

**BIOEMPAQUES PARA LA INDUSTRIA ALIMENTARIA A PARTIR DE
NANOCOMPUESTOS Y POLÍMEROS NATURALES**

**BIO-PACKAGES FOR THE FOOD INDUSTRY FROM NANO-COM-
POUNDS AND NATURAL POLYMERS.**

Ricardo Vizuite García¹. Isabel Cristina López Villacis². Andrea Verónica Delgado Ramos³. Giannine Alexandra Sánchez López⁴.

Docente Carrera Nutrición y Dietética, Facultad de Ciencias de la Salud, Universidad Técnica de Ambato¹.

Docente Carrera Ingeniería Agronómica, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Técnica de Ambato².

Docente Carrera Ingeniería Agropecuaria, Facultad de Industrias Agropecuarias y Ciencias Ambientales, Universidad Politécnica Estatal del Carchi³.

Ingeniera en Biotecnología Ambiental, Empresa de Agua Potable y Alcantarillado de Ambato EP- EMAPAA⁴.

ra.vizuite@uta.edu.ec1. ic.lopez@uta.edu.ec2.andrea.delgado@upec.edu.ec3. gsanchez@emapa.gob.ec⁴

Recibido: 27 de enero de 2021

Aceptado: 31 de mayo de 2021

Abstract

The systematic increase in consumption in the world has affected the amount of packaging used in the food industry. In this context, most of the materials used for food packaging are not biodegradable, which is a danger to the environment, as the number of landfills increases and the waste that fills them does not spontaneously disintegrate. In order to address this problem and develop ecological materials, different biopolymers are investigated, but due to their poor mechanical and barrier properties, they have not been used to replace common materials such as plastics. As an alternative for obtaining biomaterials are nanomaterials, which have a larger surface area, which favors interactions with the polymer matrix and its performance. Therefore, this recent development of polymer-based nano-biocomposites are known as “green nanocomposites” and are profiled as the materials of the future. For the above reasons, this project is of great interest to develop new materials for use in the food industry, and with the use of these natural polymers to reduce the impact on the environment.

Keywords: Natural Polymers, Nanocomposites, Bio-packaging, Food

1. Introducción

El uso de envases para alimentos a nivel mundial contribuye en gran medida a garantizar la inocuidad del producto, a disminuir las pérdidas y desperdicio de los alimentos lo que incrementa y fortalece el comercio mundial y fomenta el desarrollo económico de las distintas economías (Manalili. N, 2011) El incremento sistemático de consumo causa el aumento de la cantidad de envases utilizados para uso alimentario lo que conlleva un peligro inminente para el medio ambiente, en donde el número de vertederos aumenta y los residuos que lo llenan tienen un tiempo de degradación amplio, por lo que no se desintegran con facilidad, una cantidad significativa de estos residuos son envases de alimentos (Kaczmarek, H. 2003)

Los plásticos son los más utilizados en la industria alimentaria ya que presentan características como transparencia, propiedades mecánicas y estabilidad térmica. Estos plásticos se elaboran a partir de productos petroquímicos como el tereftalato de polietileno (PET), cloruro de polivinilo (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y poliamida, los cuales no son biodegradables por lo que impactan de forma negativa al medio ambiente (Elizondo et al., 2011). Entre los efectos en el medio ambiente, está que generan residuos peligrosos como yodo, cloro, mercurio y arsénico (Pérez, C. 2012).

En las últimas dos décadas, se ha generado un creciente interés por el desarrollo de polímeros a partir de materiales biodegradables para reducir la dependencia y producción de materiales sintéticos no degradables que representan la generación de desechos a nivel mundial, también se busca añadir propiedades activas en

los sistemas de envasado de alimentos como propiedades antimicrobianas, prevención de humedad entre otros (Cáseres, C. Caracheo, M. 2017)

Los polímeros naturales o biopolímeros son compuestos orgánicos de variado peso molecular, formados por unidades repetitivas conocidas como monómeros (Elmore et al., 2015), su desarrollo difiere de los plásticos sintéticos ya que están hechos de materiales orgánicos y su degradación se produce por microorganismos bajo condiciones adecuadas de temperatura, humedad, disponibilidad de oxígeno lo cual evita la producción de toxinas dañinas para el ambiente (Cáseres, C. Caracheo, M. 2017)

Mediante la aplicación de nanotecnología se abren nuevas posibilidades para mejorar no sólo las propiedades del material sino también la relación costo-precio-eficiencia, estos nanomateriales son un material híbrido que tiene una matriz biopolimérica reforzada con una fibra de escala nanométrica, por lo que le confiere al producto final una notable mejora en sus propiedades mecánicas, térmicas, fisicoquímicas y ambientales (Elizondo et al., 2011).

Entre los nanomateriales tenemos por ejemplo el almidón, que es usado para desarrollar películas para embalaje amigables con el ambiente, de bajo costo, biodegradable y renovable; aunque con ciertas limitaciones como la baja propiedad de barrera contra el agua y mecánicas.

Por otro lado, la quitina es un biopolímero abundante en el medio no es tóxico, es biocompatible con facilidad, pruebas realizadas con este nanocompuesto provee propiedades mecánicas y propiedades de barrera en las películas fabricadas (Elizondo et al., 2011).

2. Desarrollo

Polimeros

Desde el año 1930 la ciencia de los polímeros ha venido surgiendo, de acuerdo a su origen puede ser naturales o sintéticos, donde los sintéticos contienen normalmente entre uno y tres tipos diferentes de unidades que se repiten y los polímeros naturales o biopolímeros pueden formar estructuras mucho más complejas, cabe recalcar que todos ellos son considerados de gran importancia, son indispensables para la humanidad, como por ejemplo para su vestido, transporte, habitación y comunicación (Gomis, 2012).

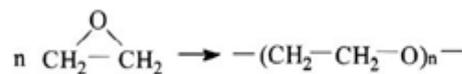
Es así como podemos considerar a un polímero como una gran molécula que está conformada por la repetición de pequeñas unidades químicas simples; pueden ser lineales y también ramificados que pueden formar retículos tridimensionales (Billmeyer, 2020). Cada unidad repetitiva que conforma un polímero se denomina monómero; el grado de polimerización es la longitud de la cadena de un polímero donde está especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena. Hablamos de homopolimerización o de homopolímero cuando parte de un único tipo de molécula y si parte de dos o más moléculas diferentes que se repiten en la cadena hablamos de copolimerización, comonómeros y copolímero (Castaños, 2018).

Dentro de las reacciones de polimerización tenemos: Reacciones de adición: Con estas reacciones se logra obtener polímeros de adición cuya unidad estructural de repetición posee la misma composición que la de su monómero de partida, como podemos observar en la tabla 1 (Gomis, 2012).

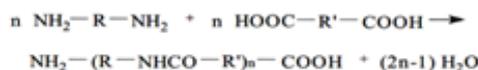
Los más importantes son los que están formados a partir de monómeros que contienen un doble enlace carbono-carbono por ejemplo la polimerización del policloruro de vinilo (PVC):



Ejemplo de polímeros de adición que se obtienen a partir de monómeros cíclicos tenemos al poli (óxido de etileno) (POE) (Gomis, 2012).



Reacciones de Condensación: En cuanto a los polímeros de condensación se forman a partir de monómeros polifuncionales por diversas reacciones con la posible eliminación de una pequeña molécula, como por ejemplo puede ser el agua (Billmeyer, 2020). Así tenemos como un ejemplo típico la formación de poliamidas que se forman a partir de una reacción entre diaminas y ácidos carboxílicos:



En donde R y R' son considerados como grupos alifáticos o aromáticos. Otros ejemplos se presentan en la tabla 2.

