en el caso de la Ing. Dra. Zaritzky. He aquí dicha síntesis:

Inmediatamente después de su graduación como ingeniera, inició en 1972 la tarea de investigación como Becaria del CONICET en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP).

A partir de 1975, se incorporó al Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), dependiente de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP y del CONICET, donde realizó su especialización en el campo de Ingeniería de los Alimentos. Luego ingresó en 1976 a la Carrera del Investigador Científico y Tecnológico del CONICET en la categoría Asistente, habiendo sido promovida sucesivamente hasta llegar a la categoría de Investigador Superior desde el año 2007.

Su actividad científico-tecnológica la ha llevado a ser Subdirectora del CIDCA entre 1985 y 2002. A partir del 2003 fue designada por concurso Directora de dicho Instituto por Resolución conjunta del CONICET y la UNLP, tarea que continúa desempeñando en el presente. El CIDCA es un Instituto multidisciplinario en el área de Alimentos, constituido actualmente por más de cien integrantes y uno de los más reconocidos en el país en su especialidad.

Los aportes originales de la Ing. Dra. Noemí Zaritzky han sido el producto de las investigaciones desarrolladas fundamentalmente en el campo de la Ingeniería de los Alimentos. Ha publicado más de 150 trabajos en revistas internacionales muy reconocidas, 17 en revistas nacionales y de Latinoamérica, 117 trabajos en Actas de Congresos y ha presentado 350 trabajos en Congresos nacionales e internacionales.

Los trabajos publicados contienen un fuerte componente de tarea experimental juntamente con el modelado matemático y la discusión conceptual de la problemática involucrada. Cubren diversas áreas de Fenómenos de Transferencia, Fisicoquímica e Ingeniería en Alimentos. En dichos trabajos se han abordado diversas técnicas experimentales entre las que se destacan: Microscopía electrónica de barrido (SEM), Rayos X, Reología de sistemas viscoelásticos, Calorimetría diferencial de barrido (DSC), tratamientos con altas presiones, espectrofotometría de reflectancia, análisis de imágenes, etc.

Cabe señalar que muchos de los resultados publicados en sus trabajos de investigación son frecuentemente citados a nivel internacional, tanto en artículos científicos como en recopilaciones y libros.

El reconocimiento internacional hacia su labor se refleja también en que ha sido invitada por editores de Chile, Brasil, Japón, Inglaterra, Irlanda, Nueva Zelanda, Francia, Estados Unidos, a contribuir con el aporte de sus investigaciones, redactando para ello sendos capítulos en diez libros publicados en el exterior, en los cuales participan otros expertos internacionales.

Las tareas de investigación se han complementado en forma continua con actividad docente universitaria de grado, que desarrolla desde 1970. Se ha desempeñado en todas las categorías docentes hasta alcanzar por Concurso el cargo de Profesor Titular con Dedicación Exclusiva de la UNLP en las asignaturas Transferencia de Cantidad de Movimiento, Energía y Materia, que continúa desempeñando actualmente, colaborando además con el dictado de la asignatura Ingeniería de Alimentos. Es, además, Profesora de la Maestría en Higiene y Tecnología de Alimentos de la UNLP, desde su inicio, en 1999. Realiza continuamente actividad de Posgrado, dictando Cursos en el país y en el exterior.

Ha dirigido 18 tesis doctorales y 25 becarios, y ha formado y consolidado un grupo de trabajo que fue creciendo a través de los años. La mayor parte de los investigadores que lo constituyen fueron inicialmente becarios y tesistas bajo su dirección que ingresaron en la Carrera de Investigador del CONICET, continúan en ella, y hasta el presente muchos de ellos integran el equipo de trabajo de la Doctora Zaritzky.

Desde 1982 dirige Proyectos de Investigación financiados por diversos organismos nacionales (CONICET, UNLP, Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica). Los trabajos desarrollados le han permitido establecer contactos con grupos del exterior y consecuentemente ha dirigido diversos Proyectos internacionales de investigación conjunta, entre los que se destacan los ya realizados o en ejecución con grupos de la Universidad de Londrina (Brasil), con el Instituto del Frío de Madrid, con la Universidad de Huelva (España) y con la Universidad de Wisconsin (Estados Unidos). En el marco de dichos Proyectos, ha realizado diversas estancias en el exterior para trabajar en laboratorios con equipos de última tecnología y dictar cursos de posgrado.

Su actividad como Coordinadora Nacional de la Red de Propiedades Físicas de Alimentos (RIPFADI), del Programa Iberoamericano CYTED de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, también le ha facilitado el intercambio de conocimientos y la posibilidad de realizar otros trabajos científicos conjuntos con grupos de investigación de países de América y Europa a través de Proyectos de colaboración del CYTED.

Las diversas temáticas abordadas en los trabajos de investigación se han proyectado también en acciones de transferencia y trabajos de desarrollo tecnológico y de asistencia técnica al sector productivo e industrial, en los que ha participado activamente. Se destaca que muchos de estos trabajos han respondido a consultas de empresas productoras y han respaldado innovaciones que han impulsado la eficiencia y calidad de la industria alimentaria argentina. Sus tareas de Investigación y Desarrollo han merecido ya el otorgamiento de dos patentes, mientras se encuentran en trámite otras cinco.

Ha sido invitada para dictar conferencias y a participar en mesas redondas en el marco de congresos nacionales e internacionales. Por otra parte, ha organizado reuniones científicas y ha formado parte de comités científicos de congresos internacionales. Actúa como integrante de comisiones de acreditación de carreras universitarias y como evaluador de proyectos y programas de investigación en diferentes universidades e instituciones nacionales y de Iberoamérica, y participa asimismo como jurado en concursos de profesores y en tesis doctorales.

Ha recibido diversos premios tanto por trabajos de investigación realizados, como por la actividad científica desarrollada. Entre otros, en el año 2005 ha recibido el premio Monsanto-CONICET en el área de Biotecnología, el Premio Dr. R. Trucco de la Asociación Argentina de Tecnólogos Alimentarios y en el año 2006 el Premio “Dr. Bernardo A. Houssay” al Investigador.

A partir de 1997 forma parte de la Academia de la Ingeniería de la Provincia de Buenos Aires, institución que presentó su candidatura para el Premio “Academia Nacional de Ingeniería”.

Además de actividades docentes y de investigación, ha desarrollado tareas de gestión y coordinación en el ámbito universitario y de Ciencia y Técnica (Jefe de Departamento, Consejero Académico, miembro de comisiones y coordinadora de proyectos). En el CONICET fue miembro de la Comisión de Becas Internas de Ingeniería y Tecnología, de los Cuerpos Consultivos y de Comisiones Asesoras, habiéndose desempeñado como Coordinadora de la Comisión de Tecnología.

De nuestra nueva Académica de Número tenía, al principio de conocerla, la imagen de una delicada figura femenina, que, quizá, comparten los que recién la conocen.

Dije tenía ya que a medida que iba obteniendo referencias de los profundos conocimiento en Ciencia y Técnica y la firmeza de sus convicciones, la imagen se fue haciendo más pétrea y férrea.

Pero aún hay más, y al ir tomando referencias de su familia, pude rescatar otra imagen mucho más tierna. Así es que cuando interviene el amor familiar la he escuchado decir que su esposo es un santo, sus hijos un tesoro y sus nietos unos bombones divinos. (Me reservo revelar cómo su esposo la llama a Noemí).

Quiero terminar expresando que la Academia Nacional de Ingeniería valora plenamente haber encontrado en la Ingeniera y Doctora Zaritzky una candidata ideal para incorporarla, recordando que es: Profesora Titular de Transferencia de Cantidad de Movimiento y Transferencia de Energía y Materia en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata, Investigador Superior del

CONICET y Directora del Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos, y recientemente ha sido nombrada Académica Secretaria de la Academia de la Ingeniería de la Provincia de Buenos Aires.

