CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

"PREPARACIÓN DE PLÁSTICOS A PARTIR DE DESHECHOS DE FUENTES NATURALES RENOVABLES"

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACION DE POLIMEROS

PRESENTA:

MARCELO ISRAEL ULLOA PEREZ

CENTRO DE INFORMACIÓN

14 FEB 2014

RECIBIDO

SALTILLO, COAHUILA **OCTUBRE 2013**

133

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
ORGANISMO PÚBLICO DESCENTRALIZADO

DIRECCIÓN DE POSGRADO

Saltillo, Coahuila a 29 de Octubre de 2013

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de Caso de Estudio preparado por **MARCELO ISRAEL ULLOA PÉREZ** titulado ***"Preparación de plásticos a partir de desechos de fuentes naturales renovables"*** el cual fue presentado el día **04 de Octubre de 2013**, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de Caso de Estudio.

Atentamente,

SINODALES

Dra. Ma. Lydia Berlanga Duarte
Presidente

M.C. Gladys de los Santos Villarreal
Secretario

Vo. Bo. del ASESOR

M.C. Aída Esmeralda García Valdés

CENTRO DE INFORMACIÓN
14 FEB 2014
RECIBIDO

Blvd. Enrique Reyna No. 140
Saltillo, Coah. México 25253
Tel. (844) 438-9830
Fax (844) 438-9839
www.ciqa.mx

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

"PREPARACIÓN DE PLÁSTICOS A PARTIR DE DESHECHOS DE FUENTES NATURALES RENOVABLES"

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACION DE POLIMEROS

PRESENTA:

MARCELO ISRAEL ULLOA PEREZ

ASESOR:

M.C. AIDA ESMERALDA GARCIA VALDEZ

SALTILLO, COAHUILA **OCTUBRE 2013**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

"PREPARACIÓN DE PLÁSTICOS A PARTIR DE DESHECHOS DE FUENTES NATURALES RENOVABLES"

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACION DE POLIMEROS

PRESENTA:

MARCELO ISRAEL ULLOA PEREZ

ASESOR:

M.C. GLADYS DE LOS SANTOS V. **DRA. MARIA LIDIA BERLANGA**

SALTILLO, COAHUILA **OCTUBRE 2013**

INDICE GENERAL

	Pagina
1. INTRODUCCION.	1
2. OBJETIVO.	3
3. JUSTIFICACION.	3
4. ANTECEDENTES.	4
4.1 definición de biopolímero.	4
4.2 Clasificación de biopolímeros.	4
4.2.1. Biopolímeros naturales.	4
4.2.2. Biopolímeros sintéticos.	4
4.3 Polihidroxialcanoatos (PHA).	5
4.3.1. PHA extraído de plantas.	7
4.3.2 PHA obtenido por microorganismos.	8
4.3.3 Propiedades PHA.	8
4.3.4 Biosíntesis de PHA.	10
4.3.4.1 Síntesis de cadena corta.	10
4.3.4.2 Síntesis de cadena mediana.	11
4.3.5. Clasificación de monómeros.	13
4.3.6. Propiedades mecánicas de PHA y polipropileno.	14
4.3.7. Mezclado de PHA.	15
4.3.8. Biodegradación.	17
4.3.9. Ventajas.	19
4.3.10. Desventajas.	20
4.3.10.1 Costos.	20
4.3.11. Aplicaciones.	21
5. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA	23
5.1. Diferentes fuentes de obtención del PHA.	24
5.1.1. Lodos activos.	24
5.1.2. Residuos agrícolas	24
5.1.3. Celulosa de tequila.	25
5.1.4. Leche hidrolizada.	25

5.1.5. Procesos de fermentación. 25
5.1.5.1. Restos de comida. 26
5.1.5.2. Aguas residuales de industria alimenticia. 26
5.1.6. Obtención de plantas. 27
5.1.7. Biodiesel. 28
5.1.8 Caña de azúcar y remolacha. 29
6. ESTADO ACTUAL DEL ARTE. 30
7. AREAS DE OPORTUNIDAD. 32
8. CONCLUSIONES. 34
9. REFERENCIAS. 36

ABREVIATURAS

ADN Acido desoxirribonucleico.

ARN Ácido ribonucleico.

PHA Polihidroxialcanoatos.

PHB Polihidroxibutirato

CO_2 Dióxido de carbono.

Acetil-CoA Acetil Coenzima A.

PHBV Polihidroxibutirato-valerato.

PE Polietileno.

PP Polipropileno.

H_2S Sulfuro de hidrogeno.

pH Potencial de hidrogeno.

(ASTM) American Society for Testing and Material.

USD/Kg Dólar por kilogramo.

AGCC Ácidos grasos de cadena corta

C4 Planta captura dióxido de carbono durante la fotosíntesis.