Tabla 1. Polímeros de adición de uso frecuente

Polímero	Abreviatura	Unidad de repetición
Poli(etileno)	PE	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Polipropileno	PP	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$
Poli(estireno)	PS	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$
Poli(cloruro de vinilo)	PVC	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$
Poli(acrilonitrilo)	PAN	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}-$
Poli(metacrilato de metilo)	PMMA	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-$
Polibutadieno (1,4-cis)	PB	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}=\text{CH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$

Fuente. Gomis, 2012

Tabla 2. Polímeros de condensación

Polímero	Abreviatura	Unidad de repetición
Poliéster		$-\text{R}-\text{OCO}-\text{R}'-\text{COO}-$
Poli(amida)	PA	$-\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}'-\text{CO}-$
Poli(carbonato)	PC	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$
Poli(etilenterftalato)	PET	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$
Poli(uretano)	PU	$-\text{NH}-\text{COO}-\text{R}-\text{OCO}-\text{NH}-\text{R}'-$
Resina de fenol-formaldehído	PF	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$

Fuente. Gomis, 2012

CLASIFICACIÓN DE POLÍMEROS

Según la fuente de donde provienen estos se clasifican en: no renovables y renovables. En las figuras 1 y 2 se muestra su clasificación (Charo, 2015).

POLÍMEROS BIODEGRADABLES

Son aquellos capaces de ser degradados medioambientalmente. Representan una nueva generación de materiales que reducen significativamente el impacto ambiental en términos de consumo de energía y generación de residuos después de su utilización, estos deben comportarse en

principio como los materiales plásticos tradicionales procedentes de fuentes fósiles (petróleo) (Charo, 2015).

Los polímeros biodegradables se pueden clasificar en función de la fuente de la que proviene como se evidencia en la Figura 2 o también a partir de su proceso de fabricación, como:

- Polímeros extraídos o removidos directamente de la biomasa: polisacáridos como almidón, celulosa y quitina.
- Polímeros producidos por síntesis química clásica utilizando monómeros biológicos de fuentes renovables como: ácido poli-

láctico (LLA) ácidos glicoles (PGA) y policaprolactonas (PCL).

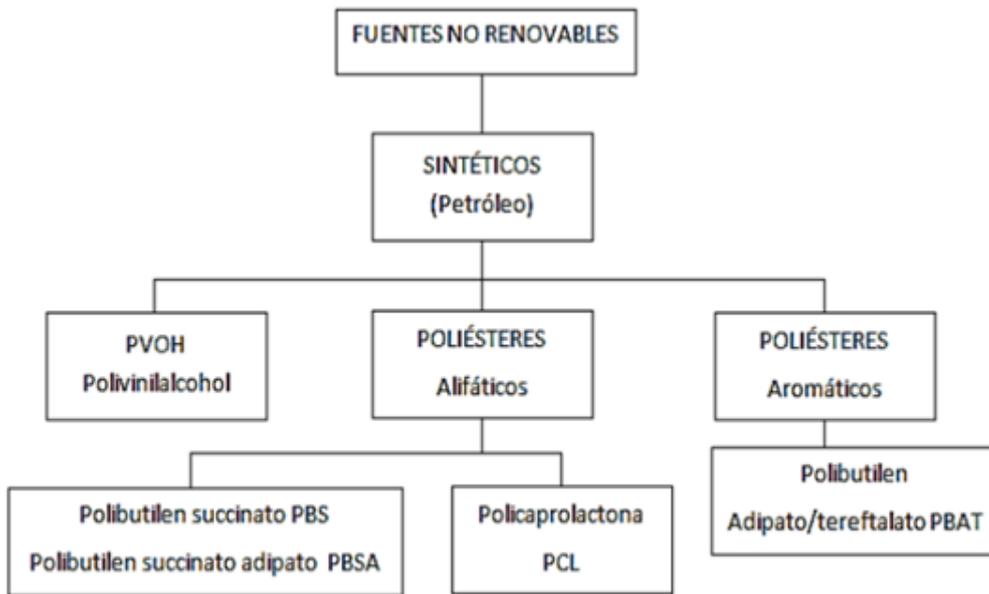


Figura 1. Polímeros provenientes de fuentes no renovables
Fuente: Charo, 2015

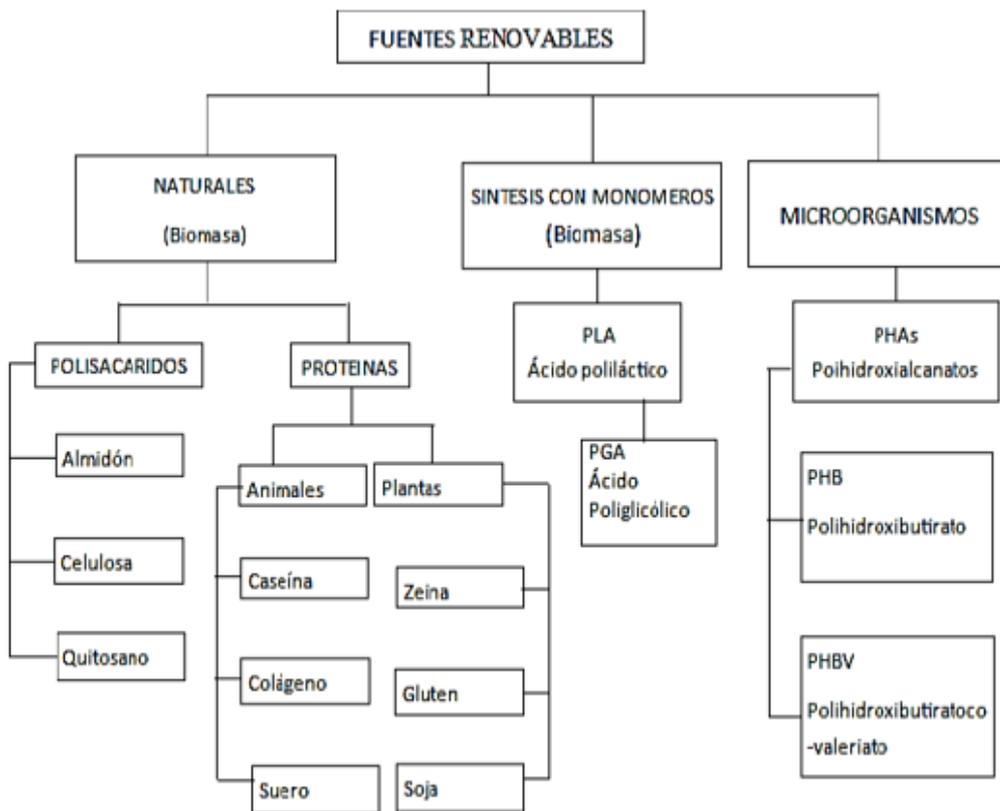


Figura 2. Polímeros provenientes de fuentes renovables
Fuente: Charo, 2015

- Polímeros producidos por microorganismos, bacterias productoras nativas o modificados genéticamente, en el cual se engloba a: Polihidroxialcanoatos (PHA), poli-3-hidroxibutarato (PHB).
- Polímeros producidos por mezcla de polímeros biodegradables como: Polivinilalcohol (PVOH) y polica-prolactonas (PCL) (Charo, 2015).

Para que los materiales poliméricos sean considerados biodegradables, es indispensable que contengan en la cadena principal grupos que se puedan romper con facilidad por la acción de agentes externos de la naturaleza física o química. La biodegradación puede ser parcial, la cual consiste en la alteración en la estructura química del material y la pérdida de propiedades específicas o total cuando el material es degradado totalmente por la acción de microorganismos con la producción de CO₂ (bajo condiciones aeróbicas) y metano (bajo condiciones anaeróbicas), agua, sales minerales y biomasa (Rosales, 2016).

FUENTES DE QUITINA

La quitina (del griego tunic, envoltura) se encuentra distribuida ampliamente en la naturaleza y, después de la celulosa (materia base del papel), es el segundo polisacárido en abundancia. Sus fuentes principales son el exoesqueleto (caparazón) de muchos crustáceos, alas de insectos (escarabajos, cucarachas), paredes celulares de hongos, algas, etc. Sin embargo, la producción industrial de este biomaterial prácticamente se basa en el tratamiento de las conchas de diversos tipos de crustáceos (camarones, langostas, cangrejos y krill) debido a la facilidad de encontrar estos materiales como desecho de las plantas procesadoras de estas especies (Velásquez, 2006). Por su parte, el quitosano se puede

encontrar de forma natural en las paredes celulares de algunas plantas y hongos, por ejemplo, en el *Mucor rouxii* llega a representar hasta un tercio de su peso (Velásquez, 2006).