Siento especial complacencia al haber presentado a la primera Académica de Número de nuestra Institución y de hacerlo para una personalidad con tantas y tantas contribuciones al desarrollo de la Ciencia y la Técnica.

Si esta presentación se prolongó más de lo deseado, rechazo enfáticamente toda responsabilidad, ya que toda la "culpa" la tiene Noemí por haber acumulado tantos méritos.

# EVOLUCIÓN Y DESARROLLO DE PLÁSTICOS BIODEGRADABLES

Dra. Ing. Noemí Elisabet ZARITZKY  
Académica de Número

## Resumen

En esta exposición se realiza en primer lugar una reseña de la evolución histórica de los plásticos sintéticos no biodegradables y sus aplicaciones. Se señala la problemática ligada a estos materiales, es decir su dependencia del petróleo, un recurso no renovable, y su persistencia en el ambiente, lo cual genera graves problemas ecológicos.

Asimismo, se presentan los distintos tipos de materiales biodegradables y sus aplicaciones. Se describen por un lado los polímeros sintéticos biodegradables obtenidos a partir de derivados del petróleo y por el otro los biopolímeros, que incluyen: a) polímeros producidos por bacterias como los poli-hidroxicanoatos, que se acumulan en el interior de las células; b) polímeros producidos por síntesis química a partir de monómeros biológicos renovables como el ácido poliláctico, y c) polímeros extraídos directamente de fuentes naturales, que son más abundantes y menos costosos que los anteriores, aunque sus propiedades de barrera a vapor de agua son menores que las de los plásticos sintéticos.

Por último, se describen los trabajos que se han realizado en nuestro grupo de investigación en los laboratorios del CIDCA (Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos), dependiente de la Universidad Nacional de La Plata y del CONICET La Plata, con referencia al desarrollo de películas y recubrimientos biodegradables a partir de polisacáridos y la caracterización de sus propiedades físico-químicas, microestructurales mecánicas y de barrera a gases y vapor de agua.

*Palabras clave:* plásticos biodegradables, biopolímeros, polímeros sintéticos, aplicaciones.

## 1. Introducción

En la actualidad, los materiales plásticos son una parte integral de nuestras vidas, debido a que presentan muchas propiedades deseables, incluyendo durabi-

lidad y resistencia a la degradación. Se acumulan en el ambiente a una velocidad de 25 millones de toneladas por año. Presentan problemas: su dependencia de un recurso natural no renovable (petróleo) y su persistencia en el ambiente.

Muchos polímeros sintéticos son muy recalcitrantes a la degradación microbiana, permaneciendo sin alterarse durante décadas en los vertederos y otros lugares de acumulación de residuos. El uso de petróleo como materia prima para la producción de plásticos genera problemas ambientales como la emisión de gases de invernadero (metano, óxido nitroso y dióxido de carbono). Además, una cantidad importante de petróleo, recurso no renovable, está destinado a la producción de plásticos. Esto consume anualmente cerca de 270 millones de toneladas de petróleo y gas.

La demanda mundial de plásticos fue de 250 millones de toneladas en 2007. Los tres países de mayor consumo anual son USA con 56 millones de toneladas, China con 30 millones, Alemania con 18 millones. Argentina consume anualmente del orden de 2,5 millones de toneladas. Se estima que el consumo mundial será de 300 millones de toneladas en 2010. Debe tenerse en cuenta que los envases insumen en el orden del 29% de esa producción.

## 2. Historia de los polímeros sintéticos

El término Plástico, se aplica a las sustancias de distinta estructura y naturaleza que poseen durante un intervalo de temperaturas propiedades de elasticidad y flexibilidad que permiten moldearlas y adaptarlas a diferentes formas y aplicaciones. Plástico deriva del griego *plastikos*, que se traduce como moldeable.

Desde la antigüedad, el hombre ha utilizado polímeros naturales: madera, algodón, lana, seda, caucho natural. Sin embargo, la necesidad de obtener nuevos tipos de materiales con propiedades particulares condujo al desarrollo de los primeros polímeros sintéticos.

Los científicos dedicados a los polímeros realizaron numerosos descubrimientos empíricos antes de que se desarrollase la ciencia de los polímeros. Entre 1839 y 1851, Charles y Nelson Goodyear transformaron el caucho natural en un elastómero (caucho vulcanizado) o en un plástico duro termoestable (ebonita), incluso antes de que se desarrollara la técnica de formulación de compuestos orgánicos.

En 1846 se produce la nitración de la Celulosa. A partir de 1859, se perfora el primer pozo comercialmente exitoso de Petróleo en Pennsylvania. Este pozo marca el inicio de la Industria del petróleo, la cual ha estado estrechamente ligada al desarrollo de la Ingeniería Química.

En 1860 se produce el celuloide (a partir de nitrato de celulosa), y es considerado el primer plástico sintético de amplio uso comercial. El celuloide tuvo un notable éxito comercial, a pesar de ser inflamable y de su deterioro al exponerlo a la luz.

Paralelamente, en 1869, Dimitri Mendelejeff, publica una Tabla de Elementos Químicos, que representa la base de la Tabla Periódica.

En 1908 se produce el Celofán (Jacques Branderberger, Suiza), que es un polímero derivado de la celulosa, con el aspecto de una película fina, transparente, flexible, resistente y biodegradable. Su proceso de fabricación consiste en disolver fibras de madera, algodón o cáñamo en un álcali para hacer una solución llamada viscosa, la cual luego es extruida a través de una ranura y se sumerge en un baño ácido que la vuelve a convertir en celulosa.

En 1909, el químico norteamericano de origen belga Leo Hendrik Baekeland sintetizó un polímero a partir de moléculas de fenol y formaldehído. Este producto podía moldearse a medida que se formaba y resultaba duro al solidificar. No conducía la electricidad, era resistente al agua y a los disolventes, y fácilmente mecanizable. Se lo denominó baquelita (o bakelita), el primer plástico totalmente sintético de la historia.

En 1920, el químico alemán Hermann Staudinger demostró que los plásticos se componían de macromoléculas. A partir de entonces se iniciaron numerosas investigaciones dedicadas a encontrar nuevos materiales para elaborar plásticos, lo que permitió grandes avances

### 3. Propiedades de los polímeros

La polimerización es un proceso químico por el cual ciertas moléculas de pequeño tamaño (monómeros) pueden reaccionar entre sí para dar una macromolécula con una constitución más o menos repetitiva (polímero). La molécula de polímero se genera por reacción entre dos grupos funcionales que son reactivamente complementarios. Estas dos funciones pueden encontrarse en una misma molécula o en dos moléculas distintas. Un caso singular lo constituyen los enlaces múltiples (dobles y triples), que actúan por sí mismos como funciones complementarias.

Las moléculas poliméricas de las que están compuestos los plásticos pueden ser lineales, ramificadas o entrecruzadas, dependiendo del tipo de plástico.

Las moléculas lineales y ramificadas son termoplásticas (se funden y moldean), mientras que las entrecruzadas son termoendurecibles.

Como ejemplo de un biopolímero natural se encuentra la celulosa, que es un polisacárido compuesto por moléculas de glucosa.

Uno de los polímeros sintéticos más difundidos es el polietileno, que fue sintetizado en 1933, como lo conocemos hoy en día, por Gibson y Fawcett en Inglaterra, quienes trabajaban para los Laboratorios Imperial Chemical Industries. Fue logrado aplicando una presión de aproximadamente 1400 atm y una temperatura de 170°C. Se obtuvo un material de alta viscosidad y color blanquecino. Sin embargo, la presión requerida para lograr la polimerización del etileno era demasiado alta, por ello es que la investigación sobre catalizadores realizada por el Ziegler y Natta, que dio origen a los catalizadores Ziegler-Natta, les valió el reconocimiento del premio Nobel en 1963 por su aporte científico a la química. Con estos catalizadores se logra la polimerización a presión normal.

