

UNED

Facultad
de Ciencias

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA
MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA**

**TRABAJO DE FIN DE MÁSTER
MÓDULO DE QUÍMICA INORGÁNICA E INGENIERÍA QUÍMICA**

**Polímeros biodegradables. Importancia y
potenciales aplicaciones**

Autor/a: Aitziber Labeaga Viteri

Tutor/a: Juan de Dios Casquero Ruiz

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA E INGENIERÍA QUÍMICA

Febrero 2018

Índice de acrónimos

FDA: Food and Drug Administration (Administración general de alimentos y fármacos)

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier)

IPN: Interpenetrating polymer network (redes poliméricas interpenetradas)

LDPE: Low density polyethylene (polietileno de baja densidad)

PA: Poliamidas

PA-11: Poliamida 11

PCL: Policaprolactona

PCPP-SA: Poli[(carboxifenoxi)propano-ácido sebácico]

PDLA: Isómero D del ácido poliláctico

PDLLA: Mezcla meso de los isómeros D y L del ácido poliláctico

PE: Polietileno

PEO: Óxido de polietileno

PET: Polietilenterftalato

PGA: Ácido poliglicólico

PHA: Polihidroxicanoatos

PHB: Ácido polihidroxibutírico

PHBV: hidroxibutirato-co-hidroxivalerato

PLA: Ácido poliláctico

PLGA: Copolímero de ácido poliláctico y ácido poliglicólico

PLLA: Isómero L del ácido poliláctico

PMMA: Polimetilmetacrilato

PP: Polipropileno

PS: Poliestireno

PU: Poliuretano

PVA: Polivinilalcohol

PVC: Cloruro de polivinilo

ROP: Polimerización por apertura de anillo

Tf/Tm: Temperatura de fusión

Tg: Temperatura de transición vítrea

UV: Ultravioleta

Índice

1. Introducción y trayectoria histórica de los polímeros	4
1.1. Clasificación de los polímeros	6
1.2. Polímeros biodegradables. Ventajas y desventajas sobre los polímeros convencionales	7
2. Vías de degradación de polímeros	9
2.1 Degradación térmica.....	9
2.2 Degradación oxidativa	12
2.3 Degradación hidrolítica	13
2.4 Fotodegradación	13
2.5 Biodegradación y degradación enzimática	14
3. Polímeros biodegradables	19
3.1 Polímeros naturales.....	19
3.2 Polímeros sintéticos.....	26
3.3 Polímeros naturales obtenidos por procesos biotecnológicos	32
4. Aplicaciones de polímeros biodegradables	36
4.1 Aplicaciones en medicina:	36
4.2 Polímeros empleados en la fabricación de envases alimentarios.....	39
4.3 Polímeros empleados en la industria alimentaria	42
5. Conclusiones.....	45
6. Bibliografía.....	46

1. Introducción y trayectoria histórica de los polímeros

Conforme la sociedad ha progresado en el ámbito tecnológico, se ha puesto de manifiesto la necesidad de desarrollar y optimizar nuevos materiales que sean capaces de satisfacer nuestras necesidades. Los polímeros o los materiales basados en polímeros han sido unos de los más investigados ya que sus propiedades físicas y químicas los hacen adecuados para muy diferentes usos.

Los polímeros han sido empleados desde la antigüedad, aunque no se denominasen como tal; por ejemplo, los egipcios ya usaban resinas naturales desde antes del año 2000 a.c. para embalsamar a sus muertos.

También el caucho, polímero del isopreno obtenido con el látex del árbol *Hevea brasiliensis*, era empleado por los indígenas americanos, como los aztecas o los mayas, para fabricar pelotas o zapatos.

Posteriormente, durante el siglo XIX, este polímero dio lugar una auténtica revolución cuando se descubrió su vulcanización por accidente gracias a Charles Goodyear, quien al dejarlo caer sobre una estufa caliente observó que el caucho natural se convertía en un material muy resistente y elástico, un elastómero termoestable.

Prosiguiendo con la trayectoria histórica de los polímeros en la sociedad, unos años más tarde se creó el celuloide. Este polímero procede de la celulosa y fue sintetizado por John Wesley Hyatt, en 1869, como un sustituto del marfil para hacer bolas de billar y teclas de piano. Este material aún se utiliza para fabricar películas fotográficas y de filmación. Otro plástico también derivado de la celulosa, el celofán, fue creado en 1912, y también se sigue utilizando de forma habitual actualmente.¹

La baquelita fue el primer polímero completamente sintético y recibe este nombre debido a su inventor, el químico Leo Baekeland, que lo sintetizó por primera vez en 1909. Es una resina de fenol formaldehído que se obtiene cuando se combinan fenol y formaldehído en presencia de un catalizador.

El avance en la síntesis de plásticos derivados del petróleo fue mucho mayor y desplazó rápidamente a la investigación en plásticos obtenidos a partir de polímeros naturales. Los plásticos derivados del petróleo son más económicos y adecuados para una producción masiva, además de que, por lo general, poseen mejores propiedades mecánicas. Es así que en la primera mitad del siglo surgieron muchos de los plásticos que empleamos hoy en día. Por ejemplo, en la última mitad de los años 30 se desarrollaron el policloruro de vinilo (PVC ,1936), el poliuretano (PU, 1937) y el

poliéster insaturado (PET, 1942). Este último ha sido desde ese momento la principal materia prima para elaborar botellas de plástico. ²

Sin embargo, el coste derivado de la producción masiva de plásticos obtenidos a partir del petróleo no tardó demasiado en hacerse evidente. Durante la segunda mitad del siglo XX, en plena crisis del petróleo de los años 70, fue cuando se retomó la investigación en el desarrollo de bioplásticos.

Se denomina bioplástico al material que se obtiene a partir de fuentes renovables, que suelen ser vegetales como por ejemplo maíz, aceite de soja o fécula de patata, aunque también existen otros de origen bacteriano. Estos materiales incluyen al ácido poliláctico (PLA); poli-3-hidroxitirato (PHB), la poliamida 11 (PA-11) o el polietileno (PE) obtenido a partir de la caña de azúcar. Por lo tanto, el término bioplástico se relaciona exclusivamente con el origen del material y, como veremos más adelante, no es sinónimo de biodegradable, aunque en muchas ocasiones se confundan ambos conceptos.

En 1976 la compañía británica Imperial Chemical Industries creó el primer producto que se comercializaría como bioplástico, el polihidroxitirato (PHB) sintetizado a partir de bacterias, y, en 1983, Biopol fue presentado como el primer plástico totalmente biodegradable, sin embargo, no tuvo demasiada repercusión en el mercado debido a que su precio todavía era muy elevado en comparación con los plásticos derivados del petróleo. ³

A partir de la década de los noventa, la cuestión ambiental comienza a ganar importancia a nivel social y gubernamental; en consecuencia, el interés por los bioplásticos creció de nuevo. Hoy en día, el mercado de los bioplásticos es una realidad y es posible encontrar productos elaborados a partir de estas materias primas.

La capacidad mundial de producción de bioplásticos se ha incrementado muy rápidamente. En 2014 se produjeron 1,7 millones de toneladas de estos polímeros y se estima que en 2019 se alcance una cifra de alrededor de 8 millones de toneladas. Este crecimiento en la producción de los bioplásticos se debe a sus cada vez más numerosas aplicaciones, que van desde el envasado hasta la fabricación de juguetes, alfombras y componentes electrónicos. Los bioplásticos se convierten en una alternativa sostenible e irá aumentando su presencia en diversos sectores industriales.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que el consumo mundial de plásticos en 2015 ya estaba estimado en alrededor de 322 millones de toneladas⁴, siendo la mayoría materiales sintetizados a partir del petróleo. De hecho, este es el mayor campo de uso

de este combustible, que por otra parte se trata de una fuente de energía de origen fósil y de carácter no renovable.

Los polímeros más empleados actualmente en el mundo son el polietileno (PE), polietilentereftalato (PET), cloruro de polivinilo (PVC), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y poliamida (PA), debido a sus buenas propiedades mecánicas y a su bajo coste de producción.

1.1. Clasificación de los polímeros

Un polímero puede definirse como una macromolécula que se forma por la unión de moléculas más pequeñas, llamadas monómeros, a través de enlaces covalentes. Conviene aclarar, ya que a menudo se emplean de forma indistinta, la diferencia entre un polímero y un plástico. Un plástico es un polímero que se deforma tras aplicársele un esfuerzo mecánico y no recobra posteriormente su forma original. De acuerdo con esto, se puede afirmar que todos los plásticos son polímeros; pero no todos los polímeros son plásticos.

Debido a la gran diversidad de polímeros existentes pueden clasificarse de muchas maneras: según su origen, en función de su estructura interna o de la clase de monómeros que los conforman, en función de sus propiedades mecánicas o químicas, o por sus propiedades térmicas, etc

Por ejemplo, atendiendo a su estructura podemos distinguir entre polímeros amorfos y semicristalinos. Los polímeros amorfos son polímeros que no poseen orden en su estructura; mientras que los polímeros semicristalinos son aquellos que poseen regiones con un ordenamiento periódico. Todos los polímeros que cristalizan tienen una parte amorfa y una parte cristalina en su estructura, por lo que no se puede hablar de polímeros cristalinos sino semicristalinos. La temperatura de transición vítrea (T_g) es aquella temperatura a la que las cadenas que conforman la parte amorfa de los polímeros adquieren movilidad. La temperatura de fusión (T_f o T_m) de un polímero es aquella en la que la parte cristalina de un polímero pasa de estado sólido a un líquido con mayor o menor viscosidad.

Una segunda clasificación puede hacerse en función de su estructura química, englobándose en homopolímeros y copolímeros. Los homopolímeros son aquellos que están formados por una sola clase de monómero, mientras que los copolímeros son los materiales que en su estructura están presentes distintos tipos de monómeros.

Se puede hacer una tercera clasificación de los polímeros atendiendo a su comportamiento frente al calor; así, se distingue entre:

- **Polímeros termoplásticos:** es el grupo de polímeros que tras aplicárseles calor y fundirse o ablandarse, son capaces de volver a recuperar sus propiedades originales, es decir, no sufren un cambio químico.

Por lo general estos polímeros presentan una estructura lineal por lo que no son muy rígidos. También son menos resistentes y su temperatura de fusión y su dureza son bajas. No son buenos conductores ni térmicos ni eléctricos y suelen ser solubles en disolventes orgánicos. Ejemplos de este tipo de polímeros son el polietileno, polipropileno, PVC o las poliamidas.

- **Polímeros termoestables:** son polímeros que presentan una estructura entrecruzada, formando una red a base de uniones covalentes. Este tipo de polímero sólo se moldea cuando se conforma, ya que tras este primer enfriamiento no puede volver a alterarse su estructura mediante la aplicación de calor o presión. Sus características generales son: su alta estabilidad térmica, rigidez y dureza. Además, suelen ser insolubles y aislantes tanto térmicos como eléctricos.

1.2. Polímeros biodegradables. Ventajas y desventajas sobre los polímeros convencionales

A lo largo de la introducción se ha definido qué es un bioplástico. Dado el tema central de este trabajo, también se hace indispensable diferenciar el término bioplástico del de polímero biodegradable.

Un polímero biodegradable es aquel que puede ser degradado completamente por el medio ambiente, reduciendo así el impacto ambiental que estos materiales producen. Por lo tanto, de acuerdo con esta definición, cuando un envase plástico biodegradable es desechado al final de su vida útil, comienza a transformar su estructura molecular, y por lo tanto sus propiedades físicas y químicas, debido a la influencia de agentes ambientales. Así, el polímero es transformado en sustancias simples o en componentes menores como agua, dióxido de carbono y biomasa que finalmente se asimilan al medio ambiente.

Atendiendo a su origen, se pueden clasificar los polímeros biodegradables en:

- **Polímeros de origen natural:** se extraen de animales marinos, vegetales e incluso bacterias. Ejemplos de este tipo de polímeros son el almidón, celulosa, polisacáridos, proteínas, polihidroxialcanoatos.
- **Polímeros naturales modificados:** como el acetato de celulosa

- **Polímeros sintéticos:** los más importantes son el ácido poliláctico y la policaprolactona, tanto por su facilidad de obtención y procesabilidad, como por su versatilidad y obtención relativamente económica.
- **Combinaciones de los anteriores:** son aquellos materiales que están formados por un polímero natural y un polímero sintético. Por ejemplo, una mezcla de almidón y poliestireno. Estos materiales son muy interesantes ya que sus costes de producción son menores, se pueden obtener propiedades mecánicas muy notables y además controlar la velocidad de degradación del polímero.

Estos materiales presentan una serie de claras ventajas respecto a los plásticos tradicionales. La primera de ellas es que se evita la dependencia del petróleo como materia prima para su producción.

La segunda ventaja que presentan es que son susceptibles de degradarse completamente en un lapso de tiempo relativamente corto (en comparación con los plásticos típicos), y los subproductos obtenidos de su degradación son por lo general agua, dióxido de carbono y biomasa.

Por último, estos biomateriales han abierto una puerta a la investigación médica, ya que muchos de los avances realizados en medicina han sido gracias al descubrimiento de algunos polímeros biodegradables, que son compatibles con el organismo humano y que, tras cumplir su función, desaparecen sin necesidad de intervenciones quirúrgicas.

Sin embargo, los polímeros biodegradables también presentan desventajas frente a los polímeros tradicionales.

La mayor desventaja es que, en general, el coste de producción de un polímero biodegradable es considerablemente superior al coste de producción de un plástico derivado del petróleo.

Además, en muchos casos, las propiedades mecánicas de los polímeros biodegradables son inferiores a las de los plásticos típicos, presentando menor resistencia física.