La fuente más importante de quitosano, a nivel industrial, lo constituye la quitina, la cual, mediante un proceso de desacetilación química o enzimática, ha permitido producirlo a gran escala. Desde el punto de vista químico, los procesos para obtener la quitina y el quitosano son relativamente sencillos, aunque el tratamiento con álcali concentrado a temperaturas relativamente altas implica riesgos importantes para los operadores de las plantas de producción y hostilidad hacia el ambiente. Adicionalmente, ambos procesos pueden concatenarse fácilmente como se aprecia en la siguiente figura (Velásquez, 2006).

FUENTES DE ALMIDÓN

El almidón es una materia prima con un amplio campo de aplicaciones que van desde la impartición de textura y consistencia en alimentos hasta la manufactura de papel, adhesivos y empaques biodegradables (Hernandez, et.al, 2008).

Estructuralmente, el almidón consiste en dos polisacáridos químicamente distinguibles: la amilosa y la amilopectina. La amilosa es un polímero lineal de unidades de glucosa unidas por enlaces α (1-4), en el cual algunos enlaces α (1-6) pueden estar presentes (Hernandez, et.al, 2008).

Las fuentes convencionales más importantes para la extracción de este polisacárido son los granos de cereales como el maíz, trigo, arroz y sorgo; tubérculos como la papa, yuca, boniato y sagú; encontrándose también en hojas, semillas de leguminosas y frutas.

Entre las materias primas que pueden ser utilizadas como nuevas fuentes de extracción de este polímero se encuentran los tubérculos, cuyos cultivos más importantes a nivel mundial son la yuca (*Manihot esculenta*), batata (*Ipomea batata*), papa (*Solanum tuberosum*), ñame (*Dioscorea spp.*), ocumo (taro, ayutia = *Colocasia esculenta*) y tannia (*Xanthosoma spp.*). (Hernandez, et.al, 2008).

Este carbohidrato, de reserva de los vegetales, se obtiene comercialmente de los tubérculos, raíces y de los granos de cereales, de las raíces y de los tubérculos. Consiste en un polímero de D-glucosa. En la Tabla 2 se muestra el contenido de almidón de algunos tipos de papa (Charo, 2015).

Tabla 3. Porcentaje de almidón presentes en varios tipos de papa (Charo, 2015).

Variedad de papa	% Almidón en base húmeda	% Almidón en base seca
Yema de huevo	13,99	55,51
Superchola	19,41	75,87
Roja	14,69	71,39
Violeta	14,04	47,91
Esperanza	10,73	48,59

Fuente: (Villareal, 2012)

La estructura del almidón se encuentra constituido por dos moléculas: de la amilosa y la amilopectina

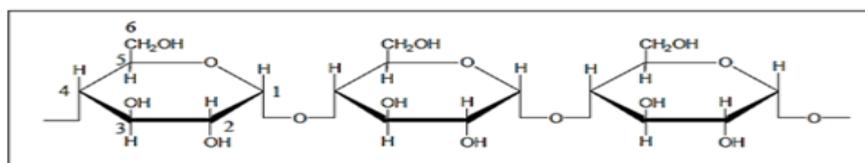


Figura 4. Amilosa, polímero de unidades por enlace α 1-4.
Fuente: Charo, 2015

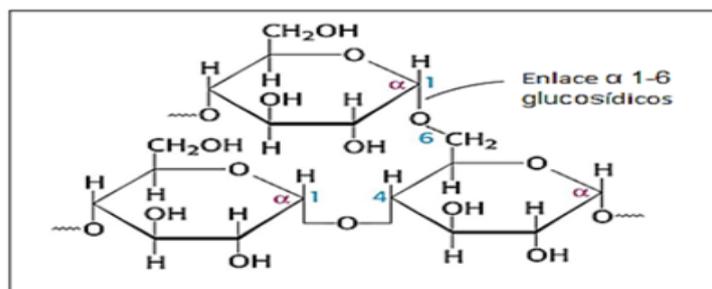


Figura 5. Amilopectina, enlaces α 1-4 y enlace α 1-6 glucosídicos
Fuente: Charo, 2015

NANOMATERIALES

La nanotecnología nace de las ideas de Richard Feynman, quien es considerado el padre de la "nanociencia", premio Nóbel de Física, quien en 1959 propuso fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas (Díaz, 2012).

Si hablamos desde el punto de vista de la ciencia de los materiales, a los nanomateriales se los considera como un material (natural o fabricado) que puede contener partículas sueltas o estar formando un agregado y además presentar una o más dimensiones externas con tamaños comprendidos entre 1 a 100 nm (Camacho & Zapata, 2017) en donde dichas estructuras presentan una alta proporción de superficie-volumen, siendo ideal para diversas aplicaciones que involucran materiales compuestos, reacciones químicas, transporte de drogas, liberación controlada de sustancias en tecnologías de envase activo, entre otras (INSHT, 2015).

Otro motivo de interés respecto a estos materiales es que cuando se manipula la materia a la escala de átomos y moléculas, demuestra fenómenos y propiedades totalmente nuevas, lo que ha permitido el desarrollo de una gran variedad de materiales, aparatos y sistemas novedosos (Díaz, 2012).

Muchos de estos nanomateriales son utilizados para la elaboración de pinturas hecho a base de "nanopigmentos", también se utiliza en la elaboración de "nanofármacos", los cuales ingresan y viajan de forma más rápida y efectiva por el cuerpo, en fin, las aplicaciones que tienen estos nanomateriales son en gran cantidad, abarcan los campos desde la electrónica hasta la medicina. Cabe recalcar que investigaciones recientes han demostrado

que estos nanomateriales presentan características como: son excepcionalmente duros, fuertes, dúctiles a altas temperaturas, resisten el desgaste, la corrosión, la erosión y además son químicamente muy activos (Lizarazo, González, Arias, & Guarguati, 2018).

MÉTODOS DE FABRICACIÓN DE NANOMATERIALES

Para la fabricación de nanomateriales se puede utilizar procesos de molienda del material a granel (métodos top-down), es una técnica descendente que consiste en la división de un material macroscópico o puede ser de un grupo de materiales sólidos hasta llegar a un tamaño nanométrico; el otro método de síntesis (método bottom-up), es una técnica ascendente que consiste en la fabricación de nanopartículas que poseen una capacidad de autoensamblarse o de autoorganizarse a través de la condensación de átomos o de entidades moleculares en una fase gaseosa o en una fase líquida (Gómez, 2018). Estos dos métodos son los más comunes para fabricar nanomateriales y se pueden llevar a cabo en fase gaseosa o en fase líquida o también en fase coloidal (INSHT, 2015).

NANOMATERIALES Y NANOCOMPUESTOS PARA EMPAQUES

Dependiendo de las dimensiones nanométricas, los nanomateriales se clasifican en tres tipos:

- De dos dimensiones (nanofibras y nanotubos de carbono) para conferir propiedades físicas como resistencia y rigidez para los empaques en distintas industrias.
- Nanocapas delgadas, para mayor rendimiento de las propiedades de barrera. El recubrimiento

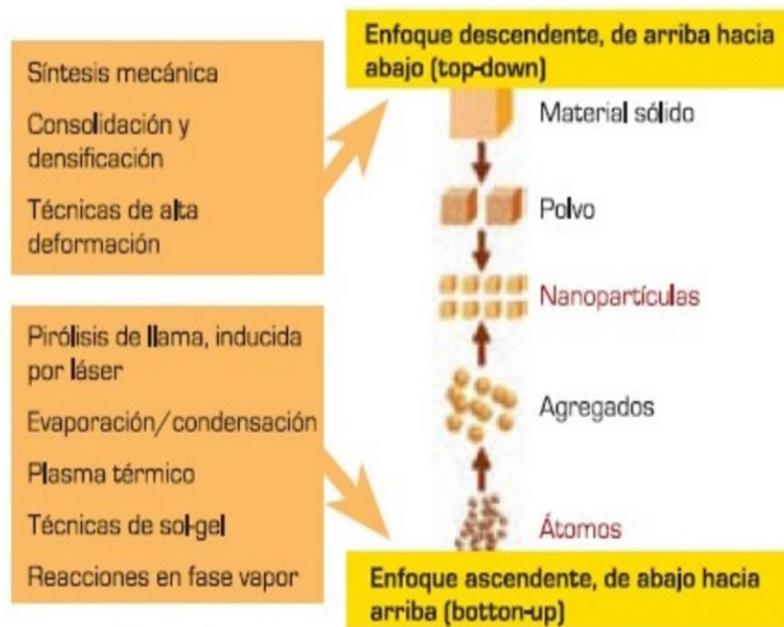


Figura 6. Métodos de fabricación de nanomateriales.
Fuente: INSHT, 2015.

puede ser alrededor de 50 nm de espesor, considerado entonces como nanomaterial de una dimensión.