Los resultados alcanzados por los primeros plásticos incentivaron a los químicos y a la industria a buscar otras moléculas sencillas que pudieran enlazarse para crear polímeros. Al reemplazar en el etileno un átomo de hidrógeno por uno de cloruro se produce el policloruro de vinilo (PVC), plástico duro y resistente al fuego (cañerías). Al agregarles diversos aditivos se logra un material más blando, que produce películas flexibles para envase.

Otro de los plásticos desarrollados fue el poliestireno (PS), un material muy transparente. El poliestireno expandido, una espuma blanca y rígida, es usado básicamente para embalaje y aislante térmico.

Posteriormente, se ha desarrollado el uso del polietileno-tereftalato (PET), material que viene desplazando al vidrio y al PVC en el mercado de envases.

Lo que distingue a los polímeros (alto PM) de los materiales constituidos por moléculas de tamaño normal son sus propiedades mecánicas. En general, los polímeros tienen una excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen. Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero.

#### **4. Problemática ambiental generada por los plásticos sintéticos**

En general, los plásticos sintéticos son económicos, tienen una baja densidad, son impermeables, aislantes eléctricos y térmicos, son resistentes a la corrosión y a la intemperie, resisten muchos factores químicos, son fáciles de trabajar, pero cuando se queman generan sustancias contaminantes.

Los plásticos sintéticos tienen un poder calorífico muy elevado, por lo que sus desechos pueden convertirse en combustibles, pudiendo ocasionar graves

riesgos ambientales debido a la síntesis de sustancias peligrosas que pueden emitirse a la atmósfera.

Entre los más difundidos se encuentran: el polietileno de baja y alta densidad, el polietileno-tereftalato (PET), el policloruro de vinilo (PVC), el polipropileno (PP), el poliestireno (PS), etc.

Los desechos plásticos no son susceptibles de asimilarse de nuevo en la naturaleza, porque el material tarda más de 200 años en biodegradarse. Gran cantidad de esos materiales se acumulan en la tierra, pero también afectan los mares, lagos y ríos, afectando su fauna.

El reciclado de plásticos convencionales es un modo de reducir los problemas asociados a los residuos plásticos. El proceso consiste básicamente en recolectarlos, limpiarlos, seleccionarlos por tipo de material y fundirlos nuevamente para usarlos como materia prima adicional, alternativa o sustituta para el moldeado de otros productos. Sin embargo, muchos materiales de envase y embalaje no son apropiados para el reciclado porque están contaminados con alimentos y tinta, y la limpieza necesaria previa al reciclado resulta costosa.

Tengamos en cuenta que aproximadamente se consumen cada año, alrededor del mundo, entre 500 billones y un trillón de bolsas plásticas de polietileno. Sin embargo, menos del 1% de las bolsas plásticas se recicla, ya que es más costoso reciclar una bolsa plástica que producir una nueva.

En los últimos años se ha observado que muchos países han prohibido o están en el proceso de prohibir las bolsas plásticas. China prohibió las bolsas plásticas gratuitas. Irlanda fue la primera en Europa en poner impuestos sobre las bolsas plásticas en 2002; de esta forma, ha reducido el consumo en un 90%. Otros países como Bangladesh, Rwanda, Israel, Canadá, India del Oeste, Botswana, Kenya, Tanzania, África del Sur, Taiwán y Singapur las están prohibiendo. San Francisco se convirtió en la primera ciudad de EE.UU. en prohibir las bolsas plásticas en 2007; Oakland y Boston están considerando la prohibición.

En resumen, los plásticos sintéticos provienen de recursos no renovables como el petróleo; por otra parte, el impacto de los plásticos sintéticos en los ecosistemas es muy alto y está vinculado a su poca o nula biodegradabilidad y a la permanencia en el ambiente por períodos extremadamente largos, generando graves problemas ambientales.

## **5. Características de los materiales degradables**

El reemplazo de los plásticos no degradables por biopolímeros totalmente degradables sería una solución mucho más completa. Los problemas de susten-

tabilidad y polución de los plásticos han generado gran interés en el desarrollo de plásticos biodegradables, los cuales deberían retener las propiedades físico-químicas deseables de los plásticos sintéticos convencionales.

Materiales biodegradables son aquellos capaces de ser degradados por el medio ambiente. Representan materiales capaces de reducir significativamente el impacto ambiental en términos de consumo de energía y generación de residuos después de su utilización.

En principio, deben comportarse como los materiales plásticos tradicionales procedentes de fuentes fósiles (petróleo), si bien todavía presentan algunas limitaciones. Los plásticos biodegradables no deben considerarse como sustitutos de los plásticos en general, sino sólo para aplicaciones específicas. De hecho, algunos materiales plásticos tienen propiedades físicas únicas, por lo que serán insustituibles durante mucho tiempo.

Debe diferenciarse un material degradable de uno biodegradable. Un envase plástico degradable al final de su vida útil es desechado y comienza a cambiar químicamente por influencia de agentes ambientales, que lo transforman en sustancias simples o en componentes menores que eventualmente se asimilan al medio ambiente.

Dentro de los materiales degradables pueden mencionarse los siguientes:

*5.1. Materiales Biodesintegrables:* son mezclas de bioplásticos con polímeros sintéticos no biodegradables (polietileno con almidón), que se pueden desintegrar por acción de los microorganismos. Las macromoléculas del bioplástico se convierten básicamente en agua y dióxido de carbono, mientras que las macromoléculas de alto peso molecular del polímero sintético permanecen intactas. Desde el punto de vista de la "contaminación", se percibe que no son una mejora al problema, por dejar ese residuo sintético sin degradar.

*5.2. Materiales Oxo-degradables:* se descomponen vía un proceso de etapas múltiples, usando aditivos químicos para iniciar la degradación. La primera etapa de degradación puede ser iniciada por la luz ultravioleta (UV) de la radiación solar, calor y/o tensión mecánica que inician el proceso de degradación por oxidación. Se reduce el peso molecular (PM) del polímero debido a la rotura de las cadenas moleculares, quedando un remanente con suficientemente bajo PM que sería susceptible de desarrollar un proceso de biodegradación con el tiempo.

Esta tecnología y sus productos no son nuevos, se encuentran en el mercado desde 1980, pero han surgido muchas dudas con respecto a si son verdaderamente biodegradables según las normas internacionales de biodegradación. Asimismo, existen dudas sobre que los residuos que quedan luego de la degradación tengan efectos tóxicos para el medio ambiente.

*5.3. Materiales fotodegradables:* Se degradan por la acción de los rayos UV de la radiación solar de tal manera que pierden resistencia y se fragmentan. Los plásticos de uso comercial en envasado son fotodegradables por naturaleza misma del polímero, en mayor o menor grado. Este proceso se basa en que la energía de la luz UV del sol es mayor que la energía de unión de los enlaces C-C y C-H y por lo tanto rompen las cadenas moleculares, reduciendo su peso molecular y sus propiedades mecánicas. Desde 1970 existen patentes de aditivos que, agregados al polietileno, aceleran la fotodegradación considerablemente, reduciendo el período de degradación a semanas de exposición al sol.

*5.4 Material biodegradable:* En contraste con lo descrito, cuando los agentes de degradación son entes biológicos, fundamentalmente microorganismos (bacterias, mohos, etc.), el material se denomina biodegradable y los productos de la degradación aeróbica son principalmente dióxido de carbono y agua. Si la degradación es anaeróbica, los productos principales son el metano y el dióxido de carbono.