2. Vías de degradación de polímeros

La degradación de un polímero es el proceso por el que se produce un cambio en su estructura química, observándose un cambio apreciable en sus propiedades. Estos procesos pueden ser físicos, químicos o darse ambos tipos de forma simultánea.

Para estudiarlos, hay que tener en cuenta que, para que las propiedades mecánicas de un polímero sean óptimas, generalmente se les suele añadir diferentes aditivos como pueden ser antioxidantes, plastificantes, estabilizantes, agentes espumantes, pigmentos...entre otros compuestos. Todas estas sustancias pueden afectar a la velocidad de degradación del polímero, aunque también hay otros factores que influyen en la velocidad de degradación como:⁵

- El tipo de polímero: si tiene enlaces hidrolizables, su temperatura de fusión, su temperatura de transición vítrea o su microestructura (si es amorfo o cristalino).

El medio en el que se encuentra el material: temperatura, pH, humedad, cantidad de luz...

- Los microorganismos que se encuentran en el ambiente: cantidad, tipo, actividad, fuente de alimento...

A continuación, se describen con mayor detalle las distintas vías de degradación y su mecanismo de reacción:

2.1 Degradación térmica

Es un proceso en el que, al aplicar elevadas temperaturas a un polímero, este sufre cambios químicos en su estructura.

Normalmente esta degradación se produce conjuntamente con la degradación oxidativa si el material se encuentra en presencia de oxígeno.

La degradación térmica se basa por lo tanto en la ruptura de los enlaces covalentes o de los grupos funcionales del polímero como consecuencia de un aumento de la temperatura. Que se rompan unos enlaces u otros dependerá de la reactividad de los radicales presentes en el polímero.

La termodegradación ocasiona cambios en la temperatura de transición vítrea (T_g), peso molecular e índice de fluidez del polímero; así, cuando un polímero se degrada por ruptura de la cadena principal, su peso molecular y viscosidad se reducen y el índice de fluidez aumenta.

Se considera que existen dos mecanismos de degradación de cadenas poliméricas que están directamente relacionados con la temperatura. El primer mecanismo de degradación es el de la eliminación de los grupos laterales formando grupos de bajo peso molecular que se volatilizan a la temperatura de degradación. El segundo mecanismo consiste en la despolimerización con la consecuente reducción del peso molecular. Este mecanismo predomina a altas temperaturas.

Como ejemplo, a continuación, se muestra un esquema de las reacciones que tienen lugar durante la degradación térmica del polivinilalcohol (PVA)⁶.

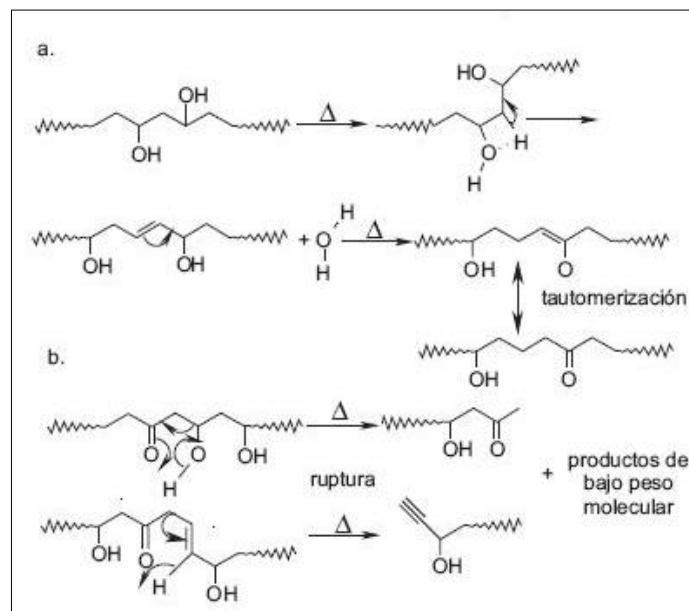


Figura 1: Degradación térmica PVA

En la primera reacción se eliminan los grupos hidroxilo del polivinilalcohol (figura 1, a) En la segunda reacción se muestra cómo se produce la ruptura de la cadena del polímero y cómo se forman los subproductos de menor peso molecular que el polímero original (figura 1, b).

Las reacciones de termodescomposición o degradación térmica se pueden producir en ausencia de oxígeno (pirólisis) o en presencia de éste (termo-oxidación).

En general, la tendencia de los polímeros a experimentar reacciones de tipo pirolítico tiene relación con las energías de enlace asociadas a su composición química y es necesario alcanzar temperaturas relativamente elevadas, por lo que no suelen tener lugar cuando se procesa un polímero, ya que las temperaturas alcanzadas no son tan altas.

Sin embargo, hay algunos polímeros muy sensibles a los efectos de la temperatura, como el policloruro de vinilo (PVC) que puede experimentar termodescomposición a temperaturas inferiores a 200°C. Por esta razón, durante su procesado, se le añaden sustancias plastificantes para que pueda ser transformado a temperaturas dentro del intervalo 100–200°C.

Estos procesos de descomposición son característicos de los polímeros obtenidos mediante un proceso de polimerización por adición y pueden ocurrir al azar, o en cadena (iniciándose en un extremo de ésta).

En la fragmentación al azar (figura 2) se obtiene una mezcla de fragmentos poliméricos de tamaños muy diferentes como, por ejemplo, en la degradación del poliestireno (PS)⁵. Estos fragmentos siguen siendo mucho mayores que los monómeros que conforman el polímero.

A continuación, se esquematizan las reacciones de ruptura del polímero por acción del calor:

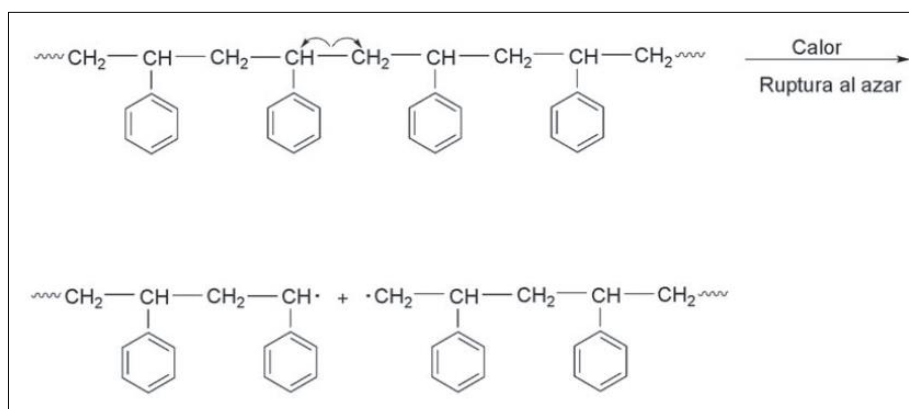


Figura 2: Termodescomposición del poliestireno

Por el contrario, en la descomposición en cadena (figura 3) la ruptura radical de enlaces tiene lugar en un extremo de la cadena del polímero y se produce la liberación sucesiva de unidades de monómero; este es el caso del polimetacrilato de metilo (PMMA).⁷

Estos dos tipos de reacciones pueden ocurrir separadamente o en combinación, y pueden ser iniciadas térmicamente, aunque también pueden producirse en las fotodegradaciones y en las degradaciones oxidativas, procesos que se explicarán a continuación.

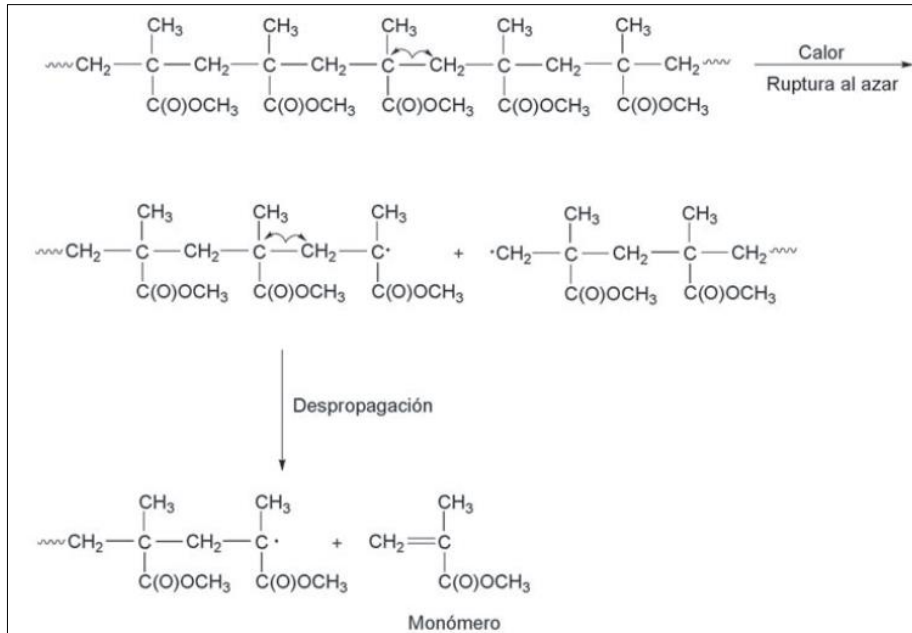


Figura 3: Descomposición polimérica en cadena del PMMA

2.2 Degradación oxidativa

Este tipo de degradación puede darse simultáneamente con otros mecanismos de degradación, generalmente tiene lugar junto con la degradación térmica. El proceso consiste en un ataque del oxígeno activo sobre el polímero, originando radicales libres en el polímero que dan lugar a reacciones de degradación secundarias.

Este tipo de degradación ha sido muy estudiada en poliolefinas y poliésteres. A continuación se presenta un posible mecanismo de degradación termooxidativa que tiene lugar durante el procesamiento de poliéster.⁸

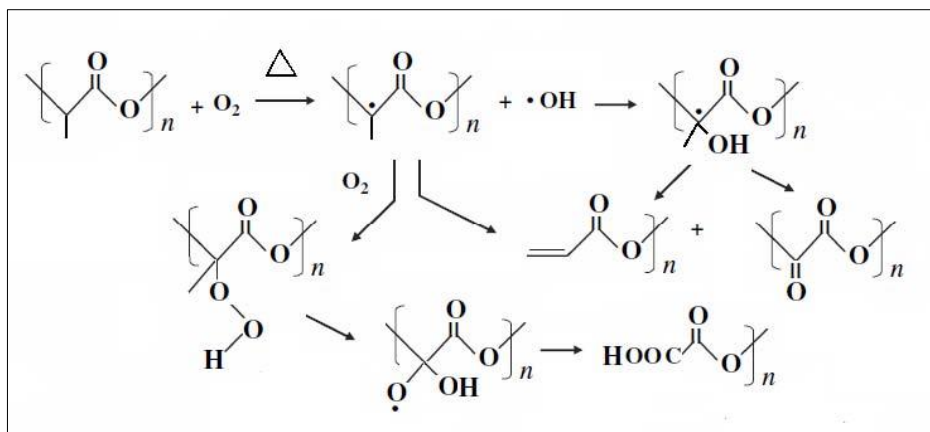


Figura 4: Degradación termooxidativa del poliéster

2.3 Degradación hidrolítica

Este tipo de degradación, al igual que en el caso anterior, también suele darse junto con otros procesos degradativos, como por ejemplo la biodegradación.

Cuando se pone en contacto un polímero hidrofílico con agua, esta penetra en la matriz polimérica y provoca hinchamiento, ruptura de puentes de hidrógeno intermoleculares, hidratación de las moléculas y finalmente la hidrólisis de los enlaces inestables. La ruptura por hidrólisis de los grupos funcionales puede ocurrir tanto en los grupos de la cadena principal como en los sustituyentes laterales.

Como ya se ha comentado, esta degradación tiene lugar en polímeros que poseen grupos funcionales hidrofílicos como los hidroxilo, ésteres, amida y carbonatos. Son especialmente sensibles a la degradación hidrolítica aquellos polímeros que se obtienen por reacciones de condensación como los poliésteres, poliamidas, policarbonatos y algunos poliuretanos.

Cuando la hidrólisis tiene lugar en grupos que se encuentran en la cadena principal del polímero, este se reduce a oligómeros; en cambio, si la hidrólisis tiene lugar en cadenas laterales, se ven afectadas otras propiedades como la solubilidad. Sin embargo, el cambio más evidente que se produce en un polímero tras una hidrólisis es su resistencia mecánica.

Otro factor importante en la degradación hidrolítica es la estructura interna del polímero, es decir su grado de cristalinidad. Si el polímero es amorfo, es decir, las cadenas se disponen de manera aleatoria en el espacio, el agua es capaz de penetrar en la matriz con mayor facilidad que si posee una estructura con un gran porcentaje de cristalinidad.

Una forma de acelerar la degradación hidrolítica es la adición de distintas sustancias (ácidas, básicas, plastificantes...) que incrementan la velocidad de hidrólisis del polímero.

2.4 Fotodegradación

La fotodegradación se refiere al proceso de cambios físicos y químicos que sufre un polímero tras ser irradiado con luz en diversos intervalos del espectro electromagnético, como, por ejemplo: el ultravioleta (entre 280 y 400nm), visible (entre 400 y 700nm), rayos X, rayos β o rayos γ . El efecto de la radiación es mayor cuanto menor es su longitud de onda ya que el poder energético que posee la radiación es mayor.