- De tres dimensiones, como las nanopartículas que tienen gran potencial para liberar o capturar productos químicos, como las usadas para la recolección de residuos en la eliminación de oxígeno o de productos químicos (Elizondo, et.al, 2011).

PROPIEDADES DE POLÍMEROS CON NANOMATERIALES

Las propiedades de los polímeros se modifican en función: Compuesto, forma, tamaño de polímeros con nanomateriales, cantidad añadida, dispersión y condiciones de adición.

Nuevas propiedades gracias a los nanomateriales: Anti-olor, retardante de llama, protección UV, resistencia al agua, anti-rayado y Propiedades barrera (Campos, 2014).

PELÍCULAS BIODEGRADABLES

En general, los biopolímeros se utilizan en forma de películas. Sólo los biopolímeros de alto peso molecular se utilizan debido a que proporcionan una gran fuerza de cohesión y capacidad de fusión. El grado de cohesión de la matriz de biopolímero afecta las propiedades de este, tales como: la densidad, compacidad, porosidad, permeabilidad, flexibilidad y fragilidad. El principal mecanismo de formación de las películas de polisacáridos es la ruptura de los segmentos del polímero y la reformación de la cadena como película por la evaporación de un disolvente hidrófilo. (Elizondo Camacho, Vega Baudrit & Campos Gallo, 2011).

La película biopolimérica es una extensa red de interacción del mismo biopolímero en una estructura tridimensional. Tiene una matriz de polímeros reordenada

especialmente con todos los materiales incorporados a la película, como: biopolímeros, plastificantes, solventes y otros aditivos (otros plásticos de base petroquímica). Al igual que otros plásticos de origen petroquímico, las películas biopoliméricas naturales pueden ser procesadas por varios métodos, sin embargo, existen dos procesos base: seco y húmedo, que se utilizan para su preparación (Rhim & Ng, 2007)

Proceso Seco

Según Rhim & Ng (2007), este proceso se basa en las propiedades termoplásticas de algunos biopolímeros. En este método, los biopolímeros termoplásticos en condiciones de bajo contenido de humedad se calientan por encima de su temperatura de transición vítrea mediante extrusión o métodos de termocompresión formándose las películas después del enfriamiento. Las películas que usan proteína y almidón han sido procesadas por este método. Teniendo en cuenta el tipo de polímero algunas deben ser plastificados antes de su procesamiento.

La extrusión de biopolímeros es la preferida para la producción de alto rendimiento destinada a aplicaciones como el envasado. El método de termocompresión es también útil como método de procesamiento debido a su simplicidad y capacidad para producir películas sin solubilización. En estos procesos, la energía mecánica específica, el impacto de cizallamiento, la presión, el tipo de plastificante, tiempo y temperatura son parámetros importantes para determinar las propiedades de la película. Todos determinan el alcance de los cambios de conformación, agregación y la química de los enlaces cruzados que se producen (Rhim & Ng, 2007).

Aunque el método en seco requiere de más equipo, tiene algunas ventajas importantes como la disminución de la solubilidad de las películas resultantes mediante la creación de una red altamente reticulada (Elizondo Camacho et al., 2011)

Proceso Húmedo

A veces también llamado método de fundición con disolvente. Se basa en el secado de la solución formadora de la película, lo que implica los pasos de solubilización, colado y secado. El primer paso es preparar una solución formadora de película (SFP) disolviendo un biopolímero en un disolvente apropiado como: el agua, alcohol o un disolvente orgánico. Sin embargo, los sistemas de disolventes de grado alimentario para películas comestibles y los recubrimientos se limitan al agua, etanol o solventes que no generen residuos tóxicos en el producto. A veces la solución disuelta que forma la película se calienta o se ajusta el pH para mejorar la formación de la película o las propiedades de esta. Posterior a ello, la solución se seca para hacer una matriz de película por fundición en una superficie plana o en un secado de tambor calentado. Para la formación efectiva de una película cohesiva, las interacciones son fundamentales para formar una red tridimensional continua. La naturaleza, el tipo y el alcance de la interacción depende de los polímeros involucrados y de las condiciones de formación de la película, como la temperatura y la velocidad de secado, el contenido de humedad, el tipo de disolvente, la concentración del plastificante y el pH (Rhim & Ng, 2007).

MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LA PELÍCULA

La aplicación específica de los biopolímeros naturales requiere que los materiales tienen suficiente rigidez y fuerza durante su vida útil, pero eventualmente se biodegrada. Lograr la combinación necesaria de propiedades de los biopolímeros es muy difícil debido a su inherente sensibilidad al agua y a su relativa baja rigidez y resistencia, especialmente a los ambientes húmedos. Las películas biopoliméricas preparadas a partir de polisacáridos o hidrocoloides forman películas fuertes, pero tienen baja resistencia al agua que los polímeros sintéticos por que tienden a absorber humedad se abultan y pierden las propiedades mecánicas (Rhim & Ng, 2007).

Actualmente, la importancia de una investigación de este tipo radica en mejorar las propiedades físicas de las películas basadas en biopolímeros donde tenga baja hidrofiliidad y mejores propiedades mecánicas. De lo investigado podemos establecer que los métodos de modificación física incluyen laminación, adición de partículas o emulsiones, perforación, recubrimiento, recocido o curado (Santiago, 2015).

Uno de los métodos más utilizados para mejorar las propiedades de barrera a la humedad de las películas de biopolímeros es incluir aditivos que son de naturaleza hidrófoba. En consecuencia, puede adicionarse materiales lípidos como lípidos neutros, ácidos grasos o ceras para mejorar la humedad y las propiedades de barrera de estas películas. También se adiciona polímeros sintéticos o agentes reticulantes con sales de Ca y Zr para mejorar la resistencia al agua. Las ventajas de estas películas es que tiene baja permeabilidad al oxígeno, lo que puede reducir la tasa de respiración de los productos que en estos se almacenen (Santiago, 2015).

Aunque el método en seco requiere que las películas deben tener requerimientos funcionales en tres aspectos: los referidos a sus propiedades de barrera, es decir, debe ser una barrera selectiva contra transmisión de gases, vapores y solutos. Los requerimientos deben estar enfocadas en sus propiedades sensoriales (transparente, inodoros e insípidos) y de sus propiedades mecánicas (manejabilidad, tensión y elasticidad) (Hernández, 2010)

MÉTODOS DE EXTRACCIÓN

EXTRACCIÓN DEL POLÍMERO

Extracción del Almidón

1. Selección de la variedad de papa, con base a estudios previos referentes al contenido de almidón en diferentes variedades de papa se selecciona a la papa superchola por poseer mayor contenido de almidón como se muestra en la tabla 3.
2. Clasificación de la papa y lavado. Con ayuda de un estropajo rugoso se limpia las papas y se seleccionan las más homogéneas.
3. Pelado y rallado. Se pelan y pesan las papas peladas hasta obtener 1 kilogramo. Luego se ralla cada una de las papas y se coloca en agua para evitar su oxidación.
4. Lavado y filtrado. Se coloca la papa rallada en la tela filtrante y se realiza varias lavadas con agua hasta observar que el agua de lavado sea lo más transparente posible. Recoger las aguas de lavado en la tina plástica, dejar decantar por 12 horas y eliminar el agua.
5. Secado. Recoger el precipitado (almidón) en bandejas de vidrio resistentes al calor. Dejar en la estufa a 30 °C, 60 °C, 80 °C y de 95 a 105 °C, por un tiempo de 6 horas

a cada temperatura (Charo, 2015).