## **6. Plásticos biodegradables**

Un plástico biodegradable es un material que, expuesto a condiciones óptimas de humedad, flora microbiana y oxígeno entre varios meses y algunos años, puede ser convertido por la acción enzimática de los microorganismos (bacterias, hongos) presentes en los suelos, en sustancias sencillas (agua, dióxido de carbono) y biomasa.

*Material Compostable:* Es un material que desarrolla descomposición biológica durante el proceso de compostaje para producir CO<sub>2</sub>, agua, compuestos inorgánicos y biomasa. Condiciones: alrededor de 12 semanas a temperaturas superiores a 50°C.

El compost (abono) debe cumplir criterios de calidad tales como el contenido en metales pesados, ecotoxicidad y la no generación de residuos visibles. El compostaje se realiza normalmente como un proceso de reciclado de la fracción orgánica de los residuos sólidos.

Existe normativa en la Unión Europea, como la Norma EN 13432, en vigencia desde 2005, que permite certificar los plásticos compostables y los envases fabricados a partir de éstos, de forma tal que el consumidor pueda distinguirlos.

La certificación y el etiquetado de los bioplásticos como biodegradables/compostables permitiría tratar estos materiales pos-consumo junto con la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos en plantas de compostaje, obteniéndose un compost de alta calidad que puede ser usado en fruti-horticultura.

Los plásticos biodegradables pueden obtenerse de materias primas renovables de origen animal, vegetal o microbiano.

Sin embargo, resulta interesante que también se producen plásticos biodegradables a partir de derivados del petróleo.

## 7. Tipos de polímeros biodegradables

Los polímeros biodegradables se clasifican en cuatro categorías, basándose en su origen y en su producción:

### 7.1. *Polímeros sintéticos a partir de derivados del petróleo*

Se denominan también de origen petroquímico, como la Policaprolactona (PCL). La policaprolactona es un poliéster alifático biodegradable sin el requerimiento previo de la fotodegradación; tiene bajo punto de fusión (alrededor de 60°C) y una temperatura de cristalización de aproximadamente -60°C. El PCL es usado frecuentemente como aditivo de resinas para mejorar sus propiedades; por ejemplo, resistencia al impacto. Su compatibilidad con muchos otros materiales permite utilizarlo en mezclas con almidón para disminuir costos y mejorar la biodegradación, o como aditivo del PVC.

Otros polímeros sintéticos, biodegradable derivados del petróleo que se comercializan son el Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) producido, entre otras empresas, por BASF en Alemania con el nombre comercial de Ecoflex® y PBSA (polibutileno succinato adipato), producido en Corea y Japón.

### 7.2. *Biopolímeros*

#### 7.2.1. Polímeros producidos por bacterias

Son bioplásticos como los Polihidroxialcanoatos (PHA), producidos directamente por las bacterias, que desarrollan esos gránulos dentro de la célula misma. La bacteria se desarrolla y se reproduce en un cultivo y el material plástico luego se separa y se purifica. Por medio de técnicas fermentativas, se multiplican bacterias como el *Azotobacter*, que crecen en el suelo, y en ellas se acumula el plástico. Se puede usar como sustrato melaza de caña de azúcar,

un residuo agroindustrial muy económico. Las bacterias se alimentan de esta sustancia orgánica y crecen en fermentadores. Cuando disminuye la cantidad de nitrógeno en los tanques de fermentación, comienzan a acumular plástico como reserva dentro de su célula, de un modo análogo a como los mamíferos almacenan grasas o los vegetales guardan almidón. A los 5 días de fermentación, producen el equivalente al 80-90% de su peso seco en plástico (o polímero). Luego, se centrifugan y se rompen para extraer el poliéster. Después de separar las sustancias que no interesan, el polímero se somete a un proceso de purificación. El polímero obtenido es termoplástico, altamente resistente a los cambios de temperatura, sólo soluble en solventes halogenados como cloroformo y diclorometano, y degradable en 30 días cuando se lo entierra.

Los orígenes de los biopolímeros microbianos se remontan a 1926, cuando científicos del Instituto Pasteur de Francia lograron producir poliéster a partir de la bacteria *Bacillus megaterium*. Sin embargo, esto fue luego olvidado, debido al auge de la producción de productos derivados del petróleo. En 1973, en plena crisis petrolera, se volvió a recuperar la idea de sustitutos a los plásticos que no dependieran de este recurso no renovable. Algunas empresas, entre ellas la Imperial Chemical Industries, han usado la bacteria *Ralstonia eutropha* para obtener PHA. La principal ventaja de estos biopolímeros es que se biodegradan muy rápido, hasta un 80% en sólo siete semanas. La desventaja es que el proceso de elaboración es costoso.

Los polihidroxicanoatos (PHA) son sintetizados por diversas especies de distintos géneros bacterianos bajo condiciones de estrés nutricional en el medio de cultivo, como por ejemplo deficiencia de nutrientes tales como nitrógeno, fósforo u oxígeno en presencia de exceso de carbono y energía. Se acumula en el citoplasma dentro de gránulos y representa para el microorganismo una reserva de carbono y poder reductor (captador de electrones).

El polihidroxiacetato (PHA) es un polímero biodegradable, biocompatible, de regular cristalinidad y moderada resistencia mecánica, utilizable en varias aplicaciones una vez procesado, como por ejemplo en la fabricación de envases plásticos completamente biodegradables.

Estos biopolímeros son termoplásticos y poseen propiedades similares a las de los plásticos derivados del petróleo. Por este motivo, gran parte de las investigaciones realizadas sobre los PHA en los últimos años se han concentrado en reducir los costos de producción y en aumentar la productividad utilizando diversas estrategias. Entre ellas se encuentran el rastreo de nuevas cepas productoras y la optimización de las estrategias de cultivo. También pueden mencionarse el Polihidroxiacetato (PHA) y el polihidroxiacetato / valerato (PHBV).

### 7.2.2. Polímeros producidos por síntesis química a partir de monómeros biológicos renovables

Como ejemplo se puede citar el ácido poliláctico, un biopoliéster obtenido a partir de monómeros de ácido láctico (PLA). El ácido poliláctico es, entonces, un material biodegradable obtenido por fermentación de azúcares simples. PLA está basado el 100% en almidón. El almidón es transformado biológicamente (fermentación) mediante microorganismos en ácido láctico, que es el monómero básico, el cual se polimeriza mediante un proceso químico, transformándolo en largas cadenas moleculares de PLA. Puede ser extrudado, inyectado, soplado, termoformado, impreso y sellado por calor para producir blisters, bandejas y películas. Tiene también usos médicos en suturas, implantes bioabsorbibles y sistemas de liberación de drogas. Varias empresas de los Estados Unidos y japonesas están desarrollando polímeros basados en PLA. Los productos incluyen contenedores para servicios de alimentos y utensilios, bolsas para víveres y bolsas para desechos incorporados en el compost. PLA se puede transformar mediante diversos sistemas para convertirse en botellas, films, bandejas o envases. El aprovechamiento es importante: de cada 2,5 kg de maíz se obtiene 1 kilo de plástico. Los restos pueden aprovecharse como alimento para animales. Tiene un carácter resistente a pesar de ser biodegradable. Desde julio de 2005, el Reino Unido comercializa ya una botella de agua realizada con PLA, uno de los alimentos, junto a la leche y el yogur y los zumos frescos.

### 7.2.3. Polímeros directamente extraídos de fuentes naturales

Desde el punto de vista estructural, los Biopolímeros están constituidos por polisacáridos (almidón, celulosa, alginato, quitosano) o proteínas (caseína, gluten), etc.