En general, la mayor parte de la radiación solar es absorbida por la atmósfera, sin embargo, la que está en el intervalo entre 280 y 400 nm (UV) llega a la superficie terrestre. Este intervalo de radiación implica una energía de entre 72 y 100 kcal/mol, por lo que es suficiente para romper algunos tipos de enlaces covalentes y degradar algunos polímeros. Por ejemplo, el polietileno, PVC, poliestireno, los poliésteres y el propileno se degradan cuando se someten a longitudes de onda de 300, 310, 319, 325 y 370 nm, respectivamente. Por esta razón, la mayoría de estos polímeros se fabrican con una gran cantidad de aditivos para evitar la descomposición por fotodegradación, por ejemplo, el negro de humo es uno de los rellenos fotoestabilizantes más empleados.⁵

Si, por el contrario, lo que se pretende es fabricar un polímero que sea degradable por la radiación para facilitar su eliminación al final de su vida útil, este puede obtenerse introduciendo en su estructura grupos funcionales sensibles a la radiación ultravioleta (grupos carbonilo, peróxido o insaturaciones), o bien introduciendo aditivos y catalizadores fotosensibles que aceleren el mencionado proceso de degradación. Estos aditivos que absorben la radiación solar se denominan cromóforos y pueden incorporarse durante la síntesis del polímero o bien estar presentes en el polímero de manera intrínseca.

2.5 Biodegradación y degradación enzimática

Como ya se ha mencionado anteriormente, una de las vías más prometedoras para la eliminación de plásticos es la biodegradación. Mediante mecanismos que pueden darse en presencia de oxígeno (aerobios) o no (anaerobios), algunos microorganismos como bacterias, hongos, levaduras etc. son capaces de romper los enlaces de algunos polímeros, acelerando así su transformación en sustancias más sencillas como dióxido de carbono, agua y biomasa.

La biodegradación de un material puede ser parcial (donde se altera la estructura química y se pierden algunas propiedades físicas del material), o total, donde se produce una mineralización completa del material con la producción de moléculas más simples como agua, sales minerales, CO₂ (en condiciones aerobias) o metano (en condiciones anaerobias).

La biodegradación es el resultado de una serie de reacciones que causan una alteración en la estructura física y química de la cadena polimérica y que son llevadas a cabo por el ataque de microorganismos (bacterias, hongos o algas). Dichos microorganismos producen una gran variedad de enzimas que son capaces de

reaccionar con polímeros sintéticos y naturales. El ataque enzimático del material es un proceso químico inducido por la necesidad de encontrar alimento por parte de los microorganismos (la cadena principal de los polímeros es una fuente de carbono).

Las enzimas son moléculas de naturaleza proteica con estructura globular, de vital importancia en todas las reacciones bioquímicas. Todos los seres vivos necesitan enzimas específicas para llevar a cabo reacciones biológicas específicas, por ejemplo, en los animales herbívoros es necesaria la presencia de celulasa en su organismo para que sean capaces de asimilar la celulosa presente en los vegetales.

Cada enzima tiene un sustrato específico, que se determina por su sitio activo. La disposición de los aminoácidos en el sitio activo es tal que resulta ser específica para el reconocimiento de un solo tipo de sustrato.

Al explicar las etapas de una reacción química simple (que implica sólo un sustrato), la molécula del sustrato se une al sitio activo de una enzima en particular, formando un complejo enzima-sustrato. En la siguiente imagen se representa un mecanismo de degradación enzimática de un poliéster:

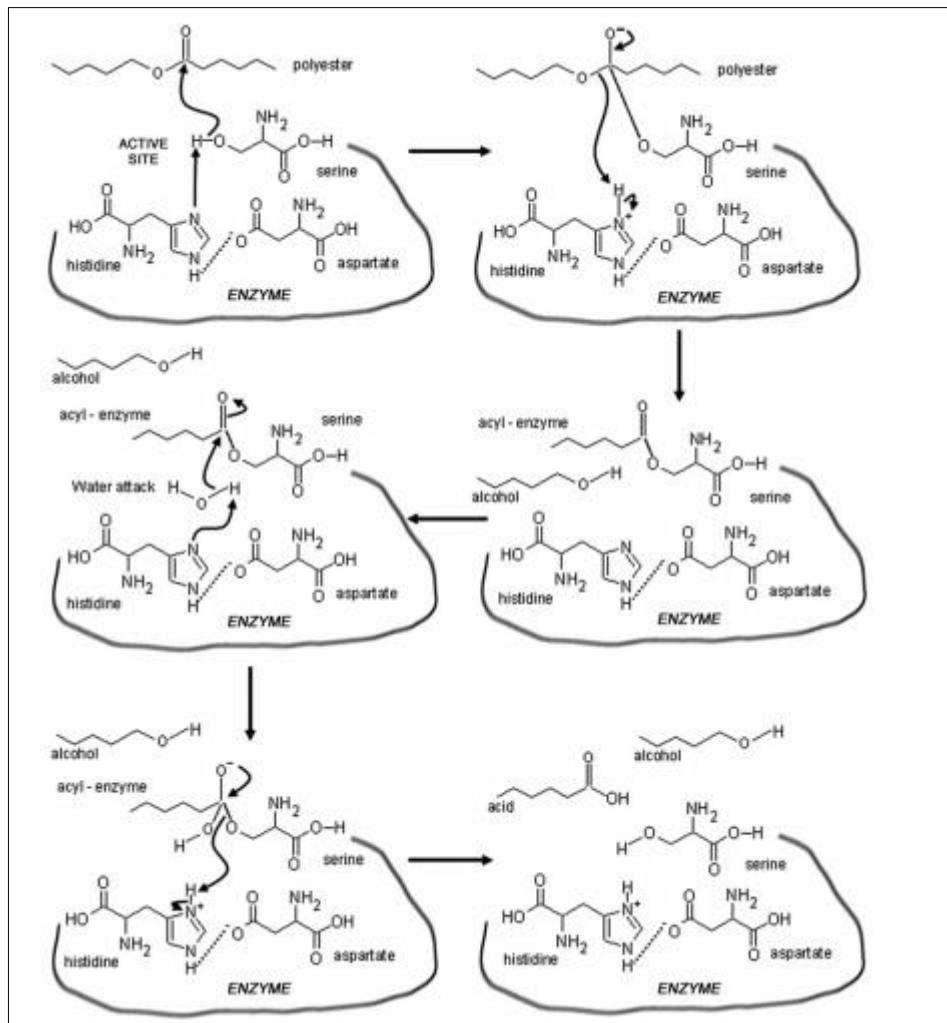


Figura 5: Degradación enzimática de un poliéster

El proceso que tiene lugar es el siguiente: la enzima (E) se une con el sustrato (S), formando un complejo enzima-sustrato (ES). Después de la formación del complejo ES, se lleva a cabo la interacción del sustrato de la enzima, lo que da lugar a un producto de la enzima (EP) complejo. En el último paso, el producto (P) sale del sitio activo de la enzima (E). La enzima puede ser liberada, luego se recicla y se combina con otro sustrato para formar un producto.

Esta biodegradación a menudo tiene lugar en medios acuosos, ya que es necesaria la presencia de agua para la vida de estos organismos; por tanto, además de degradarse el polímero por la acción de las enzimas segregadas por los microorganismos, a menudo también es degradado por un mecanismo de hidrólisis.

Los polímeros que son susceptibles de ser biodegradados pueden ser naturales o sintéticos, aunque en el caso de estos últimos esto se debe a aditivos que se les añaden.

También la morfología del polímero es un factor importante que influye en la biodegradación, ya que los grupos funcionales hidrolizables han de ser accesibles para las bacterias u hongos que colonizan el polímero. Los polímeros de alto peso molecular y estereoregulares son menos propensos a la biodegradación.⁹ En el caso de los polímeros entrecruzados, el grado de reticulación del polímero también influye, a mayor entrecruzamiento menor degradabilidad, ya que la enzima tiene menor acceso a los enlaces de las cadenas del polímero.

Ya se ha comentado que los polímeros naturales son más susceptibles a la biodegradación que los sintéticos, así, uno de los mecanismos de biodegradación más estudiados ha sido el del almidón. En la biodegradación del almidón, las amilasas atacan los enlaces $\alpha 1 \rightarrow 4$ de la amilopectina y las glucosidasas atacan a los enlaces $\alpha 1 \rightarrow 6$ (figura 6).¹⁰ También se ha estudiado el tipo de enzimas que degradan otros polímeros naturales como la celulosa, la cual es atacada por las peroxidasas que secretan algunos hongos, y por endo y exoenzimas producidas por bacterias, y la quitina, que es degradada por la quitinasa.

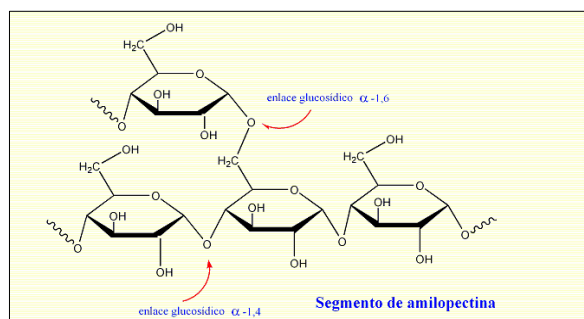


Figura 6: Estructura de la amilopectina

De los polímeros sintéticos, el polímero biodegradable más importante es el ácido poliláctico (PLA), que se obtiene a partir del almidón. La biodegradación del PLA tiene lugar a través de la hidrólisis de los enlaces éster que posee el polímero y posteriormente por degradación enzimática. Actualmente la comunidad científica investiga el potencial de diferentes microorganismos para su eliminación, especialmente con familias de pseudomonas y con medios de compostaje, obteniéndose resultados de hasta un 27% de degradación del polímero en tan solo 15 días.¹¹

El ciclo de síntesis y posterior degradación del PLA puede esquematizarse de la siguiente manera:¹²

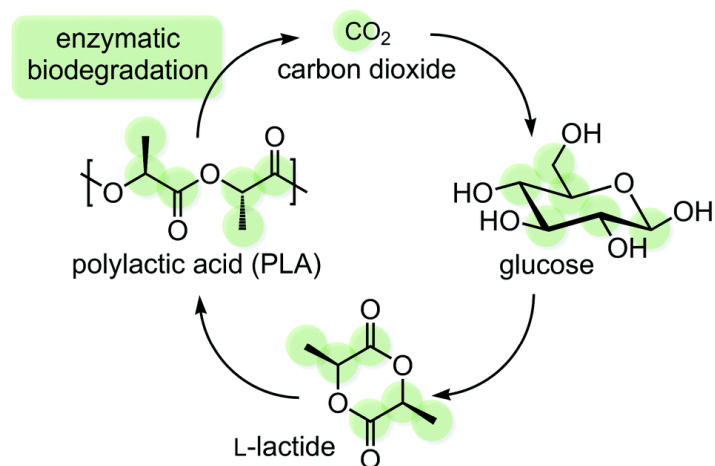


Figura 7: Ciclo de degradación del PLA

Otro de los ejemplos más recientes de aplicación de degradación enzimática puede observarse en algunas clases de redes interpenetradas (IPN). Las IPN son la combinación de dos polímeros, en forma de red, de los cuales al menos uno de ellos es sintetizado y/o entrecruzado en presencia del otro sin ningún tipo de enlace covalente entre ellos.

Son redes formadas por la combinación de dos polímeros que en principio son incompatibles pero, bajo unas determinadas condiciones, un polímero lineal se queda atrapado en la red de otro polímero; por ejemplo, la combinación de poliuretano y poliacrilamida con un pequeño porcentaje de celulosa para facilitar la acción enzimática.

La degradación de este polímero es tanto por hidrólisis, en los enlaces uretano y urea de la cadena principal, como por enzimas como la papaína y la ureasa, que pueden catalizar esta reacción de hidrólisis acelerando la degradación de la red polimérica. La magnitud de esta degradación puede ser medida mediante FTIR midiendo la intensidad de la banda del grupo carbonilo del PU, y comparándola con la intensidad de la banda de un material que no se haya sometido a la degradación enzimática. Se han realizado estudios en los que se han obtenido resultados de un 8% de degradación del polímero empleando papaína y hasta de un 20% empleando como enzima catalizadora la ureasa, en ambos casos durante 15 días.¹³

3. Polímeros biodegradables

Los polímeros biodegradables pueden clasificarse, según su origen, dentro de tres categorías principales:

- **Polímeros naturales:** como la celulosa, el almidón y las proteínas
- **Polímeros sintéticos:** los más prometedores son los poliésteres alifáticos como el ácido poliláctico (PLA), el ácido poliglicólico (PGA), la policaprolactona (PCL), o el óxido de polietileno (PEO) entre otros.
- **Polímeros sintetizados por microorganismos:** son polímeros que se sintetizan biotecnológicamente con bacterias, como los polihidroxicanoatos (PHA's)

3.1 Polímeros naturales

3.1.1 Almidón

El almidón es el principal polisacárido de reserva de la mayoría de los vegetales, no es realmente un polisacárido, sino la mezcla de dos, la amilosa (20%) y la amilopectina (80%). Ambos están formados por unidades de glucosa, en el caso de la amilosa unidas entre ellas por enlaces α 1-4 lo que da lugar a una cadena lineal. En el caso de la amilopectina, aparecen ramificaciones debidas a enlaces α 1-6. A continuación, se muestran las estructuras de la amilosa y de la amilopectina:¹⁴