FIGURAS

	Pagina
Figura 1. Estructura general del PHA	6
Figura. 2 Estructura general del PHA	9
Figura 3. Clasificación del PHA	9
Figura 4. Obtención del acetoacetil-CoA	10
Figura 5. Obtención de R-(-)-3hidroxibutiril-CoA	10
Figura 6. Obtención de Poli(3-hidroxibutirato)	11
Figura 7. Síntesis de PHA de cadena larga	12
Figura 8. PHA como carga	16

TABLAS

	Pagina
Tabla 1. Radicales del PHA	6
Tabla 2. Principales monómeros que conforman los PHA producidos por microorganismos	13
Tabla 3. Comparación de Biopolímeros contra Polímero	15

1. INTRODUCCION

Los plásticos sintéticos son uno de los grandes inventos de la humanidad, su extensa aplicación hace que su industria sea importante e indispensable en la vida del ser humano [1,2]. Sin embargo la durabilidad o resistencia a la degradación de estos materiales, los hace que contribuyan a los problemas medioambientales cuando éstos entran en el flujo de residuos [3].

En respuesta a los problemas asociados con los residuos de plástico y su efecto sobre el medio ambiente, se ha generado un considerable interés en el desarrollo y producción de plásticos biodegradables. Actualmente el reciclaje y la obtención de productos renovables juegan un papel muy importante, ya que el hombre busca el desarrollo de nueva tecnología con el único fin, de regresar el equilibrio a la naturaleza.

Los bioplásticos ó biopolímeros, son una forma de plásticos derivados de fuentes renovables de biomasa, tales como grasas y aceites vegetales, almidón de maíz, almidón de guisante, la microbiota, por lo que no conducen a la disminución del finito recurso[7].

Dentro de los biopolímeros comercialmente disponibles considerados como bioplásticos se encuentran: Polihidroxialcanoato (PHA), Ácido poliláctico (PLA), Polietilen furanoato(PEF), Almidón termoplástico, Bio-poliamidas, Bio-polioles, y los celulósicos.

La mayor parte de los polímeros mencionados se producen en diferentes tipos de plantas ó provienen de ellas mediante su industrialización. Sin embargo dentro de los plásticos biodegradables existentes, se incrementa de forma exponencial un especial interés en el grupo de polímeros conocidos como polihidroxialcanoatos (PHA), que son biodegradables, biocompatibles, termoplásticos y elastoméricos. Estos materiales son atractivo sustituto de los plásticos petroquímicos debido a sus diversas propiedades térmicas y mecánicas. [4].

Los polihidroxialcanoatos (PHA) son sintetizados por muchas especies de distintos géneros bacterianos en condiciones de crecimiento caracterizadas por exceso en la fuente de carbono y limitación de otros nutrientes como nitrógeno o fósforo. Estos polímeros se acumulan en gránulos intracitoplasmáticos y son utilizados como fuente de carbono y energía en

condiciones de escasez nutricional. Pueden ser totalmente degradados por las bacterias que los producen, y por otras bacterias, hongos y algas [5].

El propósito de este trabajo es la recopilación de información, sobre fuentes alternativas de síntesis de polímeros de forma natural, teniendo como punto principal la obtención de ellos a partir de materiales de desecho y degradación de los mismos.

2. OBJETIVO.

Analizar y describir las diferentes técnicas de síntesis, extracción y caracterización de la molécula PHA obtenido de forma natural, partiendo de subproductos desechados ya no utilizados por la industria.

3. JUSTIFICACION

El desarrollo de este caso permitirá conocer los diferentes materiales plásticos que provienen de una fuente natural renovable de bajo valor agregado o considerado como un subproducto de proceso industrial, identificando la estructura química de la molécula activa o monómero, el tipo de polimerización que se lleva a cabo para la preparación del material y la posible aplicación en el mercado de los bioplásticos. Los resultados del presente estudio serán de gran valor ya que se pretenden emplear para complementar información necesaria e identificar mediante ésta vía las áreas de oportunidad en el estudio para nuevas investigaciones en torno al área de los bioplásticos, a partir de reciclado de productos naturales.

4. ANTECEDENTES.

4.1 Definición de biopolímero.

Los biopolímeros biodegradables son producidos en su totalidad por organismos vivos. Existen diferentes tipos de biopolímeros en la naturaleza, estos son algunos ejemplos típicos: los Polisacáridos como la celulosa, el almidón y quitina o proteínas como el colágeno y su forma hidrolizada (gelatina) o nucleótidos como ADN y ARN.

Los biopolímeros pueden ser obtenidos por tratamiento de los monómeros o polímeros encontrados en la naturaleza, se utilizan en diversas aplicaciones técnicas tales como en alimentos, productos farmacéuticos, cosméticos, alimentos para animales y otros usos industriales [6].