Desde el punto de vista de su origen, se pueden clasificar como de procedencia animal, vegetal o microbiana.

Entre los biopolímeros de origen vegetal se pueden mencionar los exudados de plantas como las gomas, los provenientes de plantas como la celulosa, los derivados de frutos como las pectinas, los derivados de granos y tubérculos como el almidón y los que provienen de algas como el agar o el alginato. Todos estos polímeros son polisacáridos

Entre los polímeros de origen animal se pueden mencionar las siguientes proteínas: gelatina, albúmina, caseína. Por otra parte, el quitosano es un polisacárido de origen animal.

Entre los biopolímeros de origen microbiano se destacan: Dextranos (*Leuconostoc mesenteroides*), Goma Xántica (*Xanthomonas campestris*), Pululano

(*Aureobasidium pululans*), Gelano (*Pseudomonas elodea*). Entre paréntesis se menciona el microorganismo que produce el polisacárido correspondiente.

## 8. Situación actual a nivel internacional de los polímeros biodegradables

Las empresas internacionales fabricantes de materiales plásticos están orientando sus esfuerzos en investigación y desarrollo hacia materiales producidos a partir de recursos renovables como alternativa a los combustibles fósiles. Si hasta ahora los esfuerzos empresariales en este ámbito se concentraban sobre todo en Europa, Japón y USA, han comenzado a surgir empresas muy activas también en Australia, Brasil, Canadá, China, Corea, India y Taiwán. Respecto de los años anteriores, el incremento de la capacidad productiva ha causado un gran crecimiento relativo de su aplicación en la industria del envasado.

Algunas grandes cadenas comerciales de Francia, Gran Bretaña, Italia y Países Bajos han comenzado a utilizar envases biodegradables, principalmente para productos hortifrutícolas frescos. También se los utiliza en el agro. El elevado precio, en comparación con los materiales plásticos sintéticos no biodegradables, es una variable que paulatinamente se está modificando.

Se mencionan a continuación algunos ejemplos de polímeros comerciales biodegradables combinados.

Biomer (Alemania) produce una mezcla de PHB (Polihidroxibutirato) y PLLA ácido L poliláctico.

La Empresa Novamont (Italia) produce Mater Bi, material a base de maíz. Complejo de almidones desestructurizados y químicamente modificados que se mezclan con poli-caprolactona y/o polivinil alcohol.

BASF (Alemania) produce Ecovio, mezcla de Ecoflex (polímero biodegradable, que está hecho de un copoliéster alifático-aromático biodegradable derivado de la industria petroquímica) con 45% de ácido poliláctico.

Se estima que el mercado actual de los polímeros biodegradables provenientes de recursos renovables es de alrededor de 250.000 toneladas al año. De mantenerse el crecimiento que se ha presentado hasta ahora, la capacidad global de producción de polímeros biodegradables alcanzará más de un millón de toneladas en el 2010. Existen grandes expectativas del crecimiento de su producción en Europa.

## 9. Aplicaciones de los polímeros biodegradables

Aunque no todas las aplicaciones son adecuadas para los plásticos biodegradables, éstos ya se están utilizando en los sectores de la medicina, envase y embalaje, y agricultura. Los materiales para cualquier aplicación se seleccionan teniendo en cuenta su idoneidad para el desempeño de la función y su ciclo de vida. Se utilizan por ejemplo para productos de vida útil limitada (bolsas, contenedores, utensilios) descartables.

Otras aplicaciones de los polímeros biodegradables corresponden a las siguientes áreas: médica y farmacéutica, agrícola y de alimentos.

### 9.1. Aplicaciones en el área médica

En el área médica se utilizan para implantes quirúrgicos en cirugía vascular y ortopédica, en matrices para liberación lenta de drogas o fármacos, para suturas quirúrgicas absorbibles, etc. Actualmente existen numerosos polímeros utilizados en el campo biomédico. A partir de 1960, se introdujo el concepto de material bio-absorbible. Estos materiales tienen la capacidad de ser compatibles con el tejido y de degradarse cierto tiempo después de ser implantados, dando lugar a productos que no son tóxicos y pueden ser eliminados por el organismo o metabolizados por éste.

Existen algunas características que deben presentar los materiales biodegradables para poder ser utilizados como implantes en el organismo humano. Los materiales y sus subproductos no deben ser mutagénicos, carcinogénicos, antigénicos, tóxicos y, lógicamente, deben ser antisépticos, esterilizables, compatibles con el tejido receptor, de fácil procesado y capaz de adoptar distintas formas.

#### *Polímeros biodegradables con aplicaciones médicas*

Los primeros polímeros degradables desarrollados y los más comúnmente utilizados son los obtenidos a partir del ácido poliglicólico (PGA) y del ácido poliláctico (PLA), los cuales han encontrado usos en la industria médica, comenzando con las suturas biodegradables, que fueron aprobadas en 1960.

El PLA es utilizado para la unión de ligamentos y la reparación de meniscos, suturas, tornillos y clavos para la fijación de fracturas y cirugía maxilofacial, liberación de fármacos y *stents* para cirugía cardiovascular. Además, se usa en placas bioasimilables para reconstrucción maxilofacial de accidentados en los que se les implanta quirúrgicamente unas placas de poliláctico para que fijen/suelden los huesos, y, al ser bioasimilable, se evita la segunda operación para extraer las placas.

### *Biocompatibilidad del PLA*

Debido a que el ácido láctico es un intermediario común en el metabolismo de los carbohidratos en nuestro organismo, el uso de este hidroxácido es generalmente visto como la situación ideal desde el punto de vista toxicológico.

Los poliésteres alfa, como el PLA, se degradan inicialmente por hidrólisis y su degradación puede ser acelerada *in vivo* por la presencia de enzimas, lo cual conlleva a la liberación de sus respectivos monómeros (ácido láctico). Estos monómeros son incorporados dentro de los procesos fisiológicos a nivel celular, donde continúa su degradación y se da inicio a la ruta metabólica. El tiempo de eliminación del Poliácido L-Láctico es de alrededor de 18-24 meses.

Una de las aplicaciones más recientes del PLA es en el campo de la Ingeniería de Tejidos, la cual se basa en generar tejidos a partir de células del mismo paciente, cuyo crecimiento es guiado *in situ* mediante andamios reabsorbibles. Este tipo de terapia ha sido estudiada para la regeneración de tejidos cutáneos. Hoy en día se encuentran en el mercado productos basados en Ingeniería de Tejidos para la reparación de tejido cutáneo. Otros tejidos como el óseo y el cartílago se encuentran todavía en fase de estudio

### *9.2. Aplicaciones en el área agrícola*

Entre las aplicaciones de los polímeros biodegradables en el área agrícola pueden mencionarse: la liberación controlada de agroquímicos, la disminución de la erosión de suelos, la fabricación de contenedores para vegetales que se plantan, la fabricación de lo que se denomina “acolchados” para los cultivos hortícolas de invierno y el recubrimiento de semillas.

### *9.3. Aplicaciones en el área de los alimentos*

Las aplicaciones de los polímeros biodegradables en el área de los alimentos son numerosas:

- Empaques biodegradables (mono y multicapa).
- Empaques con diversas propiedades (empaques activos).
- Recubrimientos en frutas (empaques comestibles).
- Procesado de alimentos (estabilizantes, gelificantes).

## **10. Películas biodegradables**

Las películas biodegradables ayudan a disminuir problemas de contaminación ambiental y aportan valor agregado a productos y desechos de la agroindustria.

tria. Algunas propiedades de los empaques biodegradables son: permeabilidad al oxígeno, al vapor de agua, al dióxido de carbono, propiedades mecánicas; transparencia, estabilidad térmica, etc.