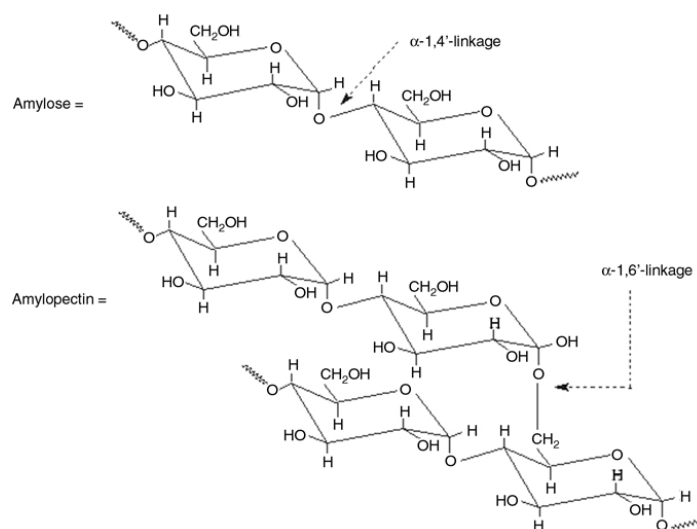


Figura 8: Estructuras de la amilosa y la amilopectina

El almidón natural está compuesto por estas dos moléculas, y el porcentaje en su composición es variable, obteniéndose así almidón con diferentes propiedades según sea su porcentaje en amilosa y amilopectina. La estructura del almidón es la siguiente:¹⁵

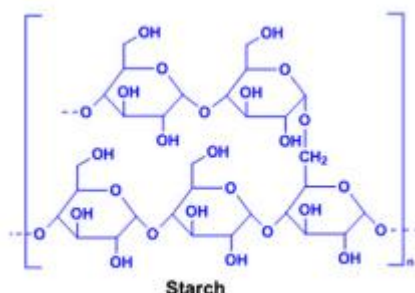


Figura 9: Estructura del almidón

Hay polímeros comerciales que están basados en una mezcla entre plásticos provenientes del petróleo y almidón como aditivo¹⁴. Este almidón puede estar presente entre el 10% y el 90% de contenido en el material, porcentaje del que dependerán las propiedades finales del material, como por ejemplo su estabilidad en agua o su biodegradabilidad. Así, la biodegradación de este polímero, por ejemplo, el resultante de la mezcla de polietileno de baja densidad (LDPE) con almidón, se acelera cuando el almidón está presente en al menos un 50%.¹⁶

Los plásticos basados en almidón se emplean sobre todo para la elaboración de embalajes, como por ejemplo las bolsas de la compra de los supermercados. Indudablemente, la aplicación más importante del almidón en el desarrollo de plásticos biodegradables es su uso para sintetizar ácido poliláctico a partir de él (más adelante se profundizará en esta cuestión).

3.1.2 Colágeno

El colágeno es la proteína más abundante en el cuerpo humano ya que forma parte de la piel y el tejido muscular. Es un polímero con un peso molecular aproximado de 300.000 dalton, con más de veintidós variantes solo en el cuerpo humano, siendo los más comunes los de tipo I-IV.

El colágeno tipo I es el más estudiado y está compuesto por tres polipéptidos con una composición similar en aminoácidos. Cada polipéptido está compuesto por unos 1050 aminoácidos, conteniendo aproximadamente un 33% de glicina, 25% de prolina y 25% de hidroxiprolina, y una abundancia relativamente alta de lisina.

Las cadenas de colágeno se distribuyen formando una triple hélice que a su vez se unen para formar fibrillas, que tienen una orientación espacial determinada en los tejidos para conseguir la fuerza mecánica que se requiera en cada caso. En la siguiente imagen se muestra la estructura tridimensional de la triple hélice de colágeno¹⁷:

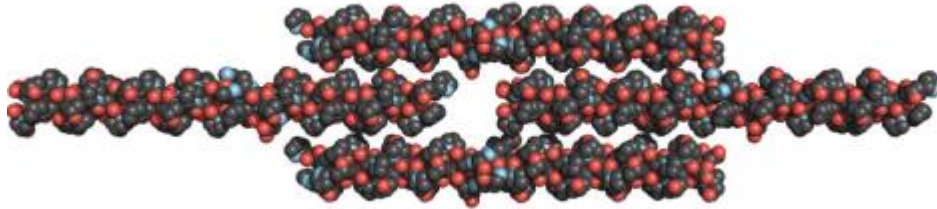


Figura 10. Estructura tridimensional de la triple hélice de colágeno

Posee unas propiedades físicas y químicas interesantes para el campo de la biomedicina. La hélice de colágeno no es soluble en agua, pero sí puede solubilizarse mediante acidificación de soluciones acuosas. Puede ser procesado en diferentes formatos como hojas, tubos, esponjas, nanofibras, polvo, microesferas, soluciones viscosas inyectables...etc.

Además, es un polímero con unas buenas propiedades mecánicas, está especialmente concentrado en aquellos tejidos que soportan peso, fundamentalmente los cartílagos y los huesos o en aquellos tejidos que transmiten fuerza, como los tendones.¹⁸

El colágeno puede sufrir degradación enzimática por parte de enzimas como la colagenasa o metaloproteinasa, presentes en el cuerpo humano, Por este motivo, el colágeno se ha estudiado mucho para su aplicación en biomedicina. El tiempo de degradación puede ser modificado según la aplicación que se requiera, por ejemplo, mediante la adición de agentes de entrecruzamiento que retarden el tiempo de degradación por parte de las enzimas.

Un método de cuantificación de la degradación del colágeno es midiendo el nitrógeno amidado ya que, al degradarse los aminoácidos que conforman la hélice de colágeno el nitrógeno amidado disminuye, liberándose amoníaco. También puede medirse esta degradación observando la longitud de las fibras de colágeno; si la cantidad de haces de fibras grandes disminuye y aumenta la cantidad de fibras pequeñas es señal de que el polímero se ha degradado.

Como ya se ha mencionado, el colágeno es un polímero muy interesante en el ámbito de la medicina ya que es compatible con el organismo humano. Entre otras aplicaciones, se encuentra la de formar parte de suturas quirúrgicas o de sistemas de liberación de fármacos.

El colágeno es uno de los iniciadores primarios de la cascada de coagulación y por tanto puede emplearse como un agente hemostático. Actualmente hay varios agentes hemostáticos en el mercado, basados en colágeno y trombina bovinos, empleados en cirugía cardiovascular. También se ha sintetizado una esponja con matriz de colágeno que contiene celulosa oxidada para tratar úlceras y heridas en personas diabéticas.

También hay otras “vendas” basadas en matrices de colágeno obtenidas a partir de cadáveres humanos, que son comerciales y se emplean actualmente en medicina para acelerar la regeneración de los tejidos humanos.

3.1.3 Celulosa

La celulosa es el polímero natural más abundante y, a pesar de que su procesado es algo dificultoso, puede convertirse en un material biodegradable mediante modificaciones químicas que alteren su estructura. Es un homopolímero compuesto por moléculas de β -D-glucosa mediante enlaces o-glucosídicos, con un valor mínimo de 200 monómeros.¹⁹

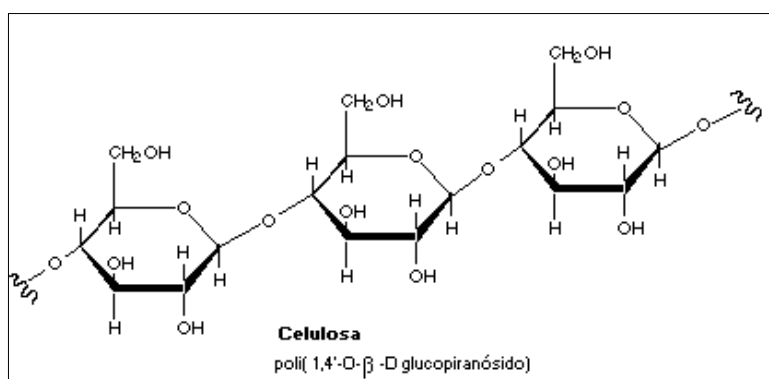


Figura 11: Estructura de la celulosa

La celulosa es insoluble en agua y posee regiones con un alto ordenamiento (cristalinas), y otras donde el grado de ordenamiento es bajo. Tiene una gran variedad de aplicaciones en las industrias del papel, textil, alimenticia, de explosivos y de azúcares fermentables, entre otras, además de aplicaciones específicas en medicina y biotecnología, así como en la fabricación de membranas usadas como agentes de separación.²⁰

El proceso de degradación de la celulosa es una combinación entre un proceso hidrolítico y un proceso de hidrólisis enzimática. Las enzimas capaces de degradar la celulosa son las celulasas, y aparecen en los procesos de fermentación.

La mayor parte de la celulosa utilizada en la industria es de origen vegetal, que se encuentra asociada a lignina y hemicelulosa; sin embargo, en los últimos veinte años la celulosa de origen bacteriano ha tomado importancia debido a sus propiedades mecánicas, de pureza y alto grado de cristalinidad, entre otras, que la hacen atractiva para aplicaciones específicas.²¹

Esta celulosa de origen bacteriano se sintetiza por bacterias pertenecientes a los géneros *Acetobacter*, *Rhizobium*, *Agrobacterium* y *Sarcina*. Los productores más eficientes son las bacterias Gram-Negativas del género *Acetobacter*, *Acetobacter xylinum* (reclasificadas como *Gluconoacetobacter xylinus*), que se usan como microorganismos modelo en los estudios básicos y aplicados sobre este producto.

Una de las características más importantes de la celulosa bacteriana es su pureza, que la distingue de la celulosa vegetal. Otra característica es su alto grado de cristalinidad (mayor a 60 %). Una vez purificada, la celulosa bacteriana es no tóxica, no alergénica, biocompatible y biodegradable. Además, posee una buena resistencia a la tensión y al impacto, por lo que se emplea en algunas aplicaciones interesantes.

Un ejemplo de estas aplicaciones es la fabricación de envases para la industria alimentaria ya que hay estudios que demuestran que la celulosa puede ser útil como antimicrobiano si se combina con nanopartículas inorgánicas o si se emplea la celulosa en forma de películas funcionalizadas con grupos catiónicos de carácter antimicrobiano.

Otras de las aplicaciones a nivel comercial de la celulosa bacteriana son, por ejemplo, en medicina, como productos para tapar heridas (en un material composite con nanopartículas de plata) o como material para fabricar implantes dentales.

También se puede emplear la celulosa bacteriana en los transductores acústicos ya que, tras someterse a un tratamiento químico, el polímero adquiere una gran resistencia mecánica.

3.1.4 Quitina y quitosano

La quitina es un polisacárido muy abundante en la naturaleza (el segundo tras la celulosa) encontrándose principalmente en crustáceos, insectos y hongos. Posee una estructura lineal de alto peso molecular constituida por unidades de N-acetil-D-

glucosamina unidas por enlaces β -(1,4). Para obtener la quitina de manera industrial se emplean las cáscaras de los crustáceos, disponibles en grandes cantidades como desperdicios en las factorías de procesamiento de mariscos.

Sin embargo, la quitina tiene algunos inconvenientes, entre ellos es un polímero altamente insoluble y presenta baja reactividad. La desacetilación parcial de quitina, cuya estructura molecular se muestra en la figura 12a, da lugar al quitosano (estructura molecular en la figura 12b, un derivado con mejores propiedades de reactividad y solubilidad.²²

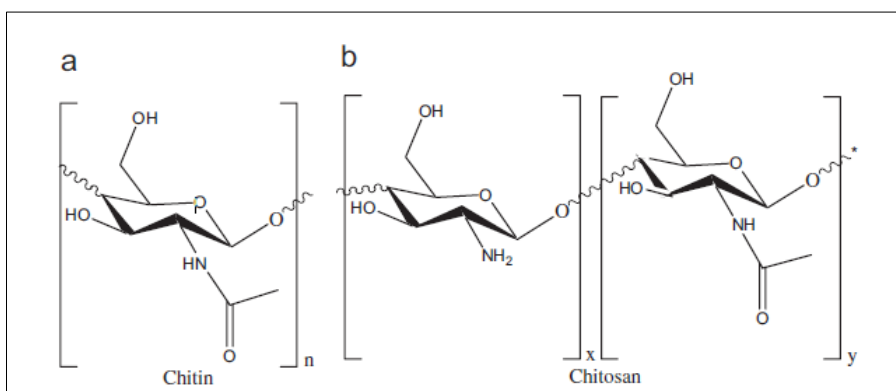


Figura 12: a) Estructura de la quitina b) Estructura del quitosano

El quitosano se obtiene por la reacción de desacetilación de la quitina en medio alcalino. Está compuesto por las unidades monoméricas β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glucosa y β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glucosa y posee una estructura cristalina altamente organizada. Tiene una amplia variedad de aplicaciones en las industrias biofarmacéutica, biomédica y cosmética, así como en la agricultura y en el tratamiento de aguas residuales entre otras.

Es un polímero muy versátil debido a su solubilidad en ácidos diluidos y la presencia de grupos hidroxilo y amino libres en la cadena polimérica, lo cual le confiere una gran capacidad para atrapar iones de metales pesados. No es tóxico, es biodegradable y biocompatible, sin embargo, todas estas aplicaciones se ven limitadas por la baja solubilidad en disoluciones acuosas neutras y su degradación a largo plazo.

Se ha demostrado que las propiedades del quitosano dependen de su tamaño; si el polímero posee una masa molecular alta también presenta una alta viscosidad en soluciones acuosas ligeramente ácidas, lo que puede limitar su uso. Por el contrario, el quitosano de baja masa molecular presenta viscosidades bajas y, además, tiene una mayor solubilidad en disoluciones acuosas neutras, lo que amplía sus aplicaciones por ejemplo, en antibióticos, antifúngicos y agentes antitumorales.

Para producir este quitosano de baja masa molecular se emplea la despolimerización química (ácida u oxidativa) o enzimática del quitosano de alto peso molecular.