En el siguiente diagrama de flujo (Figura 7) se resumen los procesos para la obtención del almidón:

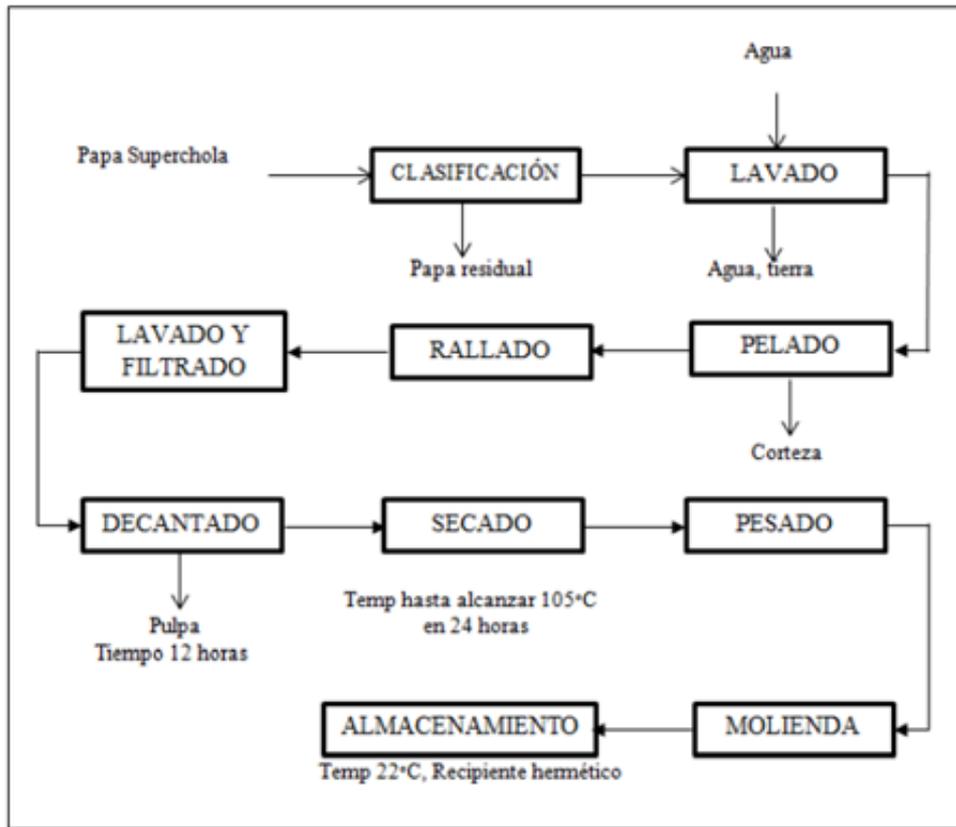


Figura 7. Diagrama de flujo de la obtención de almidón de papa
Fuente: Charo, 2015

Tabla 4. Rendimiento del almidón en papa

Variedad de papa	% Almidón base húmeda	% Almidón base seca
Superchola	19,41	75,87

Fuente: Villarreal, 2012

1. Preparación de la materia prima: Se parte de los caparazones de crustáceos, especialmente de langosta, cangrejo y mejillón recolectados en industrias procesadoras de productos marinos y en restaurantes. Cada caparazón se lava con agua potable para retirar la materia orgánica, se seca en una estufa a 40 °C por 2 horas y finalmente se tritura y tamiza hasta obtener tamaños de partícula entre 0,8 mm y 1,5 mm.

2. Desproteínización: Utilizando una solución de hidróxido de sodio (NaOH, grado analítico), a concentraciones de 3%, 3,5% y 4%, se remueve las proteínas existentes en una relación sólido: líquido 1:10, a una temperatura a 95°C, bajo agitación constante durante 1, 2 y 3 horas. Posteriormente se filtra al vacío y se neutraliza con agua desionizada.

3. Desmineralización: Para remover los carbonatos de calcio de los caparazones se realiza mediante inmersión de la muestra en solución de HCl, a concentraciones de 0,5N, 1N y 2N en una relación sólido: líquido 1:5 a temperatura ambiente, bajo agitación constante, por tiempos de 1 y 2 horas. Posteriormente la muestra se filtra y se lava.

4. Purificación: Para obtener una quitina completamente libre de residuo de carbonato de calcio, se realiza una inmersión de las muestras desmineralizadas en una solución de hidróxido de sodio (NaOH grado analítico) a concentraciones de 3% y 3,5%, en una relación sólido: líquido 1:5, a una temperatura de 100°C por 1 hora. Seguidamente las muestras se filtran, se lavan y secan a 80°C por 30 minutos. Terminada esta etapa se obtiene la quitina (Escobar, et.al. 2013).

Rendimiento

A partir de 10 gramos de cáscaras secas se obtiene 2 gr. de

quitina con un rendimiento aproximado del 20 % (Barra, 2012).

ELABORACIÓN DEL NANOMATERIAL

Para la elaboración de nanomateriales de almidón y quitina se utiliza el método de la nanoprecipitación y ultrasonido que son considerados como métodos muy simples y fiables para la producción de nanopartículas con el tamaño deseado.

El método de nanoprecipitación: esto implica la adición gota a gota de una solución diluida de almidón en un solvente y el método de ultrasonido reduce el tamaño al romper los enlaces covalentes en el material polimérico, esto se produce debido a las intensas fuerzas de corte o los efectos mecánicos asociados con el colapso de las microburbujas por las ondas sonoras, es un procedimiento sencillo, eficaz y respetuoso con el medio ambiente. Esta técnica es simple y conveniente en términos de seguridad, costo y permite obtener un mejor rendimiento con el tamaño de partícula deseado (Urrejola, y otros, 2018).

Para la síntesis de las nanopartículas de almidón se utiliza una solución de almidón al 1,5%, se precalienta a 80 °C en una solución de NaOH 0,1M y se agitaron continuamente durante 30 minutos con un agitador magnético. La solución de almidón obtenida luego es sonicada a 40 KHz usando un sonicador de sonda fxd (Q55-Qsonica) por 30 minutos en intervalos de 5 minutos para evitar el calentamiento excesivo. Luego la solución resultante fue entonces co-precipitada por el etanol en la proporción de 1:2 bajo agitación magnética continua. El precipitado obtenido luego se centrifuga a 8000 rpm durante 15 minutos

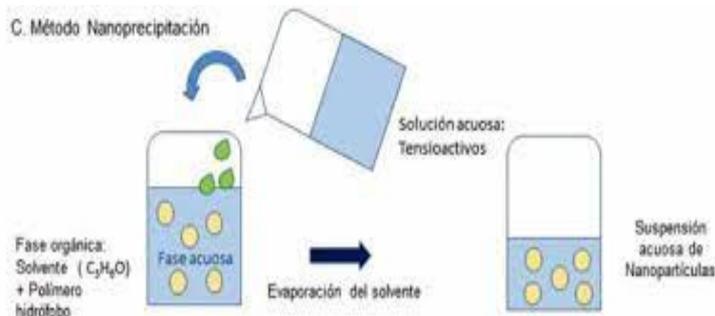


Figura 8. Método de nanoprecipitación.
Fuente: Urrejola, y otros, 2018.

y luego se liofiliza utilizando un secador de congelación (Telstar-Cryodos). Las muestras de polvo se almacenaron a 4 °C para su posterior análisis (Mudasir, Ifra, Quingrong, & Hassan, 2020). De la misma forma se procede para la obtención de nanomateriales de quitina.

Los nanomateriales actúan como una barrera física que retrasa el paso del oxígeno a través de la matriz polimérica del nanomaterial. El retraso resultante en la velocidad de difusión permite que el alimento mantenga sus propiedades organolépticas por más tiempo, aumentando así su vida útil.

ELABORACIÓN DE PELÍCULAS BIODEGRADABLES

Se elaboran las películas bajo un proceso húmedo de formación, como se explicó anteriormente, se requiere la formación de soluciones formadoras de películas (SFP). Para ello el polisacárido nanoestructurado (almidón o quitina) se disuelve en un compuesto polar para el caso del almidón se disuelve en 100 mL de agua destilada y el quitosano se disuelve en 300 mL de solución al 3% de ácido acético o 300 mL de solución al 1% de ácido láctico. Las suspensiones se homogenizan el almidón por 10 minutos a temperatura

ambiente y posteriormente se calienta a 85°C durante 20 minutos; y, el quitosano por su parte se disuelve a 60°C durante 60 minutos, se enfría hasta 25°C y se filtra para eliminar cualquier impureza presente.