Las propiedades de los films biodegradables dependen del tipo de material utilizado, de su formación y de su aplicación. Las fuerzas involucradas en el desarrollo de las películas son la cohesión entre las moléculas poliméricas y, en el caso de recubrimientos, la adhesión entre el recubrimiento y el sustrato. El grado de cohesión afecta las propiedades de los films, fundamentalmente su resistencia, flexibilidad y permeabilidad.

Las formulaciones de films biodegradables deben incluir al menos un componente capaz de formar una matriz cohesiva y continua. Los materiales básicos se clasifican en tres categorías:

- Polisacáridos, generalmente se utilizan celulosa o sus derivados, almidones y otros hidrocoloides.
- Proteínas, fundamentalmente de gluten, zeína, soja y suero de leche.
- Lípidos, se utilizan ceras y ácidos grasos, pero, por sus propiedades mecánicas, generalmente se combinan con proteínas o polisacáridos.

Cada tipo de material tiene sus ventajas y desventajas por lo que la tendencia actual es a combinar dos o más de ellos en una misma formulación.

Otro de los componentes que se incluye en las formulaciones de los recubrimientos y en films son los plastificantes, los cuales ayudan a mantener la integridad de éstos, ya que reducen su fragilidad, aumentando la flexibilidad y la resistencia a la rotura. Los requerimientos básicos para un plastificante en un sistema polimérico son su compatibilidad con el polímero formador de la red y su permanencia dentro de la estructura resultante, es decir, no migrar a la superficie. Al adicionarse a la estructura del polímero, se asocia fisicoquímicamente a él, reduciendo la cohesión de la estructura. Los plastificantes, al interferir con la asociación de las cadenas poliméricas, facilitan su deslizamiento, por lo que aumentan la flexibilidad de los films. La plastificación disminuye la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los films de polímeros amorfos o parcialmente cristalinos. Ejemplos de plastificantes de grado alimentario son los polivinilalcoholes: glicerol, sorbitol, manitol, sacarosa, propilenglicol y polietilenglicol, siendo el agua el plastificante más común entre los productos alimenticios (Kester y Fennema, 1986; Cuq et al., 1995).

Diversas sustancias se pueden incorporar dentro del film o recubrimiento e influir en sus propiedades mecánicas, protectoras, organolépticas o nutricionales. De particular interés resulta la incorporación de nutrientes, vitaminas y preservadores, fundamentalmente agentes antimicrobianos y antioxidantes. No obstante, debe tenerse en cuenta que los aditivos pueden llegar a afectar las

propiedades de barrera de los films. Tal influencia depende de la concentración del aditivo, de su estructura química, de su grado de interacción y de difusión en el film.

Con la misma formulación pueden obtenerse tanto films como recubrimientos, aunque su aplicación tecnológica puede ser muy diferente. Los films se obtiene por moldeo y los recubrimientos se aplican por inmersión o spray directamente sobre el alimento y permanecen adheridos a su superficie hasta su consumo; además, los films tienen espesores dos o tres veces mayores que los recubrimientos.

La utilidad de los films y recubrimientos está determinada por sus propiedades mecánicas y de barrera, las cuales dependen de la microestructura y de la composición. La interpretación de estos aspectos básicos aporta datos útiles y permiten caracterizar los films desarrollados para su aplicación industrial.

#### *10.1. Utilización de polisacáridos para la formulación de films y recubrimientos*

Los hidrocoloides son polímeros hidrofílicos de origen vegetal, animal, microbiano que contienen grupos oxhidrilo. Son macromoléculas que se disuelven o dispersan fácilmente en el agua para producir un aumento muy grande de la viscosidad y, en ciertos casos, un efecto gelificante.

El desarrollo de películas biodegradables a partir de matrices constituidas por hidrocoloides se ha ido incrementando en los últimos años.

Entre los hidrocoloides se encuentran los polisacáridos, que son biomoléculas poliméricas formadas por la unión de una gran cantidad de monosacáridos, los cuales se unen repetitivamente mediante enlaces glucosídicos. Se encuadran entre los glúcidos, y cumplen funciones diversas, sobre todo de reserva energética y estructurales. Estos compuestos llegan a tener un peso molecular muy elevado, que depende del número de residuos o unidades de monosacáridos que participen en su estructura. Los hidrocoloides que más se han utilizado para la formulación de films incluyen almidones, alginatos, pectinas, carragenanos y derivados de celulosa. Muchos de ellos tienen, además, efecto en las propiedades funcionales de los alimentos (propiedades reológicas) y capacidad de ligar agua.

En los últimos años se manifestó gran interés por el estudio de recubrimientos comestibles y películas biodegradables con aplicaciones más específicas, en respuesta a la creciente demanda de los consumidores de productos con vida útil más prolongada y de mejor calidad, además de la necesidad de reducir los desechos provenientes de los envases tradicionales.

En nuestro grupo de investigación en el CIDCA, se ha venido trabajando desde 1995 en el desarrollo de films y recubrimientos biodegradables a partir de polisacáridos. Se comenzó utilizando almidones, un recurso renovable. El almidón es una sustancia de reserva en tubérculos y en endosperma de semillas, que se encuentra en forma de gránulos. Las fuentes del almidón son variadas: maíz, trigo, papa, tapioca, arroz, etc. Los almidones constituyen, a su vez, un componente mayoritario en el consumo humano, aportando del 75 al 80% del consumo energético total. El uso de almidón es conveniente porque es un polímero abundante, de bajo costo, biodegradable y comestible. El almidón está formado por dos tipos de moléculas: la amilosa de estructura lineal, que se encuentra generalmente en un porcentaje de entre 20 y 30%, y la amilopectina de estructura ramificada, cuyo porcentaje es del 70 al 80%. Las proporciones de amilosa y amilopectina dependen de la fuente vegetal y ambos son polímeros de unidades de  $\alpha$ -D-glucosa. En contraste, el amilomaíz contiene más de 50% de amilosa, mientras que el maíz céreo contiene solamente 3% de amilosa.

Hemos desarrollado films biodegradables a partir de almidón de maíz (García et al., 1995, 1996, 1997, 1998a), almidón de maíz acetilado (López et al., 2008) y almidones no tradicionales (Romero Bastidas et al., 2005). Dentro de esta línea de investigación, se trabajó en colaboración con la Universidad de Londrina (Brasil), utilizando almidón de cará (Alves et al., 2002; Karam et al., 2005, 2006; Mali et al., 2002, 2003, 2004, 2005, 2006).

Además, hemos trabajado también con derivados de la celulosa como la metilcelulosa, que tiene la propiedad de gelificar con el aumento de temperatura (gelación térmica) y retomar la condición fluida al disminuir ésta. La razón de este comportamiento es que el tratamiento térmico produciría la perturbación de las capas de hidratación de las macromoléculas, posibilitando un incremento en las uniones hidrofóbicas interpoliméricas.

Asimismo, se ha explorado la capacidad del quitosano para la formación de películas biodegradables. El quitosano es un polielectrolito catiónico que se obtiene de la quitina. La quitina es, a su vez, un polímero de celulosa presente en las paredes celulares de hongos y exoesqueletos de artrópodos como los langostinos, y resulta un material muy interesante, ya que proviene de un residuo no aprovechable de la industria pesquera. La estructura del quitosano consiste en unidades de N-acetil D glucosamina unidas por enlaces  $\beta$ 1-4 glicosídicos, que imparten características similares a la celulosa. El quitosano es soluble en varios solventes ácidos (por ejemplo, en ácido acético), dando dispersiones viscosas y presentando propiedades antifúngicas.