El quitosano puede ser degradado por vía enzimática por enzimas como la quitosanasa, o lisozimas principalmente, mediante la hidrólisis de los residuos acetilados. La velocidad de degradación depende inversamente del grado de acetilación y cristalinidad del polímero; el polímero más altamente deacetilado exhibe las velocidades de degradación más bajas, pudiendo durar hasta varios meses.

Además de esto, la modificación química del quitosano puede afectar de forma significativa a su solubilidad y velocidad de degradación. Algunos estudios en vivo han atribuido este aumento de la velocidad de degradación al grado de sustitución y a la deformación de los enlaces de hidrógeno presentes en el quitosano.²³

La degradación enzimática puede llevarse a cabo a pequeña escala, ya que hay más de 30 tipos de enzimas que pueden emplearse, sin embargo, en procesos industriales a gran escala, presentan dificultades. Por esta razón, se ha estudiado la posibilidad de degradación empleando un medio ácido como por ejemplo clorhídrico, sulfúrico, acético o fluorhídrico, pero las condiciones de reacción son tan fuertes que ha sido difícil obtener quitosano con masas molares de 10.000–100.000 g/mol y altos rendimientos sin emplear grandes cantidades de reactivos.

Así pues, se ha estudiado la reducción de peso molecular del quitosano mediante su oxidación, empleando para ello agua oxigenada.²⁴ El agua oxigenada, además de ser barata y no presentar demasiados riesgos en su manipulación, es un compuesto amigable con el medio ambiente ya que, tras emplearse para oxidar al quitosano, sólo tiene como subproducto de reacción el agua.

El primer intento de preparar fibras de quitina se debe a Kunike en 1926, sin embargo, el éxito de las fibras sintéticas, preparadas por primera vez en los años 30, desvió el interés de la quitina como material formador de fibras.²⁵ No obstante, entre 1977 y 1986, se realizaron nuevos estudios. También en este periodo se procedió a la modificación de la quitina en xantato.

Más tarde se estudió la síntesis de fibras de quitosano, y se ha demostrado que los vendajes fabricados con base de fibras de quitina o de quitosano pueden acelerar el curado de las heridas hasta un 75 %, y además su gran capacidad de quelación permite la posibilidad de incorporar iones metálicos beneficiosos para la curación de las heridas.

Debido a los grupos amino de su estructura, el quitosano se puede emplear para purificar por coagulación los coloides presentes en el agua o para construir columnas cromatográficas para separar y purificar proteínas.²⁶

También se emplea en industrias como la alimentaria (evitar la turbidez y mejorar la conservación de zumos), textil (aumenta la resistencia de las fibras) o cosmética (es un buen humectante).

3.2 Polímeros sintéticos

3.2.1 Ácido poliláctico:

El PLA es un poliéster alifático que se obtiene a partir de ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropanóico) proveniente del almidón y que se ha convertido en el material biodegradable más importante debido a sus versátiles propiedades, siendo empleado, sobre todo, como un material absorbible en el entorno médico y farmacéutico.

No es un polímero nuevo, fue descubierto en 1932 por Carothers (Dupont) y desde entonces se ha seguido investigando en nuevas formas de obtención y optimización de sus propiedades.

El PLA puede ser preparado de dos formas muy distintas, por policondensación o por polimerización por apertura de anillo. El primer método es relativamente simple y barato, pero sólo se obtienen polímeros de bajo peso molecular. Si se desea obtener PLA de alto peso molecular es necesario emplear una polimerización por apertura de anillo.²⁷

- **Polimerización por condensación:** es el método más barato, pero es muy complicado obtener un PLA de alto peso molecular y libre de disolvente por esta ruta, además de tener lugar muchas reacciones paralelas. El proceso tiene lugar en tres etapas; en primer lugar, ha de eliminarse el agua obtenida al producirse los oligómeros a partir de los monómeros de ácido láctico. La segunda etapa, el paso determinante, es la reacción química entre los oligómeros, que dependiendo del catalizador que se emplee, dará lugar a un PLA de un peso molecular determinado. Por último, en la tercera etapa ha de eliminarse nuevamente el agua que se ha vuelto a producir en la condensación de los oligómeros. Por último, el polímero obtenido ha de ser enfriado por debajo de su temperatura de fusión para favorecer su cristalización.

- **Polimerización por apertura de anillo (ROP):** este método es el más empleado para obtener PLA de alto peso molecular. El proceso también consta de tres etapas; policondensación, despolimerización y por último la polimerización por

apertura de anillo. Requiere varios pasos de purificación lo que encarece el método, pero las propiedades finales del PLA obtenido son mejores.

En la imagen que se muestra a continuación se esquematizan posibles rutas de obtención de los diferentes isómeros del PLA, tanto por condensación como por polimerización por apertura de anillo.²⁸

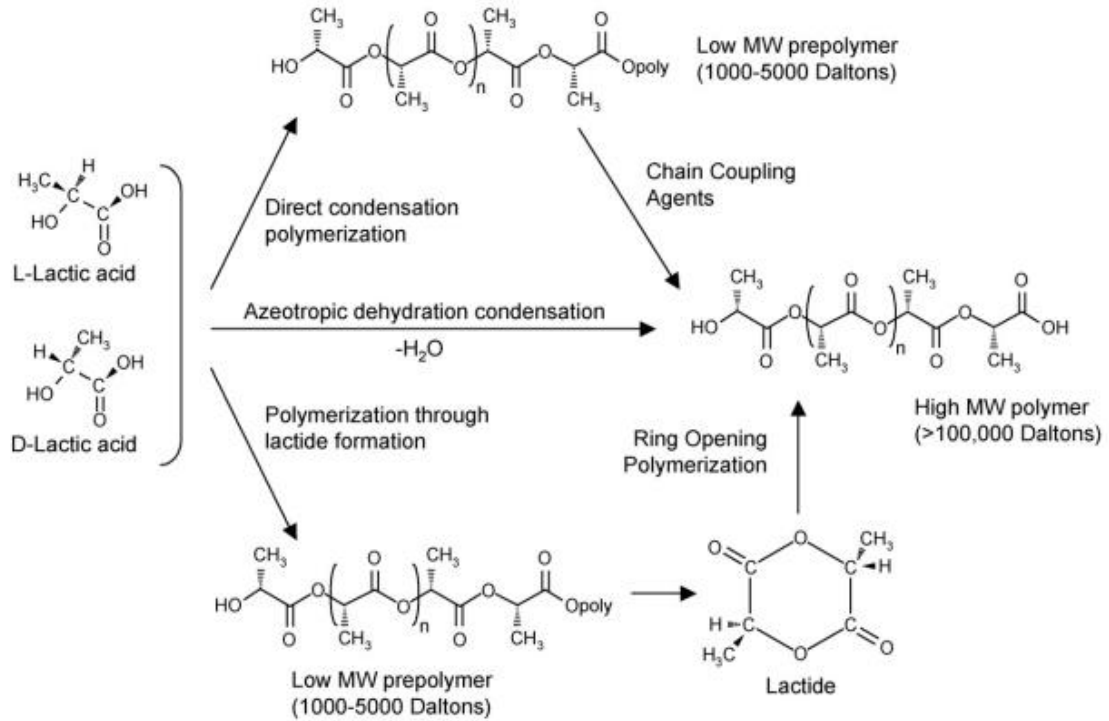


Figura 13: Mecanismos de obtención del PLA

La razón de que el PLA sea un polímero tan versátil es que posee átomos de carbono asimétricos por lo que pueden obtenerse tres isómeros distintos, el L (PLLA), el D (PDLA) (ópticamente activos) y la mezcla racémica de los dos isómeros DL (PDLLA) (ópticamente inactiva). A continuación, se muestran las estructuras de los posibles isómeros y se hace un breve resumen de sus propiedades químicas.²⁹

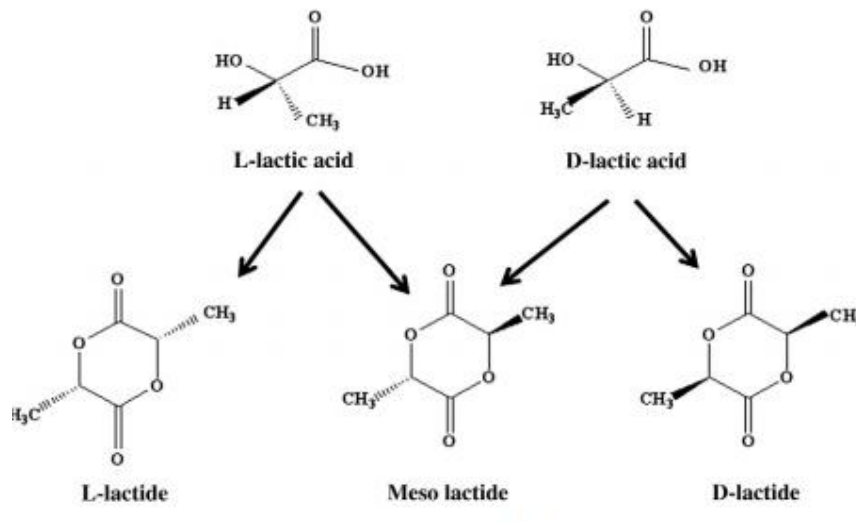


Figura 14: Isómeros del ácido láctico

- PLLA: el isómero L posee una estructura muy cristalina lo que hace que tenga una temperatura de fusión bastante alta (en torno a los 180°C), mejores propiedades mecánicas que los otros isómeros, y es más difícil de hidrolizar. El PLLA de alto peso molecular puede aguantar hasta 5 años sin ser reabsorbido cuando se implanta en un organismo vivo, por lo que se emplea por ejemplo como fijador de huesos (comercializado bajo el nombre de Fixsorb).³⁰
- PDLLA: la mezcla racémica de los isómeros D y L del ácido láctico da lugar a un polímero completamente amorfo y, por lo tanto, se degrada muy fácilmente por la acción combinada de procesos de hidrólisis y enzimáticos. Esto hace que su tiempo de degradación esté en torno a un año y, por esta razón, se ha estudiado su empleo en películas para administrar medicamentos o en ingeniería de tejidos.
- PDLA: también da lugar a un polímero cristalino, pero el isómero D, a diferencia del isómero L, no es compatible con el organismo humano, por lo que no se ha profundizado tanto en su desarrollo.

El ácido láctico necesario para sintetizar el PLA puede obtenerse mediante un proceso químico o mediante un proceso biotecnológico. La mayor parte del PLA (en torno al 90%) se obtiene a partir de ácido láctico que ha sido sintetizado mediante este segundo proceso, ya que la síntesis química da lugar a la mezcla racémica del ácido. El proceso de síntesis de ácido láctico empleando bacterias, dependiendo del tipo de microorganismo, conducirá a uno u otro isómero. Por ejemplo, para obtener el isómero L del ácido láctico se emplean bacterias de los géneros *Aerococcus* o *Carnobacterium*, mientras que para producir isómeros D se emplean bacterias del género *Leuconostoc*.³¹

Los procesos de fermentación para obtener ácido láctico a partir de bacterias pueden clasificarse en:

- **Procesos heterofermentativos:** donde se producen cantidades equimoleculares de ácido láctico, ácido acético, etanol y dióxido de carbono a partir de la hexosa empleada como materia prima.
- **Procesos homofermentativos:** donde a partir de la materia prima se obtiene exclusivamente ácido láctico.

Las aplicaciones más importantes del ácido poliláctico tienen lugar en el área médica, tanto para la realización de implantes temporales o suturas quirúrgicas autoabsorbibles, como para el desarrollo de dispositivos de administración de medicamentos. Es, sin duda, el área de investigación más prometedora ya que la versatilidad del polímero y su sencillo procesado le confieren un enorme rango en el que poder ser útil.

Sin embargo, también se emplea en otras áreas como en la industria alimentaria, donde puede usarse como conservante o acidulante; en la industria de la pintura puede emplearse como disolvente y también tiene una importante aplicación en la industria del plástico para la producción de envases. En esta última aplicación, sin embargo, han de tomarse precauciones con el tiempo de vida del producto ya que al ser un polímero biodegradable es fácil que desarrolle la presencia de hongos o levaduras.

3.2.2 Ácido poliglicólico

El ácido poliglicólico (PGA), se prepara a partir de ácido glicólico bien por policondensación o por polimerización por apertura de anillo.

- **Policondensación:** puede hacerse a partir de condensación de ácido glicólico, sin embargo, no es un método eficiente ya que se obtienen polímeros de bajo peso molecular.
- **Polimerización por apertura de anillo:** es el método más común para obtener PGA de alto peso molecular, empleando para ello glicólido, el diéster cíclico del PGA, altas temperaturas y catalizadores que pueden ser de diversa naturaleza (compuestos de cinc, antimonio, calcio o aluminio, entre otros). El mecanismo esquematizado se muestra a continuación:³²

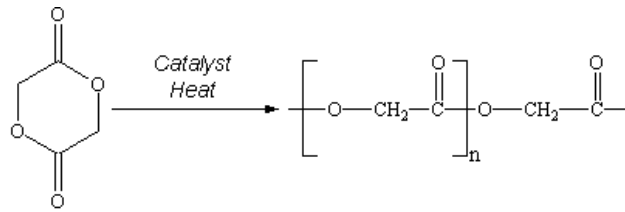


Figura 15: esquema de obtención del PGA por ROP

El PGA ha sido uno de los primeros polímeros biodegradables investigados para uso médico debido a su facilidad para ser degradado y la mayoría de sus aplicaciones están enfocadas a esta área. Se emplearon desde 1970 en suturas biodegradables, como DEXON o Biofix, aunque en la actualidad se suele emplear también el PLA. Debido a su buena capacidad para formar fibras con un alto grado de cristalinidad, lo que las hace insolubles en agua.³³ Su degradación es “rápida” debido al grupo éster de su estructura molecular. El primer paso es la erosión de la parte cristalina del polímero seguido de un ataque hidrolítico a la región amorfa del polímero, combinado generalmente con el ataque de enzimas estererasas para degradarlo completamente. En el organismo humano el tiempo de degradación está en torno a 6 meses ya que la gran variedad de enzimas presentes hace que se acelere el proceso. Además, también se emplea en ingeniería de tejidos o implantes temporales, en solitario y formando copolímeros con otros materiales como el PLA o la PCL.