Se adiciona 0,3 mL/g de glicerol como plastificante y se agita durante 15 minutos hasta obtener una dispersión total. Con las SFP se procede a la elaboración de películas mediante la técnica de moldeo. Los moldes son platos de acrílico con marco cerrado de 10 x 20 cm. Las finas películas se dejan secar durante 72 horas a 25°C sobre láminas de papel de cera y en un desecador.

El diagrama general para la obtención de películas biodegradables por proceso húmedo se encuentra en la figura 9.

Según Santiago (2015) las películas obtenidas se deberán evaluar en función de sus:

- Propiedades mecánicas: Pruebas de esfuerzo y deformación entre ellas las más comunes y principales que se caracterizan son: tensión a la fractura (TF), el porcentaje de elongación (%E), el módulo de elasticidad (ME) a través de la prueba de Creep y tiempos de relajación longitudinal.

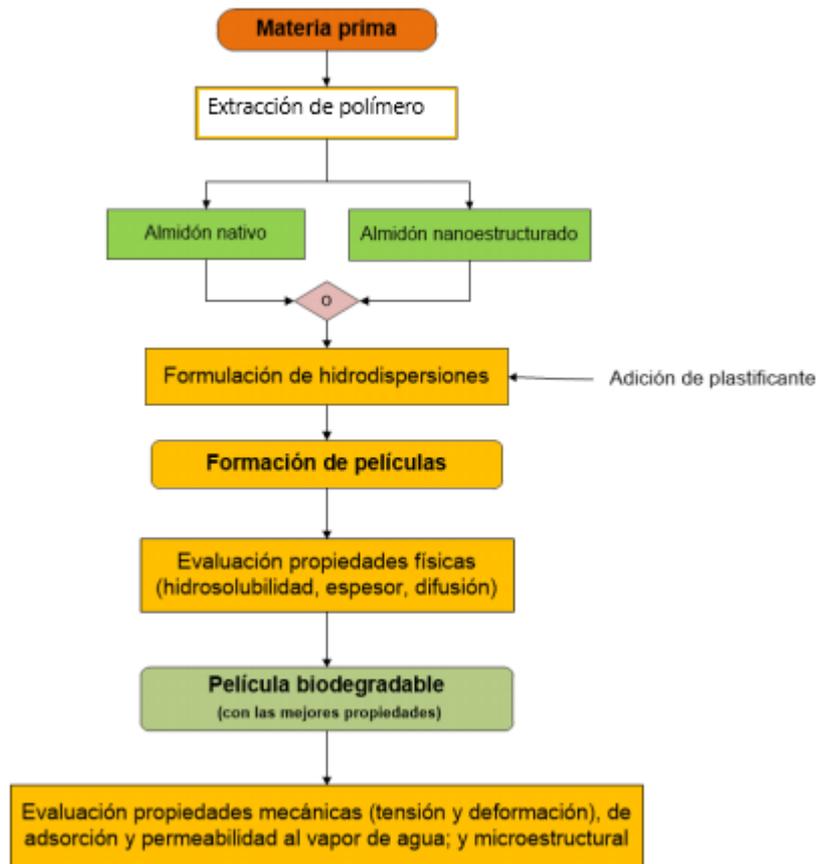


Figura 9. Diagrama general de elaboración de películas
Fuente: Santiago, 2015

- Propiedades de adsorción.
- Propiedades de permeabilidad al vapor de agua (PVA).
- Propiedades nanoestructurales.

APLICACIONES

INDUSTRIA ALIMENTARIA

Una de las industrias que ha presentado un crecimiento significativo en las últimas décadas es la de los polímeros, la misma que ha diversificado su portafolio de productos plásticos incursionando en todos los sectores. La mayor parte de su producción la dedican a la producción y comercialización de productos plásticos como fundas utilizadas para el contacto de alimentos y de uso doméstico

a base de polietileno de baja densidad (Boletín mensual sectorial de MIPYNES, 2019).

Sin embargo, el uso de materiales plásticos de uso doméstico también representa un problema de contaminación incontrolable que afecta al planeta, de acuerdo a información de la Organización Mundial de Salud (OMS, 2019) la contaminación generada afecta al medio ambiente por su vertido a fuentes vivas como ríos, lagos, océanos, también la quema de éstos materiales genera contaminación a nivel atmosférico por la presencia de sustancias nocivas (Benalcázar D., 2019).

Ante esta situación, la tecnología actual presenta la oportunidad de investigar

compuestos orgánicos mediante la extracción de nanomateriales para su uso en la fabricación de productos de empaques con propiedades ecológicas que son considerados como los polímeros de la nueva generación. Estos materiales con características biodegradables pueden ser descompuestos de forma aerobia o anaerobia por la acción de microorganismos o por la acción enzimática de los mismos a través de condiciones normales que permiten su degradación. Estos materiales plásticos obtenidos por extracción de nanomateriales a partir de productos orgánicos se los conoce como biopolímeros y que generalmente son obtenidos de fuentes naturales a partir de almidón de maíz o trigo y son fabricados en pequeña escala debido a su alto valor, la obtención de estos biopolímeros se realiza mediante la extracción de polímeros de biomasa y su síntesis fermentación microbiana (Oliva G., 2012).

Existen otras fuentes naturales para la obtención de biopolímeros principalmente aquellos que contienen compuestos como la quitina y quitosano, éstos son abundantes en la naturaleza y su fuente principal son los crustáceos y hongos, caracterizándose por poseer una estructura polimérica lineal de alto peso molecular. La extracción y aplicación de estos biopolímeros es muy amplia, entre ellos en la industria de alimentos como espesantes, gelificantes y emulsificantes, en el tratamiento de agua como coagulantes en procesos de potabilización, en la elaboración de películas biodegradables para la fabricación de empaques, recubrimientos, envolturas, bolsas, etc, (Zulay M. et al., 2011).

DISCUSIÓN

Los polisacáridos de origen natural como el almidón y la quitina se encuentran abundantemente en la naturaleza. El almidón se encuentra principalmente en raíces de plantas, cultivos básicos y cereales, por su parte la quitina se encuentra en los caparazones de crustáceos y moluscos. La forma nativa de estos polímeros tiene muchas limitaciones, tales como: escasa solubilidad, retrogradación, digestibilidad limitada y propiedades funcionales deficientes. Por esta razón se ha estudiado sobre cómo mejorar estas limitaciones o agregar nuevos atributos a estas estructuras. Un enfoque es la aplicación de nanopartículas de almidón o quitina que ayuden a mejorar la calidad y otorguen aplicaciones más amplias por ejemplo en el área de los alimentos.

El método para la extracción del almidón se lo hace por métodos convencionales de decantación y secado. Para la preparación de nanopartículas se utiliza el método de nanoprecipitación y la ecografía, estos son métodos rentables, simples y fiables para la obtención de nanopartículas con el tamaño deseado. El proceso de precipitación implica la adición gota a gota de una solución diluida del polisacárido en un no solvente y el ultrasonido reduce el tamaño al romper los enlaces covalentes en el material polimérico debido a las intensas fuerzas de corte o los efectos mecánicos asociados con el colapso de las microburbujas por las ondas sonoras. Incluso este método se considera amigable con el medio ambiente.

Posterior a ello se forman las películas biodegradables en donde se obtiene por proceso húmedo, sobre un solvente polar y con adición de un plastificante (glicerol) se lleva a secado para obtener el producto final.

Santiago (2015) en su investigación caracteriza películas biodegradables obtenidas a partir de almidón de maíz, basándonos en esta investigación podemos dar un estimado de las propiedades a obtener.

- *Apariencia física de las películas biodegradables:* Tiene una apariencia homogénea y translúcida, flexibles a la manipulación y fáciles de desprender de la superficie sobre la que se formaron como se observa en la figura 10. La caracterización fisicoquímica de los materiales a base de polímeros nanoestructurados debe mostrar mejores propiedades funcionales con respecto a las películas originadas por polímeros nativos.