Todas las películas desarrolladas sobre la base de polisacáridos incluyeron como plastificantes sorbitol o glicerol, y se obtuvieron por moldeo de las suspensiones sobre placas con posterior secado en condiciones controladas.

Una vez secas, las películas se removieron fácilmente de las placas y se mantuvieron a 20°C y 65% de humedad relativa para su caracterización. En todos los casos se obtuvieron films homogéneos, flexibles, transparentes.

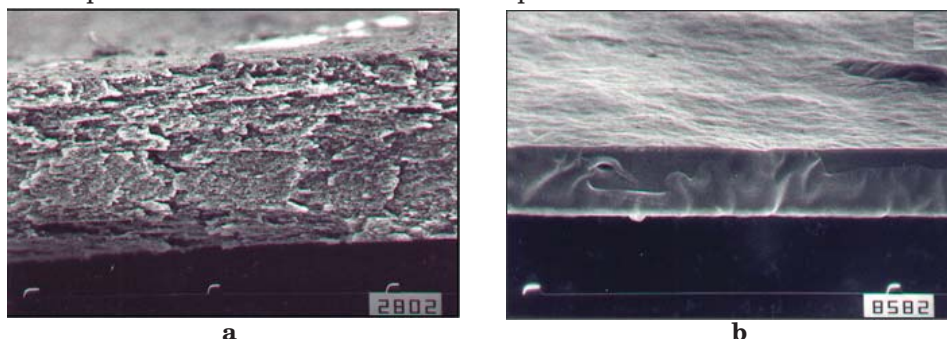
### 10.2. Caracterización de los films desarrollados

La caracterización de los films se ha realizado en todos los casos aplicando diversas técnicas (García et al., 1999 a, b; 2000 b, c; López, 2008).

Se analizó el comportamiento reológico de las suspensiones filmogénicas utilizando un reómetro a través de ensayos rotacionales y de ensayos dinámicos oscilatorios para estudiar su comportamiento viscoelástico.

Se realizaron análisis de la microestructura de las películas utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM); los mismos revelaron la importancia de incluir plastificantes en la formulación para evitar la formación de grietas y fracturas en el film (Figura 1 a, b). Se estudiaron asimismo las propiedades ópticas de las películas (opacidad, color). Se aplicaron técnicas de difracción de Rayos X para analizar el grado de cristalinidad de los films y se midió la solubilidad de las mismas en agua a distintas temperaturas.

Por otra parte, se utilizó la técnica de Calorimetría diferencial de barrido (DSC) para analizar, por ejemplo, la retrogradación del almidón y determinar la temperatura de transición vítrea de la película.



**Figura 1: Micrografías electrónicas de barrido (SEM) de film de almidón de maíz, (sección transversal) a) control sin plastificante; b) con plastificante (sorbitol) y lípido emulsionado para reducir la permeabilidad al vapor de agua. Aumento: 100 $\mu$ m entre marcas.**

Asimismo, se analizaron las propiedades mecánicas de las películas en un texturómetro realizando test de punción y tracción con mordazas; se determinaron: la fuerza máxima, la elongación en la ruptura y el módulo elástico.

A los efectos de analizar el efecto de la humedad relativa ambiente en la actividad acuosa del sistema, se determinaron las curvas de sorción de agua.

En todas las películas desarrolladas se midieron las propiedades barrera, determinando la permeabilidad al vapor de agua y la permeabilidad a los gases (oxígeno y dióxido de carbono) (Bifani et al., 2007).

La permeabilidad al vapor de agua (WVP) se ha medido en una celda especialmente diseñada que contiene un material deshidratante como la sílica gel, bajo un gradiente especificado de humedad relativa, utilizando una modificación del método ASTM E96 (Mali et al., 2002).

Para películas de almidón de maíz plastificadas con sorbitol se obtuvo un valor promedio de  $WVP=1.75 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , el cual resultó menor que las permeabilidades registradas para películas de gluten plastificado con glicerol ( $WVP=7.00 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ). Sin embargo, las permeabilidades al vapor de agua de las películas biodegradables mencionadas son mucho mayores que las permeabilidades de las películas sintéticas como el polietileno de baja densidad (LDPE) o el polietileno de alta densidad (HDPE), cuyas WVP son de  $2.31 \times 10^{-13}$  y  $9.14 \times 10^{-13} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , respectivamente.

La permeabilidad a gases ( $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$ ) se ha determinado a través de la utilización del método isostático utilizando una celda especialmente diseñada y acoplando cromatografía gaseosa para separar y cuantificar los gases que permean a través del film en función del tiempo.

Para films de almidón de maíz plastificados con sorbitol se determinó un valor de permeabilidad al dióxido de carbono de  $4.19 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  y una permeabilidad al oxígeno de  $2.48 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ . Esto significa que el film desarrollado tiene la propiedad de selectividad a gases, siendo mucho más permeable al dióxido de carbono que al oxígeno.

En general, para los distintas películas a base de almidón desarrolladas se encontraron coeficientes promedios de selectividad (permeabilidad al dióxido de carbono / permeabilidad al oxígeno) entre 8 y 17.

El desarrollo de films y recubrimientos comestibles con permeabilidad gaseosa diferencial permitirían controlar la respiración y mejorar la conservación de vegetales frescos.

Aprovechando esta propiedad de selectividad a gases, se desarrollaron también recubrimientos comestibles a base de almidón, que se aplicaron a frutos refrigerados perecederos (frutillas) para prolongar su vida útil y mejorar la calidad de los mismos, disminuyendo la velocidad de los procesos de deterioro debido a los cambios en la micro-atmósfera interna del producto. Se analizaron la condición microbiológica, la pérdida de peso, la firmeza, los cambios de color superficial por colorimetría y por concentración de pigmentos, acidez titulable y contenido de

azúcares totales y reductores durante el almacenamiento. Los frutos recubiertos presentaron ventajas frente a los controles sin recubrimiento, duplicándose su vida útil para ciertas formulaciones (García et al., 1998 b, c; 2000 a; 2001).

Las películas activas biodegradables y los recubrimientos comestibles permitirían afrontar los desafíos que implican la comercialización de alimentos. El uso de recubrimientos semipermeables sobre vegetales afecta su fisiología, ya que retardan la maduración y el metabolismo pos-cosecha, extendiendo la vida útil de los frutos. En el caso de los recubrimientos, se puede además incorporar aditivos (antimicrobianos, antioxidantes, etc.) en la superficie del alimento, para mejorar su calidad.

En lo referente a recubrimientos, también se investigó la aplicación de delgadas películas de metil celulosa para disminuir la absorción de aceite en el frito de alimentos, lográndose muy buenos resultados, con disminuciones en el contenido de aceite del 20 al 30% (García et al., 2002, 2004; Bertolini Suárez et al., 2008).

Continuando con la temática de películas, se han desarrollado más recientemente películas compuestas (García et al., 2004, 2006; Pinotti et al., 2007) en base a quitosano combinado con almidón y a quitosano combinado con metil celulosa, las cuales se diseñaron para aprovechar las ventajas de los componentes individuales; sus propiedades mecánicas y de barrera dependen de las características de los polímeros constituyentes, de su microestructura y de su compatibilidad, determinando así sus aplicaciones potenciales. En estos casos, además de las técnicas de caracterización ya mencionadas, se aplicaron técnicas de espectrometría infrarroja (IR) para analizar la compatibilidad de los componentes utilizados.

Es interesante hacer notar que en el caso de las películas compuestas formuladas con quitosano 1% y almidón 3,5% que incluían glicerol se obtuvieron valores de permeabilidad al vapor de agua ( $WVP = 3.80 \times 10^{-11} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ) de un orden de magnitud más bajo que los correspondientes a algunas películas de proteínas y de otros polisacáridos. Por otra parte, estos valores de permeabilidad son menores que los correspondientes a las películas de celofán, el cual presenta un valor de  $WVP = 8.40 \times 10^{-11} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ .

### *10.3. Consideraciones finales*

Para concluir con esta exposición, quisiera mencionar cuáles son algunos de los desafíos que implican el desarrollo de películas biodegradables:

- Mejorar las propiedades de barrera: a los gases, al vapor de agua, a los microorganismos, a solutos, etc.

- Mejorar las propiedades de cohesividad y adhesividad.
- Disminuir el efecto de la HR en las matrices hidrofílicas.
- Mejorar las propiedades mecánicas.
- Disminuir costos y problemas de polución.
- Lograr adecuación a las reglamentaciones vigentes.
- Hallar las aplicaciones adecuadas y lograr aceptación por parte del consumidor.

## 11. Referencias

- Alves, R. M.; M. V. Grossmann; C. Ferrero; N. E. Zaritzky; M. N. Martino; M. R. Sierakoski, 2002, "Chemical and functional characterization of products obtained from yam tubers", *Starch / Staerke* 54, (10), 476-481.
- Bertolini Suárez, R.; L. A. Campañone; M. A. García; N. E. Zaritzky, 2008, *Journal Food Engineering* 84, 383-393. ELSEVIER
- Bifani, V.; C. Ramírez; M. Ihla; M. Rubilara; M. A. García; N. Zaritzky, 2007, "Effects of murta (*Ugni molinae* Turcz) extract on gas and water vapor permeability of carboxymethylcellulose based edible films", *Lebensmittel Wissen U. Technol - Food Science and Technology* 40, 1473-1481.
- Cuq, B.; Gontard, N.; Guilbert, S., 1995, "Edible films and coatings as active layers", en: *Active food packaging*, Rooney, M. L. (de.), Blackie Academic & Professional, UK, pp. 111-142.
- García, M. A.; C. Ferrero; N. Bértola; M. Martino and N. Zaritzky, 2002, "Edible coatings from cellulose derivatives to reduce oil uptake in fried products", *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 3, (4), 391-397.
- García, M. A.; C. Ferrero; A. Campana; N. Bértola; M. Martino, N. Zaritzky, 2004, "Methylcellulose coatings applied to reduce oil uptake in fried products", *Food Science and Technology International* 10, (5), 339-346.
- García, M. A.; M. N. Martino; N. E. Zaritzky, 1995, "Comparison of amylose enrichment procedures for food applications", *Cereal Chemistry* 72, (6), 552-558.
- García, M. A.; M. N. Martino; N. E. Zaritzky, 1996, "Effect of starch-based coatings on shelf life of minimally processed vegetables", *Scanning* 18, (3), 238-239.
- García, M. A.; M. N. Martino; N. E. Zaritzky, 1997, "Effect of glycerol on microstructure of starch-based coatings", *Scanning* 19, (3), 230-232.
- García, M. A.; M. N. Martino and N. E. Zaritzky, 1998 a, "Characterization of starch-based films and coatings by water vapor and gas permeabilities", *Scanning* 20, (3), 256-257.
- García, M. A.; M. N. Martino; N. E. Zaritzky, 1998 b, "Plasticized starch-based coatings to improve strawberry (*fragaria* × *ananassa*) quality and stability", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46, (9), 3758-3767.

- García, M. A.; M. N. Martino; N. E. Zaritzky, 1998 c, "Starch-based coatings: Effect on refrigerated strawberry (*fragaria ananassa*) quality", *Journal of the Science of Food and Agriculture* 76, (3), 411-420.
- García, M. A.; Martino M.; Zaritzky, N., 1999a, "Effect of lipid and plasticizer addition on microstructure of starch based films", *Scanning, The Journal of Scanning Microscopies*, 21, 2, 154.
- García, M. A.; M. N. Martino and N. E. Zaritzky, 1999 b, "Edible starch films and coatings characterization: Scanning electron microscopy, water vapor, and gas permeabilities", *Scanning* 21, (5), 348-353.
- García, M. A.; M. N. Martino; N. E. Zaritzky, 2000 a, "Application of composite coatings to prolong storage life of refrigerated strawberries", *Scanning* 22, (2), 85-86.
- García, M. A.; M. N. Martino; N. E. Zaritzky, 2000 b, "Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings", *Journal of Food Science* 65, (6), 941-947.
- García, M. A.; M. N. Martino; N. E. Zaritzky, 2000c, "Microstructural characterization of plasticized starch-based films", *Starch / Staerke* 52, (4), 118-124.
- García, M. A.; M. N. Martino; N. E. Zaritzky, 2001, "Composite starch-based coatings applied to strawberries (*fragaria ananassa*)", *Die Nahrung* 45, (4), 267-272.
- García, M. A.; A. Pinotti; M. N. Martino; N. E. Zaritzky, 2004, "Characterization of composite hydrocolloid films", *Carbohydrate Polymers* 56, (3), 339-345.
- García, M. A.; A. Pinotti; N. E. Zaritzky, 2006, "Physicochemical, water vapor barrier and mechanical properties of corn starch and chitosan composite films", *Starch / Staerke* 58, (9), 453-463.
- Karam, L. B.; C. Ferrero; M. N. Martino; N. E. Zaritzky and M. V. E. Grossmann, 2006, "Thermal, microstructural and textural characterisation of gelatinised corn, cassava and yam starch blends", *International Journal of Food Science and Technology* 41, (7), 805-812.
- Karam, L. B.; M. V. E. Grossmann; R. S. S. F. Silva; C. Ferrero; N. E. Zaritzky, 2005, "Gel textural characteristics of corn, cassava and yam starch blends: A mixture surface response methodology approach", *Starch / Staerke* 57, (2), 62-70.
- Kester, J.; Fennema, O. R., 1986, "Edible films and coatings: a review", *Food Technology*, 12, 47-59.
- López, O. V.; García, M. A.; Zaritzky, N., 2008, "Film forming capacity of chemically modified corn starches", *Carbohydrate Polymers*, 73, 573-581.
- Mali, S.; C. Ferrero; V. Redigonda; A. P. Beleia; M. V. E. Grossmann and N. E. Zaritzky, 2003, "Influence of pH and hydrocolloids addition on yam (*discorea alata*) starch pastes stability", *Food Science and Technology* 36, (5): 475-481.
- Mali, S.; M. V. E. Grossmann; M. A. García; M. N. Martino and N. E. Zaritzky, 2002, "Microstructural characterization of yam starch films", *Carbohydrate Polymers* 50, (4), 379-386.
- Mali, S.; M. V. E. Grossmann; M. A. García; M. N. Martino; N. E. Zaritzky, 2004, "Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films", *Carbohydrate Polymers* 56, (2): 129-135.

- Mali, S.; M. V. E. Grossmann; M. A. García; M. N. Martino and N. E. Zaritzky, 2005, "Mechanical and thermal properties of yam starch films", *Food Hydrocolloids* 19, (1): 157-164.
- Mali, S.; M. V. E. Grossmann; M. A. García; M. N. Martino and N. E. Zaritzky, 2006, "Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources", *Journal of Food Engineering* 75, (4): 453-460.
- Pinotti, A.; M. A. García; M. N. Martino; N. E. Zaritzky, 2007, "Study on microstructure and physical properties of composite films based on chitosan and methylcellulose", *Food Hydrocolloids* 21 (1), 66-72.
- Romero-Bastida, C. A.; L. A. Bello-Pérez; M. A. García; M. N. Martino; J. Solorza-Feria and N. E. Zaritzky, 2005, "Physicochemical and microstructural characterization of films prepared by thermal and cold gelatinization from non-conventional sources of starches" *Carbohydrate Polymers* 60, (2), 235-244.