Además de en el campo médico, se han investigado otras posibles áreas de utilización del PGA de alto peso molecular por ejemplo en el desarrollo de envases alimentarios.

3.2.3 Policaprolactona

La policaprolactona (PCL) fue uno de primeros polímeros biodegradables sintetizados, ya en los años 30 por el grupo Carothers, siendo comercializado en el ámbito médico. Sin embargo, el descubrimiento de los poliglicoles de cadena corta como el PGA hizo que cayera en el olvido, y no fue hasta los años 80, con el resurgimiento del interés científico en los polímeros biodegradables, cuando se avanzó en la síntesis de más materiales fabricados a partir de la PCL y sus copolímeros.

Es un poliéster semicristalino que posee un punto de fusión bastante bajo, en torno a los 60°C. Su carácter hidrofóbico hace que sea muy soluble en disolventes orgánicos. Su obtención es bastante sencilla y permite obtener polímeros con propiedades físicas y químicas “a medida”, especialmente en lo referente al tiempo de degradación, con la introducción de grupos funcionales que lo hacen más soluble en agua.

La PCL puede ser sintetizada a partir de la ϵ -caprolactona por varias rutas, que se esquematizan a continuación:³⁴

- **Condensación directa:**

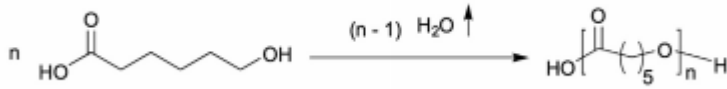


Figura 16: Mecanismo de obtención de la PCL por condensación

- **Polimerización ROP con catalizador aniónico:**

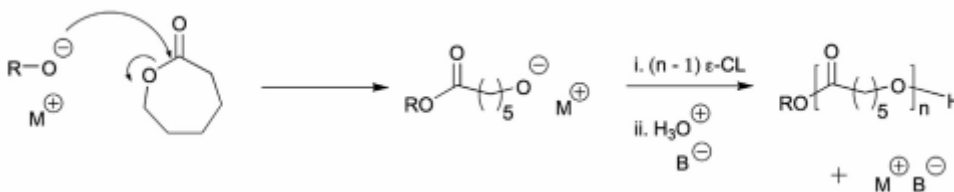


Figura 17: Mecanismo de obtención de la PCL por ROP

- **Polimerización por coordinación e inserción empleando catalizadores organometálicos como el isopropóxido de aluminio:**

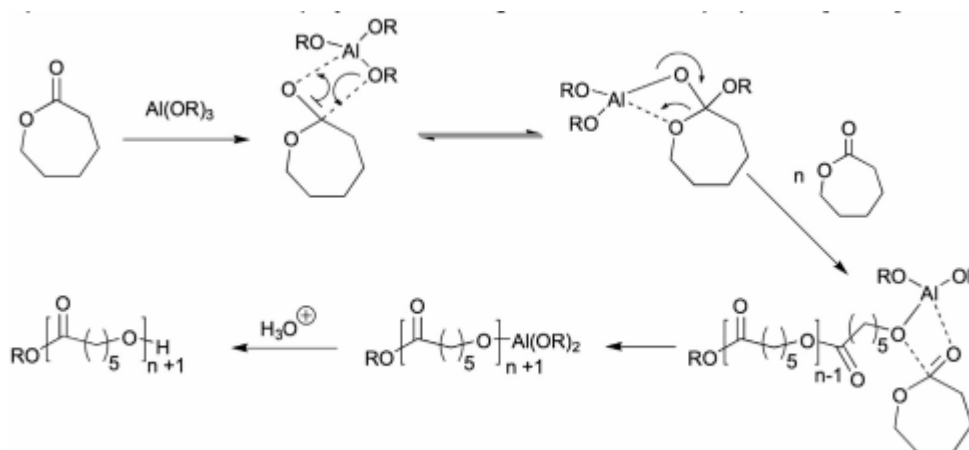


Figura 18: esquema de polimerización por coordinación

La PCL tiene un tiempo de biodegradación mayor que el resto de polímeros anteriormente descritos (entre 2 y 3 años) ya que puede ser degradado por organismos como bacterias u hongos, pero no se degrada en el organismo humano ya que en él no se encuentran las enzimas adecuadas. Esto no significa que no termine desapareciendo, sino que el proceso es mucho más lento ya que la degradación se

produce por hidrólisis, y esta es más complicada debido a la alta cristalinidad del polímero.³⁴ No obstante, sus propiedades reológicas y mecánicas son superiores por lo que se emplea en aplicaciones como implantes dentales.

3.3 Polímeros naturales obtenidos por procesos biotecnológicos

Esta categoría engloba a polímeros tan importantes como la familia de los polihidroxicanoatos, más conocidos como PHA's. Estos polímeros son poliésteres biodegradables que pueden ser producidos tanto químicamente como biológicamente.

Los PHA de cadena media son sintetizados por una amplia variedad de microorganismos (especialmente bacterias de la familia pseudomonas), y son los más interesantes desde el punto de vista industrial ya que poseen unas buenas propiedades mecánicas, son biocompatibles y biodegradables.

A menudo se clasifica a los PHA por la longitud de su cadena, pudiendo encontrar PHA de cadena corta (monómeros de 3 a 5 átomos de carbono), de cadena media (monómeros de 6 a 14 átomos de carbono) y mixtos (se componen de los dos anteriores). Según el microorganismo empleado para su síntesis se obtendrá un tipo u otro, siendo pocas aquellas familias que producen los PHA mixtos. Los que poseen un mayor interés industrial son los PHA de cadena media.³⁵

A continuación, se hace un breve resumen de los polímeros más representativos de esta familia:

3.3.1 Polihidroxibutirato

El poli-3-hidroxibutirato (PHB) es el polímero más empleado de los PHA's, se trata de un polímero semicristalino e isotáctico (es decir, presentan una secuencia única y ordenada). Su estructura se muestra a continuación:³⁶

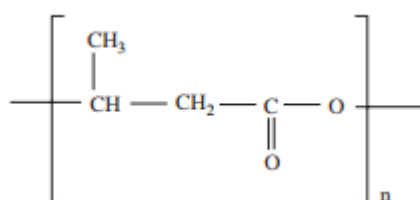


Figura 19: Estructura del PHB

En 1920, se descubrió que el PHB era producido por la bacteria "Bacillus Megaterium", y desde entonces la comunidad científica ha encontrado que no sólo estas familias de

fructosa. Estos microorganismos metabolizan los azúcares disponibles y acumulan en su interior el PHB como fuente de energía. El segundo paso del proceso es la etapa de extracción del polímero del interior de los microorganismos, y su purificación con los disolventes adecuados hasta obtener el producto final.

Esta segunda etapa es la que causa más problemas y encarece el proceso, por ese motivo la producción de PHB no puede compararse todavía con la producción de polímeros convencionales como el PE.³⁹

El PHB puede ser degradado por una gran variedad de microorganismos, incluidas bacterias, enzimas y hongos. Posee un tiempo de degradación bastante rápido si se compara con los polímeros tradicionales que se obtienen a partir del petróleo, de apenas unos meses, por lo que es interesante para aplicaciones como la fabricación de envases alimentarios, o para la fabricación de materiales de aplicación médica que necesiten un intervalo medio de tiempo en el organismo, implantes o dispositivos para la liberación de medicamentos de larga duración.

3.3.2 Copolímero de poli-3-hidroxi butirato-3-hidroxi valerato

Este copolímero, comúnmente conocido como PHBV fue fabricado por primera vez en 1983 por la empresa Imperial Chemical Industries y comercializado con el nombre de Biopol.

A continuación, se presenta la estructura química del polímero:⁴⁰

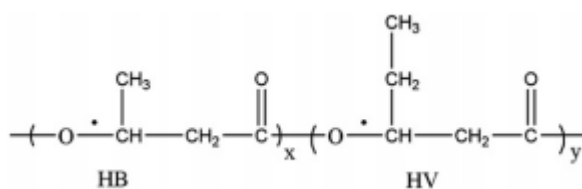


Figura 20: estructura del PHBV

EL PHBV puede ser sintetizado por bacterias como la E.coli bajo determinadas condiciones ambientales a partir de glucosa y propionato, o por síntesis química empleando como reactivos butirolactona y valerolactona empleando como catalizador compuestos de aluminio.⁴¹

El PHBV presenta unas propiedades mejores si se comparan con las del PHB ya que posee mayor resistencia mecánica, una menor temperatura de fusión y un rango más

amplio de métodos para su procesamiento, por ello ha atraído el interés de la comunidad científica tanto por sí mismo como para obtener nanocomposites.

El PHBV se sintetiza por un proceso similar al anteriormente descrito para el PHB, la única diferencia es que como materia prima se emplea ácido propiónico y glucosa. Se ha demostrado que la cantidad de ácido propiónico con que se alimenta a los microorganismos es la responsable de la concentración en hidroxivalerato final que poseerá el copolímero PHBV. Cuanto mayor es la cantidad de hidroxivalerato en el polímero, tanto la cristalinidad como las temperaturas de fusión y de transición vítrea del polímero disminuyen, obteniéndose así un material con unas mejores propiedades físicas y químicas.³⁹

El mayor obstáculo para la producción del PHBV es el coste económico de las fuentes de carbono que emplean los microorganismos para sintetizarlo, suponiendo aproximadamente entre el 28 y el 50% del coste total de su producción durante la producción microbiana, por ello es necesario buscar sustratos baratos como el ácido levulónico que puede obtenerse a partir de madera, residuos de papel etc.⁴²

Al igual que el PHB, es un material que puede tener interés para aplicaciones temporales ya que su degradación es rápida.

4. Aplicaciones de polímeros biodegradables

Como se ha comentado antes, en los últimos años se ha incentivado la investigación en el desarrollo de nuevos materiales “eco-amigables” en prácticamente todas las áreas industriales debido a la conciencia social de proteger el medio ambiente; en este aspecto, los polímeros biodegradables encajan a la perfección con ese objetivo. En el presente capítulo se va a profundizar en las posibilidades de aplicación de los polímeros biodegradables, centrándonos en los campos de la medicina, el embalaje y la alimentación.

4.1 Aplicaciones en medicina

Los polímeros naturales, como por ejemplo el colágeno, se han empleado desde hace muchos años en medicina; sin embargo, los polímeros biodegradables sintéticos no empezaron a utilizarse hasta los años 60, y es en este campo, sin duda, donde la aplicación de estos polímeros es más prometedora. Se han obtenido grandes avances con el empleo de polímeros sintéticos, especialmente en cirugía y en la realización de prótesis, implantes, ingeniería de tejidos o dispositivos de administración de medicamentos.

Para garantizar el éxito de estos polímeros es necesario que cumplan algunas características fundamentales como son: ⁴³

- Que no provoquen una respuesta inflamatoria al introducirlos en el organismo, es decir, que sean biocompatibles.
- Que el tiempo que tardan en degradarse sea adecuado a la función para la que se van a emplear.
- Que las propiedades mecánicas del polímero se adecuen al uso. Por ejemplo, en el área de ingeniería de tejidos, los materiales empleados han de ser flexibles para adecuarse al crecimiento de los tejidos mientras que, en implantes óseos han de ser rígidos para garantizar la función mecánica.
- Que los productos obtenidos en su degradación sean excretables y no tóxicos para el organismo receptor.
- Que puedan esterilizarse, para evitar la introducción de microorganismos patógenos en el cuerpo en el que se van a implantar.

4.1.1 Polímeros usados como suturas en cirugía

Indudablemente, la mayor aplicación de polímeros en cirugía se ha realizado en el desarrollo de suturas absorbibles. Su importancia radica en que evitan segundas intervenciones necesarias para eliminar esas suturas del organismo.

Sin embargo, no todos los polímeros son adecuados para este uso ya que han de combinar dos propiedades: poseer una resistencia a la elongación adecuada y un tiempo de degradación que no sea muy elevado, para que cuando la herida se haya cerrado, la sutura desaparezca.

Es imprescindible mencionar al ácido poliglicólico, al ácido poliláctico y a la policaprolactona en la evolución en este campo de la medicina, aunque actualmente son más estudiados los copolímeros obtenidos entre ellos ya que se ha demostrado que mejoran aún más las propiedades que presentan por separado.⁴⁴

Por ejemplo, el PGA, que posee una temperatura de fusión bastante alta (en torno a 200°C) y una resistencia a la tensión muy alta, fue una de las primeras suturas degradables comercializadas ya en los años 70 bajo el nombre de DEXON. Su degradación es bastante rápida, mediante un proceso de hidrólisis y posteriormente por degradación enzimática, y da como subproducto ácido glicólico, un compuesto que no es nocivo para el organismo y que se elimina en las células mediante el ciclo del ácido cítrico. Sin embargo, si se produce un exceso de ácido glicólico, el órgano en el que se implanta la sutura puede presentar inflamación en respuesta a este compuesto.³⁰

La popularidad adquirida posteriormente por el ácido poliláctico hizo que se investigara en la posible aplicación del PLA para fabricar suturas absorbibles. Sin embargo, la alta cristalinidad de este polímero le proporciona tiempos de degradación en el organismo muy elevados (de hasta 5 años), por lo que no es adecuado para este tipo de aplicación.