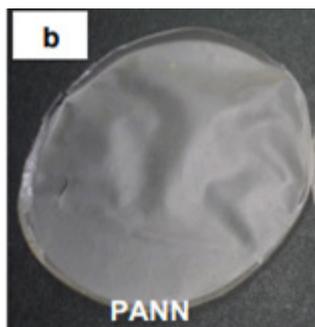


Figura 10. Apariencia física de las películas obtenidas con almidón nanoestructurado
Fuente: Santiago (2015)

- *Topografía de Materiales:* La topografía de los materiales se obtiene a partir de un microscopio de fuerza atómica, se puede observar que los picos y valles del almidón nativo es muy irregular en cambio en el almidón nanoestructurado se encuentra pequeños picos de tamaño nanométrico muy regulares entre sí. Esto es importante porque en las nanocavidades se encuentra moléculas de agua adsorbidas que poseen un máximo grado de ordenamiento

y que incrementan la estabilidad del alimento (Montano, 2013).

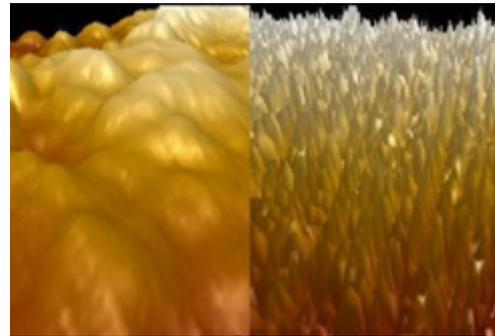


Figura 11. Topografía del material nativo (izq.) y nanomaterial (der.)
Fuente: Santiago (2015)

- *Espesor de películas:* Se espera que los espesores de las películas biodegradables con nanomateriales están directamente relacionados con la concentración de almidón en la formulación. Esperando que los nanoestructurados tengan un espesor muy pequeño debido a la matriz estructural.

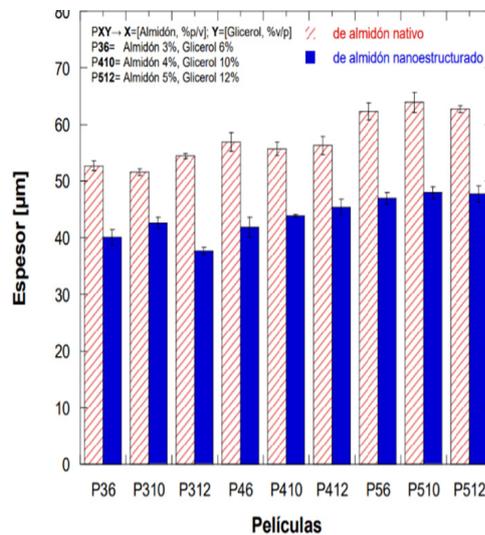


Figura 12. Espesor de películas obtenidas con almidón de maíz nativo y nanoestructurado
Fuente: Santiago, 2015

- *Análisis de difusión:* Para el análisis de difusión se debe levantar la información acerca de las cinéticas de adsorción de vapor de agua de las películas, en donde

con el transporte de agua a través de las películas y el cálculo de los valores de difusión se realiza las curvas de adsorción de vapor de agua. Posterior a ello, se entiende el mecanismo de transferencia de vapor de agua para luego calcular el coeficiente de difusión Fickiana. Se espera que las películas con adición de nanopartículas tengan menor coeficiente de difusión que los polímeros con polisacáridos nativos. Esto debido a su afinidad por el agua y la adsorción desordenada propia de estos últimos.

● *Solubilidad en agua:* Las películas nativas pueden presentar porcentajes mayores de solubilidad significativos con respecto a las nanoestructuradas. Esta característica tendrá relación directa con la concentración del almidón y del plastificante.

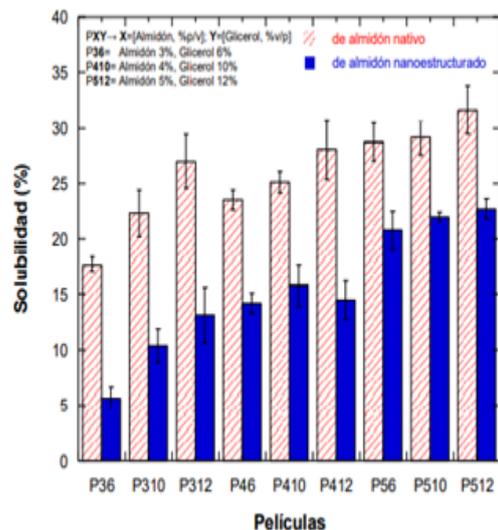


Figura 13. Porcentaje de solubilidad en agua de películas obtenidas de maíz. Fuente: Santiago (2015)

● *Propiedades mecánicas:* Se espera que las películas nanoestructuradas sean más elásticas, menos deformable a humedades relativas altas y menos viscosas que

las provenientes de polímeros nativos.

● *Microscopía electrónica de barrido:* Para identificar la superficie y la microestructura de la película. Se espera que la superficie de los dos biopolímeros sea homogénea y continua. En la micrografía se puede encontrar algunas micropartículas del material plastificante (fig. 14-izq) o algunas “imperfecciones” (fig. 14-der.), pequeños huecos que pudieran favorecer el movimiento y difusión de moléculas de gas.

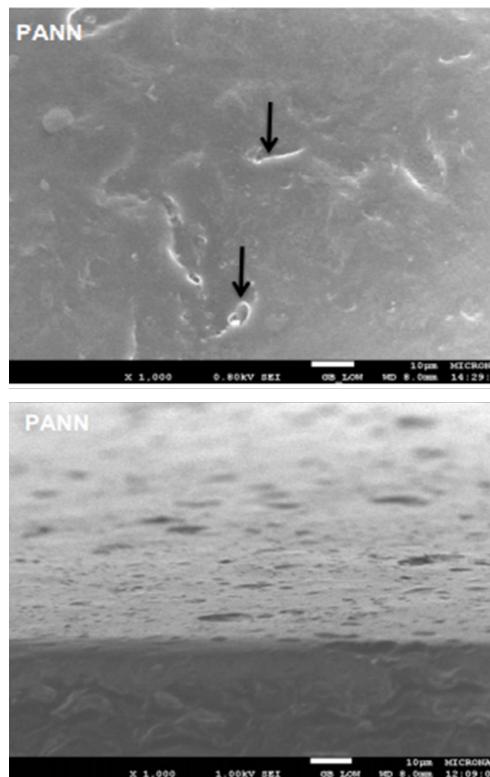


Figura 14. Micrografías de la microestructura (izq.) y de la superficie (der.) de películas de almidón nanoestructurado. Fuente: Santiago (2015)

CONCLUSIONES

- El uso de biopolímeros en la industria alimentaria a través del tiempo se ha visto afectado por problemas relacionados principalmente con su

alto costo de producción el cual ha afectado directamente al rendimiento del producto en comparación a la producción de los polímeros sintéticos, sin embargo la seguridad alimentaria, la calidad, el impacto ambiental han tomado mucha fuerza en los últimos años es por eso que muchas industrias están interesadas en el desarrollo sostenible, el costo de producción de biopolímeros ha disminuido permitiendo que esta clase de materiales se vayan desarrollando cada vez mejor.

- La obtención de nanomateriales a partir de biopolímeros es una gran alternativa para reemplazar polímeros sintéticos derivados del petróleo como PET, PVC, PE, PP, PS, etc., que no son biodegradables y que generan un alto índice de contaminación a nivel mundial.

- De acuerdo con los objetivos de desarrollo sostenible establecidos por las Naciones Unidas, existen proyectos para reducir, reutilizar y racionalizar el uso de plásticos de un solo uso, lo que representa una oportunidad para fortalecer la investigación de biopolímeros que permitan desplazar en parte los polímeros de uso alimentario.

- Si bien las propiedades mecánicas individuales de los biofilms son reducidas respecto a los polímeros sintéticos, estudios demuestran que la combinación de estos compuestos como materiales híbridos, podrían mejorar sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas que le otorgarían mejor resistencia y permeabilidad.

- La disponibilidad de recursos naturales y variedad de tubérculos para la extracción de almidón, el exoesqueleto de crustáceos para la extracción de quitina y el rendimiento que puede obtenerse se convierten en una alternativa

viable para la fabricación a escala de biopelículas a nivel industrial.