El siguiente paso fue el desarrollo de nuevos polímeros basados en los copolímeros de los dos anteriores (PLGA). Este material ha suscitado un gran interés ya que sus propiedades pueden ajustarse a medida, especialmente su velocidad de degradación, dependiendo de la proporción de PLA y PGA que se emplee.

Existen varios productos comerciales empleados para la realización de suturas que se diferencian en la proporción de PLA y PGA. El más conocido es el Vicryl (con de 90%

de PGA y 10% de PLA), aunque hay otros como el PuraSorb (80% de PGA y 20% de PLA), que posee una velocidad de absorción un poco mayor que el Vicryl.³⁶

4.1.2 Aplicaciones de polímeros como dispositivos de liberación de medicamentos

La administración controlada de fármacos en el organismo también es un aspecto extensamente investigado por la comunidad científica. El objetivo es mejorar el efecto que los medicamentos tienen en el organismo al ser administrados, ya que muchas veces su efecto no está focalizado en donde realmente es necesario y, como consecuencia, aumenta tanto la cantidad de fármaco que se administra como el tiempo de curación. Si se consigue optimizar este proceso se evitan muchos de los efectos secundarios adversos que provoca el consumo de medicamentos.

Así pues, se ha investigado en el desarrollo de nuevos polímeros adecuados para esta función, y para ello los materiales han de cumplir varias características:⁴⁵

- La matriz polimérica que contiene el principio activo ha de ser biodegradable para que, cuando el fármaco haya cumplido su función, esta desaparezca del organismo.
- El polímero debe ser biocompatible, es decir, el organismo no debe presentar signos de rechazo cuando sea introducido.

Los más adecuados para esta aplicación son los poliésteres, especialmente el PLA, PLGA o la PCL.

En cuanto al PLA, suele emplearse el PDLLA ya que, como es un polímero amorfo, su velocidad de degradación es muy rápida, y además el producto obtenido en su degradación es ácido láctico, que se metaboliza en agua y dióxido de carbono por el ciclo del ácido cítrico en las células. La pérdida de sus propiedades mecánicas se empieza a producir en aproximadamente un mes y la pérdida de masa ocurre entre los doce y dieciséis meses.³⁰

En cuanto a la PCL al ser un polímero que necesita un largo tiempo de degradación (entre dos y tres años), se emplea para la fabricación de dispositivos a largo plazo como la liberación de anticonceptivos o ciclosporinas.⁴⁶

Por último, otro tipo de polímeros muy estudiados han sido los polianhídridos, que comenzaron a desarrollarse en los años 80 y fueron aprobados por la FDA en 1996, ya que al ser hidrolíticamente muy inestables, se degradan con rapidez. Un ejemplo es el

ácido policarboxifenoxipropanosebácico (PCPP-SA) que se emplea para administrar agentes quimioterapéuticos en tratamientos contra el cáncer.

4.1.3 Polímeros empleados en ingeniería de tejidos

Polímeros naturales, como el colágeno, han sido empleados desde hace muchos años en el área de ingeniería de tejidos, también llamada medicina regenerativa. La función de estos polímeros es reemplazar de manera total o parcial tejidos dañados en el organismo como pueden ser huesos, tendones, cartílago o válvulas cardiacas.⁴⁷

De nuevo, para esta aplicación se puede citar a los ácidos poliláctico y poliglicólico, que se emplean como matrices para células cuya misión es la regeneración de estos tejidos. Un ejemplo es el fijador de huesos basado en PLA, comercializado bajo el nombre de Fixsorb.

También es muy empleado el PLGA ya que existe la posibilidad de ajustar sus propiedades mediante la proporción de los monómeros empleados en su síntesis y, además, es apto para la impresión en 3D, lo que le otorga un amplio abanico de posibilidades de aplicación.⁴⁸

4.2 Polímeros empleados en la fabricación de envases alimentarios

Otra de las aplicaciones más prometedoras de los polímeros biodegradables es la fabricación de envases destinados a contener alimentos. Indudablemente, los polímeros tradicionales con los que actualmente se envasan la mayoría de los productos alimentarios, como el polietileno o el poliestireno, supone un gran coste ambiental debido al enorme volumen de residuos que se generan. Además, no pueden emplearse como envases alimentarios productos reciclados ya que se contaminan y su limpieza es complicada.

Por esta razón, se ha incrementado el desarrollo y empleo de plásticos biodegradables para esta aplicación, y en la actualidad supone el consumo del 50% de los polímeros biodegradables en el mundo.⁴⁹

De entre todos los polímeros biodegradables, el almidón, el ácido poliláctico y los polihidroxicanoatos son los más interesantes desde el punto de vista comercial para esta aplicación, ya que no solo poseen las propiedades adecuadas, sino que además se pueden obtener de una manera relativamente económica.

Para que el material sea útil, ha de poseer ciertas propiedades mecánicas para ser capaz de contener y proteger al alimento, y además ha de poseer otras características como:⁵⁰

- No afectar a las propiedades organolépticas del producto que contenga
- Poseer propiedades barrera frente al vapor de agua, para evitar la variación de humedad del alimento, tanto la pérdida de agua hacia el exterior como la ganancia de humedad proveniente del exterior.
- Poseer propiedades barrera para el oxígeno, ya que la presencia de oxígeno en el interior del envase puede oxidar al alimento y favorecer el desarrollo de microorganismos.
- Ser impermeable al dióxido de carbono, ya que muchos productos se envasan con atmósfera inerte para evitar que en el interior del envase se desarrollen microorganismos como mohos o levaduras.

4.2.1 Almidón para la fabricación de embalajes

La fabricación de embalajes para productos alimenticios y “films” comestibles son las mayores aplicaciones del almidón y de sus combinaciones con otros polímeros. Además, se puede procesar de manera sencilla por extrusión, con lo que su obtención y posterior transformación industrial es relativamente económica. Por ejemplo, uno de los objetos más producidos basado en el almidón son las bolsas degradables de los supermercados.

Uno de los problemas que puede presentar el almidón es que no es totalmente inerte y puede migrar y alterar el alimento que contiene, por lo que es necesario asegurar que este hecho no va a ocurrir. Para ello se han desarrollado polímeros compuestos de almidón con otros materiales, como por ejemplo los nanocomposites de almidón y arcilla, que ofrecen una buena resistencia mecánica y una baja migración al alimento.

51

También se ha estudiado la combinación de almidón con polímeros que tradicionalmente se extraen del petróleo para obtener un material que se degrade más rápido, sin embargo, esto se consigue cuando la proporción de almidón en la mezcla es superior al 60%, viéndose disminuidas las propiedades mecánicas del material. Un ejemplo comercial de este tipo de materiales es la mezcla de polietileno de baja densidad (LDPE) con almidón, presente en el mercado con el nombre de Novon o Bioplast.

Otra posibilidad es la de convertir el almidón en un material esponjoso, empleando para esta transformación vapor de agua. Se obtiene así un material que puede reemplazar a la espuma de poliestireno como material de embalaje. También puede prensarse en bandejas o platos desechables que terminan disolviéndose en agua en aproximadamente 10 días, dando como subproductos únicamente dióxido de carbono y agua. Las marcas comerciales de estos materiales son, entre otras, Biopur, Eco-foam y Envirofill.⁵²

4.2.2 Ácido Poliláctico como material de embalaje

El PLA de alto peso molecular ha sido certificado por la FDA como un material biocompatible y de baja toxicidad, adecuado para el contacto directo con los alimentos, por lo que es un candidato apto para la fabricación en envases. Además, posee una buena barrera al olor, una buena resistencia química a la mayoría de las grasas y una resistencia mecánica similar a la del poliestireno.

El PLA amorfo, que contiene aproximadamente un 12% del enantiómero D, es fácil de procesar por extrusión, y es comercializado por varias empresas bajo diferentes nombres, como por ejemplo Natureworks.

Se usa especialmente en la fabricación de embalajes para productos de vida útil corta, como alimentos frescos, y también para botellas de agua, ya que sus propiedades para conservar organolépticamente el producto son buenas (a temperatura ambiente se comporta de forma similar al polietileno o al poliestireno). Además, su índice de migración es bajo y los productos que pueden traspasarse al alimento provenientes de su degradación son inofensivos (ácido láctico). Sin embargo, en cuanto a las propiedades barrera frente al vapor de agua o al oxígeno son bastante mediocres y es un polímero bastante frágil, por lo que para mejorar estas propiedades a menudo se mezcla con otros polímeros.

4.2.3 Quitosano para envases antimicrobianos

El quitosano, como ya hemos mencionado previamente, es un polisacárido catiónico muy abundante en la naturaleza que posee enlaces glucosídicos. Posee un gran potencial en el sector del embalaje alimentario por su actividad antibacteriana, además no es tóxico y se puede procesar fácilmente para obtener films.

El quitosano de alto peso molecular es muy insoluble en agua, solo puede disolverse en medio ácido; sin embargo, sus derivados de amonio cuaternarios son solubles en agua y poseen una mayor actividad antibacteriana. Entre ellos el N-2-hidroxi-propil-3-

trimetil-cloruro de amonio quitosano (HTCC) es un prometedor candidato para fabricar embalajes antimicrobianos debido a su fácil procesado y bajo coste.⁵³

Esta potencial aplicación del quitosano está todavía siendo investigada y en proceso de desarrollo, pero se espera que, en un futuro, la fabricación de films y envases alimentarios realizados con quitosano sea una realidad.

4.2.4 Polihidroxicanoatos en embalajes

El desarrollo en la tecnología de fabricación de los polihidroxicanoatos, especialmente el PHB y el PHBV, ha abaratado sus costes de producción y esto posibilita que puedan ser empleados como materiales para la fabricación de envases.

El PHB se emplea para la fabricación de envases para productos de vida corta, como por ejemplo mayonesa, ensaladas o carne. Esto se debe a que sus propiedades barrera frente al oxígeno y al vapor de agua no son especialmente buenas y en aproximadamente 10 días se puede observar el crecimiento de microorganismos en el interior del envase.

También se ha estudiado el desarrollo de mezclas de PHB con PLA, ya que al mezclar los dos polímeros (25% PHB-75% PLA), se obtiene un material reforzado y con unas propiedades barrera frente al oxígeno y al vapor de agua mejoradas con respecto a las que presentan los dos polímeros por separado, haciéndolo apto para contener alimentos. El tiempo de degradación de este material es de aproximadamente 35 días en compost, mientras que el de un envase de PLA es de aproximadamente 30 días, aunque puede variar en función de los aditivos que se le añadan para su procesamiento y de la proporción en isómeros D y L. Por el contrario, en un tiempo similar, no se observan cambios apreciables en la degradación de un film de PHB.⁵⁴

4.3 Polímeros empleados en la industria alimentaria

En el apartado anterior, se han comentado algunos polímeros biodegradables que pueden emplearse para fabricar envases destinados a contener alimentos, pero además, también hay polímeros que se añaden a los mismos para mejorar sus propiedades, pudiéndose ser comestibles. Los más empleados son los polímeros naturales como los alginatos, el almidón, el colágeno o el quitosano.

4.3.1 Alginatos

Los alginatos son polisacáridos lineales formados por ácido manurónico, ácido manopiranosilurónico y ácido gulopiranosilurónico, que se extraen de las algas pardas.

Es un tipo de polímero muy versátil ya que puede formar distintos tipos de sales, especialmente con metales alcalinos y alcalinotérreos como sodio, potasio o calcio.

Se ha empleado en la industria alimentaria desde hace tiempo para formar geles comestibles, como aglutinante o espesante, y como estabilizador de emulsiones.⁵⁵

Su capacidad como espesantes se debe a que, al disolverlos en agua, aumentan la viscosidad de la disolución en la que se encuentran; suelen emplearse para la fabricación de salsas o jarabes.

También pueden emplearse como aglutinantes ya que poseen una alta capacidad de retención de agua.

Se emplean como estabilizadores, por ejemplo, en la fabricación de helados, ya que reducen la formación de cristales de hielo cuando se congelan.

Los geles de alginato pueden ser de dos tipos diferentes, solubles en disolventes polares como el agua, empleando alginato de sodio, o en disolventes apolares, empleando alginato de calcio. Estas películas pueden emplearse para conservar alimentos muy poco procesados, por ejemplo, productos hechos a base de pescado que contengan aceites, ya que el film impide su oxidación.

4.3.2 Colágeno

El colágeno es uno de los polímeros naturales que se han empleado desde hace más tiempo, especialmente para la fabricación de gelatinas y salsas, debido a su función como estabilizante. También lo podemos encontrar en gominolas o en la tripa artificial comestible que se usa para fabricar embutidos.

El colágeno se extrae a partir de pieles de animales (especialmente vaca y cerdo) y se somete a un tratamiento con una base y posteriormente con un ácido, obteniéndose así una masa de colágeno que puede procesarse por diferentes métodos. Por ejemplo, para la realización de tripa artificial, esa masa se extruye en un tubo de gel que posteriormente se coagula con amoníaco para aumentar el entrecruzamiento del polímero y otorgarle una mayor resistencia.

Las gelatinas se fabrican a partir del mismo material pero el procesamiento es distinto. Únicamente se hace un tratamiento con ácido y calor, obteniendo directamente la gelatina, que puede emplearse para fabricar gominolas o para añadir a alimentos como yogures, postres e incluso para fabricar cápsulas de medicamentos.

4.3.3 Almidón

El almidón puede obtenerse a partir de féculas, trigo o maíz, y es sin duda el polímero natural más utilizado en la industria alimentaria. Puede emplearse como agente gelatinizante, como estabilizante y como espesante en sopas, salsas o productos de panadería. También se usa para fabricar pasta y fideos.⁵⁶

Sus propiedades como estabilizante y espesante se deben a que los gránulos de almidón poseen una gran capacidad de absorción de agua. Esta capacidad depende tanto del tamaño de los gránulos como del origen del almidón, ya que la composición en amilosa y amilopectina varía en función de cuál sea la fuente vegetal de la que se extrae.

También se emplea para fabricar películas comestibles que son incoloras, inodoras e insípidas y que, además, poseen una permeabilidad al oxígeno muy baja, por lo que protegen a los alimentos otorgándoles una mayor vida útil.⁵¹

5. Conclusiones

Tras la revisión de artículos científicos y libros que tratan el tema del desarrollo de nuevos materiales que ha habido que llevar a cabo para realizar este trabajo, se puede extraer la conclusión de que los polímeros biodegradables son de suma importancia en muchos ámbitos de nuestra vida cotidiana, desde los avances científicos que se producen en medicina con el objetivo de mejorar nuestra calidad de vida hasta los envases de los alimentos que consumimos a diario e, incluso, en los mismos alimentos.

A pesar de los enormes avances que se han producido en la caracterización y mejora de estos polímeros, no hay que olvidar que, en nuestra actual sociedad, la mayoría de los plásticos y materiales basados en polímeros que se utilizan son polímeros derivados del petróleo. El petróleo es una fuente de energía de origen fósil, que algún día no muy lejano se agotará y, además, conforme la cantidad disponible vaya disminuyendo, su precio aumentará, y en consecuencia el precio de sus materiales derivados.

Por otra parte, no hay que olvidar que la mayoría de los polímeros derivados del petróleo son muy contaminantes y tardan muchos años en desaparecer del planeta, por lo que es fundamental promover la investigación en el desarrollo de los polímeros biodegradables, que son una alternativa limpia y eficaz para la sustitución de los polímeros tradicionales.

6. Bibliografía

-
- ¹ <http://www.zeplast.cl/plasticos-biodegradables/historia-de-los-bioplasticos+-20>
- ² García, S. Referencias históricas y evolución de los plásticos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 2009. vol.10, nº1, p. 71-80
- ³ G. Scott. *Degradable Polymers: Principles and Applications*, p. 237
- ⁴ <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>
- ⁵ San Andrés, M; Chércoles, R; De la Roja, JM; Gómez, M. Factores responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación: primeros resultados. *Factores responsables de la Restauración* p. 283
- ⁶ Barrera, J; Rodríguez, J; Perilla, J; Algecira, N. A study of poly(vinyl alcohol) thermal degradation by thermogravimetry and differential thermogravimetry. *Revista Ingeniería e Investigación*. 2007. vol 27 nº.2, p. 100-105
- ⁷ Rojas, A; M. Aranzazu, L, Gaviria,G; Carrero, J. Thermal degradation of polymethyl methacrylate in multiple extrusions. *Ingeniería y Competitividad*. 2014, vol 16, nº 2, p. 131 - 142
- ⁸ Rosales, C; Sabino, M; Rosestela,H. Estudio de mezclas de poli (ácido láctico) con polipropileno y nanocompuestos con montmorillonita. *Rev. LatinAm. Metal. Mater.* 2014, vol.34 nº.1
- ⁹ Lucas, N; Bienaime, C; Belloy, C; Queneudec, M; Silvestre, F; Nava-Saucedo, JE. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere*. 2008, nº73 p. 429–442
- ¹⁰ Tena, C; Salcido, F; Sandoval Z. Degradación enzimática de mezclas polietileno de baja densidad/almidón termoplástico. *Ingenierías*,2009, vol 12, nº45
- ¹¹ Nimisha R. Nair, Vini C. Sekhar, K. Madhavan Nampoothiri. Augmentation of a Microbial Consortium for Enhanced Polylactide (PLA) Degradation. *Indian Journal of Microbiology* (Jan–Mar 2016) 56(1):59–63
- ¹² Martin, R; Camargo, L; Miller, S. Marine-degradable polylactic acid. *Green Chemistry*, 2014, nº16, p. 1768-1773
- ¹³ Gómez, M; Rivera, JL; Mendoza, A; Robledo,J, Díaz N, Terres E. Degradación térmica y enzimática de redes poliméricas interpenetradas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2007, vol 8, nº5
- ¹⁴ D. R. Lu, C. M. Xiao*, S. J. Xu. Starch-based completely biodegradable polymer materials. *eXPRESS Polymer Letters*. 2009, vol.3, nº.6, p. 366–375
- ¹⁵ Isaad, J; El Achari A; Malek, F. Bio-polymer starch thin film sensors for low concentration detection of cyanide anions in water. *Dyes and Pigments*. 2013 vol.97 p.134-140
- ¹⁶ Huneault, M; Li, H. Preparation and Properties of Extruded ThermoplasticStarch/Polymer blends. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, vol. 126, p.96–108
- ¹⁷ Shoulders, M; Raines, R. Collagen structure and stability. *Annual Review of Biochemistry*. 2009, nº.78, p.929–958
- ¹⁸ Hoyer, M, Drechsel,N; Meyer, M; Meier, C; Hinüber, C; Breier, A; Hahner, J; Heinrich, G Rentsch, C; Garbe, L; Ertel, W; Schulze-Tanzil, G; Lohan, A. Embroidered polymer–collagen hybrid scaffold variants for ligament tissue engineering. *Materials Science and Engineering*. 2014, nº.43, p.290–299
- ¹⁹ Klemm, D; Heublein, B; Fink, H.P; Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*. 2005, nº.44, p.3358 – 3393
- ²⁰ Gross, R; Kalra, B. Biodegradable polymers for the environment. *Science*.2002, vol. 2, nº.297, p.803-807
- ²¹ Carreño, L; Caicedo, L; Martínez, C. Técnicas de fermentación y aplicaciones de la celulosa bacteriana: una revisión. *Ingeniería y ciencia*. 2012, vol. 8, nº.16, p. 307–335
- ²² Zulay ,G; Páez, M; Araujo, K; Aiello, C; Chandler, C. Gutiérrez, C. Quitina y Quitosano polímeros amigables. Una revisión de sus aplicaciones. *Revista Tecnocientífica URU*. 2011, nº1, p.53 - 58
- ²³ Falcón, A; Díaz, D; Ramírez, M.A. Hidrólisis enzimática de quitosana. *Actividad biológica del polímero y sus hidrolizados*. *Cultivos Tropicales*. 2004, vol. 25, nº. 2, p. 81-86
- ²⁴ González, C; Valbuena, A; Celis, B; Perentena, L; Colina, M. Degradación oxidativa de quitosano con peróxido de hidrógeno. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 2015, nº.16, p.43-68
- ²⁵ Ravi Kumar, M.N.V. Chitin and chitosan fibres: A review. *Bulletin of Material Science*. 1999 vol.22, nº5, p. 905-915
- ²⁶ Wan Ngh, W.S.;Fatinathan, S. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads. *Chemical Engineering Journal*. 2008, nº143, p. 62–72

-
- ²⁷ Luckachan, G ; Pillai, C.K. Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. *Journal of Polymers and the Environment*. 2011, nº. 19, p. 637–676
- ²⁸ Lima, L.T; Auras, R; Rubino, M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*. 2008, nº.33, p.820–852
- ²⁹ Madhavan, K; Nimisha, N; Rojan, J. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*. 2010, nº. 101, p. 8493–8501
- ³⁰ Bret, D; Lakshmi, N; Cato, L. Biomedical Applications of Biodegradable Polymers. *Journal of Polymer Science part b: polymer physics*. 2011, nº.49, p. 832–864
- ³¹ Lasprilla, A; Martinez, G; Lunelli, B; Jardini, A; Filho, R. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. *Biotechnology Advances*. 2012, nº.30, p.321–328
- ³² Lowe, C. Preparation of high molecular weight polyhydroxyacetic ester. U.S. Pat 2 668 162, 1954
- ³³ Middleton, J; Tipton, A. Synthetic biodegradable polymers as medical devices. *Medical Plastics and Biomaterials Magazine* 2006
- ³⁴ Sisson, A; Ekinci, D; Lendlein, A. The contemporary role of ϵ -caprolactone chemistry to create advanced polymer architectures. *Polymer*. 2013, nº.54, p.4333-4350
- ³⁵ González García, Y; Meza Contreras, JC; González Reynoso, O; Córdova López, J. Síntesis y biodegradación de polihidroxialcanoatos: plásticos de origen microbiano. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 2013, vol.29, nº.1, p.77-115
- ³⁶ Lakshmi S. Naira, Cato T. Laurencin. Biodegradable polymers as biomaterials. *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 762–798
- ³⁷ Pantazaki, A; Papanephytous, C; Pritsa, A; Liakopoulou-Kyriakides, M; Kyriakidis, D. Production of polyhydroxyalkanoates from whey by *Thermus thermophilus* HB8. *Process Biochemistry*. 2009, nº. 44, p.847–853
- ³⁸ Carpinea, R; Oliviera, G; Hellingwerf, K; Pollioc, A; Marzocchella, A. The Cyanobacterial Route to Produce Poly- β -hydroxybutyrate. *Chemical engineering transactions*. 2015, vol.43
- ³⁹ Gomes, D; Pachekoskill, W; Dalmolin, C; Marcondes, J. Natural additives for poly (hydroxybutyrate - CO - hydroxyvalerate) - PHBV: effect on mechanical properties and biodegradation. *Materials Research*. 2014, vol. 17, nº5, p.1145-1156
- ⁴⁰ Weng, Y; Wang, Ying; Wang, X; Wang, Yu-Zhong. Biodegradation behavior of PHBV films in a pilot-scale composting condition. *Polymer Testing*. 2010, vol. 29, p. 579–587
- ⁴¹ Vasile, C; Zaikov, G. Environmentally Degradable Materials Based on Multicomponent Polymeric Systems
- ⁴² Wang, Y; Chen, R; Cai, J; Liu, Z; Zheng, Y; Wang, H; Li, Q; He, N. Biosynthesis and Thermal Properties of PHBV Produced from Levulinic Acid by *Ralstonia eutropha*. *PLOS ONE*. 2013, vol.8, nº. 4
- ⁴³ Bat, E; Zhang, Z; Feijen, J; Grijpma, DW; Poot, AA. Biodegradable elastomers for biomedical applications and regenerative medicine. *FUTURE MEDICINE LTD*. 2014, vol. 9, nº.3, p.385-398
- ⁴⁴ Lee, H; Park, S.H; Lee, J.H; Jeong, B.Y; Kook Ahn, S; Muk Choi, Y; Jin Choi, D; Ho Chang, J. Antimicrobial and biodegradable PLGA medical sutures with natural grapefruit seed extracts. *Materials Letters*. 2015, nº. 95, p.40–43
- ⁴⁵ Sáez, V; Hernández, E; López, L. Liberación controlada de fármacos. aplicaciones biomédicas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 2003, vol.4, nº2
- ⁴⁶ García F, Guzmán M, Malpereces J, Aberturas R, Chacón M, Berges L. In vitro and in vivo studies of cyclosporin A loaded microspheres. I *Congreso Hispano-Luso de Liberación Controlada de Medicamentos*. Santiago de Compostela, España, Proceedings, 1995:53.
- ⁴⁷ Tim, S; Stock, U; Hrkach, J; Shinoka, T; Lien, J; Moses, M; Stamp, A; Taylor, G; Moran, A; Landis, W; Langer, R; Vacanti, J; Mayer, J. Tissue Engineering of Autologous Aorta Using a New Biodegradable Polymer. *Tissue engineered aortic autografts*. 1999; nº. 68, p.2298–2305
- ⁴⁸ Gentile, P; Chiono, V; Carmagnola, I; Hatton, P. An Overview of Poly(lactic-co-glycolic) Acid (PLGA)-Based Biomaterials for Bone Tissue Engineering. *International Journal of Molecular Science*. 2014, nº. 15, p.3640-3659
- ⁴⁹ Scarfato, P; Di Maio, L; Incarnato, L. Recent advances and migration issues in biodegradable polymers from renewable sources for food packaging. *Journal of Applied Polymer Science*. vol. 132, nº. 48
- ⁵⁰ Dukalska, L; Muizniece-Brasava, S; Kampuse, S; Seglina, D; Straumite, E; Galoburda, R; Levkane, V. Studies of biodegradable polymer material suitability for food packaging applications. *FOODBALT 2008*
- ⁵¹ Lu, D.R; Xiao, C.M; Xu, S.J. Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express polymer Letter*. 2009, vol.3, nº.6, p.366-375

-
- ⁵² Siracusa, V; Rocculi, P; Romani, S; Dalla Ros, M. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*. 2008, vol.19, nº.12, p. 634-643
- ⁵³ Hu, D; Wang, L. Fabrication of antibacterial blend film from poly (vinyl alcohol) and quaternized chitosan for packaging. *Materials Research Bulletin*. 2016, nº.78, p.46–52
- ⁵⁴ Arrieta, M; López, J; Hernández, A; Rayón, E. Ternary PLA–PHB–Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. *European Polymer Journal*. 2014, nº.50, p.255–270
- ⁵⁵ Avendaño-Romero, G.C; López-Malo, A; Palou, E. Propiedades del alginato y aplicaciones en alimentos. *Temas selectos de Ingenierías de Alimentos*. 2013, vol.7, nº1, p.87-96.
- ⁵⁶ Jobling, S. Improving starch for food and industrial applications. *Current Opinion in Plant Biology*. 2004, vol.7, nº. 2, p.210-218