7. Referencias bibliográficas

- Alvarado, J. de D., Arancibia, M., Carvalho, R., & Sobral, P. (2007). Direct method of chitosan extraction from shrimp waste for production of biodegradable films. *Afinidad*, 64(531), 605–611..
- Barra, A., Romero, A. y Beltramino, J. (2012). Obtención de quitosano.
- Benalcázar D., (2019). “Contaminación por empaques a partir de Polímeros en la ciudad de Ambato”. Proyecto de Investigación Universidad Técnica de Ambato.
- Billmeyer, E. (2020). *Ciencia de los polímeros*. Reverté. Obtenido de https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=Fe0FEAAA-QBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=pol%C3%ADmeros&ots=e3r4oUhfIG&sig=pVuihgkBgInIodLN1eDIV5XbU0s&redir_esc=y#v=onepage&q=pol%C3%ADmeros&f=false.
- Cáceres, Claudia. Caracheo, María José. (2017). *Bioempaque: El Futuro de la Industria Alimentaria*. Facultad de Ciencias Biológicas. Biotecnología. Universidad Autónoma de Puebla. México.
- Campos, Esther. (2014). “Características y aplicaciones de los nanomateriales”, recuperado de: <https://www.insst.es/Caracteristicas+y+aplicaciones+nanomateriales.pdf>.
- Carrasco (2009). “Metodología de Investigación científica”. Pautas metodológicas para diseñar y elaborar el proyecto de investigación. Lima. Editorial San Marcos, pág. 226.
- Charro, M. (2015). *OBTENCIÓN DE PLÁSTICO BIODEGRADABLE A PARTIR DE ALMIDÓN DE PATATA*. Tesis de pregrado. Universidad Central del Ecuador. Recuperado de <http://www.dspace.uce.edu.ec:8080/bitstream/25000/3788/1/T-UC E-0017-97.pdf>
- Díaz, Felipe. (2012). “INTRODUCCIÓN A LOS NANOMATERIALES”, recuperado de: http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/Introduccion%20a%20los%20nanomateriales.pdf.
- Elizondo, M. C., Baudrit, J. V., & Gallo, A. C. (2011). USO DE NANOMATERIALES EN POLÍMEROS PARA LA OBTENCIÓN DE BIOEMPAQUES EN APLICACIONES ALIMENTARIAS. *Rev Soc Quím Perú.*, 15.
- Elmore, M. H., McGary, K. L., Wisecaver, J. H., Slot, J. C., Geiser, D. M., Sink, S., O'Donnell, K., & Rokas, A. (2015). Clustering of Two Genes Putatively Involved in Cyanate Detoxification Evolved Recently and Independently in Multiple Fungal Lineages. *Genome Biology and Evolution*, 7(3), 789-800. <https://doi.org/10.1093/gbe/evv025>
- Escobar, D., Ossa, C., Quintana, M. y Ossipina, W. (2013). Optimización de un protocolo de extracción de quitina y quitosano desde caparazones de crustáceos.
- Gómez, M. (2018). *Nanomateriales, nanopartículas*. Repertorio de Medicina y Cirugía, 27(2), 75-80. Obtenido de <https://www.fucsalud.edu.co/sites/default/files/2018-08/Art-1.pdf>
- Gomis, A. (2012). *Tecnología de polímeros*. Procesado y propiedades. Universidad de Alicante. Obtenido de https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=jxilUUn4_QAC&oi=fnd&pg=PA15&dq=pol%C3%ADmeros&ots=eC-Jy6rixuz&sig=hXDtnpIq9m-P85Lraq19iUwQmiCk&re

- Hernández, Marilyn; Torruco, Juan; Chel, Luis; Betancur, David, (2008). "Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México" Barra, A., Romero, A. y Beltramino, J. (2012). Obtención de quitosano.
- Hinojosa, M. G. V. (2014). OBTENCIÓN DE PELÍCULAS BIODEGRADABLES A PARTIR DE MEZCLAS DE QUITOSANO DE CÁSCARAS DE CAMARÓN Y AGENTES PLASTIFICANTES. 162. Billmeyer, E. (2020). Ciencia de los polímeros. Reverté. Obtenido de https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=Fe0FEAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=pol%C3%ADmeros&ots=e3r4oUhflG&sig=pVuihgkBgInIodLN1eDIV5XbU0s&redir_esc=y#v=onepage&q=pol%C3%ADmeros&f=false.
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), (2015). "Nanomateriales" Campos, Esther. (2014). "Características y aplicaciones de los nanomateriales", recuperado de: <https://www.insst.es/Caracteristicas+y+aplicaciones+nanomateriales.pdf>.
- Kaczmarek, Halina. (2003). Materiales para el envasado de alimentos. Miembro ECO-PAC. NCU Polonia. Torún
- Manalili, M. Nerlita. (2011). Soluciones apropiadas para el envasado de alimentos en los países en desarrollo. SAVE FOOD. Interpack. Dusseldorf- Alemania.
- Mudasir, A., Ifra, H., Quingrong, H., & Hassan, S. (2020). Production and characterization of starch nanoparticles by mild alkali hydrolysis and ultra-sonication process. Scientific Records. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60380-0>
- Oliva G. (2012). "Plásticos Biodegradables". Escuela Universitaria de Ingeniería Industrial. Zaragoza. España. <https://zaguan.unizar.es/re>
- Pérez, Carmen. (2012). Empaques y Embalajes. Red Tercer Milenio. ISBN 978-607-733-106-3.
- Pérez J. (2007). "Las variables en el método científico". Revista Sociedad Química. Perú. Vol. 73.
- Rosales, A. (2016). Obtención de biopolímero plástico a partir del almidón de malanga (Colocasia esculenta), por el método de polimerización por condensación en el laboratorio 110 de la UNAN-Managua, Mayo – Abril 2016. Tesis de pregrado. Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua
- Rhim, J. W., & Ng, P. K. W. (2007). Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 47(4), 411–433..
- Rose, S. (2019). José Sebastián Ponce Rodríguez Doris Alejandra Zambrano Real. 194. Soluciones apropiadas para el envasado de alimentos en los países en desarrollo. (2011). 44.
- Saenz M., (2011). "Boletín mensual de análisis sectorial de MIPY-MES. Elaboración de Productos Plásticos. Flacso - Ecuador.
- Santiago, M. (2015). Elaboración y caracterización de películas biodegradables obtenidas con almidón nanoestructurado (Universidad Veracruzana). <https://www.flacso.edu.ec/portal/contenido/paginas/boletin-de-analisis-sectorial-y-de-mipymes.41>

- Santiago, M. (2015). Elaboración y caracterización de películas biodegradables obtenidas con almidón nanoestructurado (Universidad Veracruzana). Hinojosa, M. G. V. (2014). OBTENCIÓN DE PELÍCULAS BIODEGRADABLES A PARTIR DE MEZCLAS DE QUITOSANO DE CÁSCARAS DE CAMARÓN Y AGENTES PLASTIFICANTES. 162. Billmeyer, E. (2020). Ciencia de los polímeros. Reverté. Obtenido de https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=Fe0FEAAA-QBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=pol%C3%ADmeros&ots=e3r4oUhflG&sig=pVuihgkBgInIodLN1eDIV5XbU0s&redir_esc=y#v=onepage&q=pol%C3%ADmeros&f=false.
- Urrejola, C., Zumarán, L., Peñaloza, J., Alvarez, V., Fuentevilla, I., & Haidar, Z. (2018). Sistemas de Nanopartículas Poliméricas II: Estructura, Métodos de Elaboración, Características, Propiedades, Biofuncionalización y Tecnologías de Auto-Ensamblaje Capa por Capa (Layer-by-Layer Self-Assembly). *International Journal of Morphology*, 36(4), 1463-1471..
- Velásquez, C. L. (2006). Quitina y quitosano: Materiales del pasado para el presente y el futuro. *Avances en Química*, 8.
- Villareal, A. (2012). Hidrólisis enzimática y fermentación alcohólica de papa de desecho proveniente de la provincia del Carchi para la obtención de alcohol etílico”. Tesis de grado. Ingeniería Química. Universidad Central del Ecuador. Facultad de Ingeniería Química. Quito 2012. p.12.
- Zulay M., et al (2011). “Quitina y Quitosano, polímeros amigables. Revisión a sus Aplicaciones”. *Revista tecnocientífica URU*. ISSN: 2247-775X/depósito legal pp201102ZU3863.