4.2 Clasificación de biopolímeros

Para poder clasificar un biopolímero, primeramente debemos de verificar su procedencia u origen y esta se divide en:

4.2.1 Biopolímeros naturales

- Los polihidroxialcanoatos (PHA)
- Ácidos nucleicos (información genética)
- Proteínas (aminoácidos)
- Polisacáridos(celulosa, quitina, pectina, etc)
- Politerpenos (polisoprenos)

4.2.2 Biopolímeros sintéticos:

- Poliuretanos (PU)
- Siliconas (Si)
- Polimetilmetacrilato (PMMA)
- Policaprolactona (PCL)
- Poliácido glicólico
- Polivinilalcohol o alcohol polivinílico (PVA)

La producción de bioplásticos obtenidos de manera natural, se puede llevar a cabo principalmente de dos maneras:

1. Usando técnicas de fermentación:

   Son sintetizados cuando el medio de cultivo posee una fuente de carbono en exceso y un defecto de otro tipo nutriente, normalmente de nitrógeno y fosforo.

2. Por su crecimiento natural en la planta:

   La posibilidad de cultivarlas en grandes cantidades utilizando la fuente de energía más económica que existe: la luz solar. Además de esto, estas plantas producirían bioplásticos en grandes volúmenes, a partir de su propia fuente de nutrientes.

Aunque la mayoría de estos se producen a partir de diferentes especies de plantas y otras fuentes, muchos de ellos carecen de la propiedad y durabilidad del plástico, que es una característica clave considerada.

De todos los biopolímeros los Polihidroxialcanoato (PHA) están teniendo una gran demanda sobre otros debido a su disponibilidad y alta demanda para ser utilizados como bioplásticos. Estos polímeros pueden conservar las propiedades deseadas del material, muy parecidas a los plásticos sintéticos, y son totalmente biodegradables en dióxido de carbono y agua a los pocos meses de entierro. [8].

4.3 Polihidroxialcanoatos (PHA).

Los PHA son polímeros lineales de (R)-3-hidroxiácidos, en los cuales el grupo carboxilo de un monómero forma un enlace tipo éster con el grupo hidroxilo del monómero siguiente [5]. Son sustitutos atractivos para los plásticos petroquímicos porque tienen propiedades de los materiales análogos a los termoplásticos y elastómeros [7]. Los PHA se depositan intracelularmente en formas de cuerpos de inclusión y pueden llegar a representar más del 90% del peso seco celular.

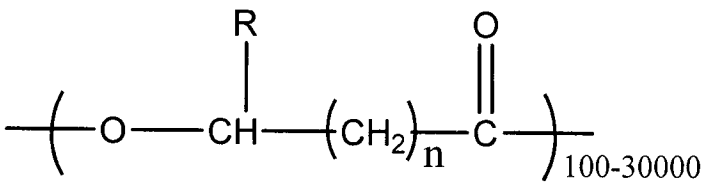

Figura 1. Estructura general del PHA

Tabla 1. Radicales del PHA

n = 1	R = hidrógeno	Poli 3-hidroxypropianato
	R = metilo	Poli 3-hidroxibutirato
	R = etilo	Poli 3-hidroxivalerato
	R= propilo	Poli 3-hidroxihexanoato
	R = pentilo	Poli 3-hidroxioctanoato
	R = nonilo	Poli 3-hidroxidodecanato
n = 2	R = hidrógeno	Poli 4-hidroxibutirato
	R = metilo	Poli 4-hidroxivalerato
n = 3	R = hidrógeno	Poli 5-hidroxivalerato
	R = metilo	Poli 5-hidroxihexanoato
n = 4	R = hexilo	Poli 6-hidroxidodecanoato

El primer PHA descubierto fue el poli(3-D-hidroxibutirato) (PHB), un homopolímero que fue detectado en la especie *Bacillus megaterium* en el año 1925 [9]. Posteriormente se encontraron inclusiones de PHA, en una extensa variedad de especies bacterianas. Además de sus propiedades termoplásticas, los PHA poseen otras características interesantes: su biodegradabilidad y el hecho de que pueden ser producidos a partir de recursos renovables, su producción fermentativa utiliza productos derivados de la agricultura como fuente de carbono.

En la naturaleza los microorganismos son capaces de degradar los PHA, mediante la acción de PHA depolimerasas y PHA hidrolasas extracelulares, hasta CO_2 y agua. De esta manera, mientras que los plásticos derivados de hidrocarburos utilizan las escasas reservas petroquímicas del planeta, la producción de PHA se basa en el empleo de recursos renovables. Ante estas ventajas tan evidentes, ¿por qué no utilizar los PHA en lugar de los plásticos tradicionales? La respuesta es muy simple: su costo es varias veces mayor. [5]

Una de las cosas comunes en nuestro entorno es que materiales como el polipropileno y polietileno son polímeros que son utilizados en grandes cantidades para el consumo humano, el PHA deberá de sustituir estos tipos de polímeros que poseen propiedades mecánicas muy similares y resistencia térmica, la única diferencia es que en este biopolímero su degradación sería mucho más rápido.

Es importante mencionar, sin embargo, que los PHA, cuando se comparan a los plásticos convencionales, presentan la ventaja de ser biocompatibles. La biocompatibilidad se caracteriza por la ausencia de cualquier compuesto tóxico generado durante la degradación del polímero, así como por la forma y la porosidad de la superficie del material. [10] Estos son biopoliesteres inertes, insolubles en agua, no se ven afectados por la humedad e indefinidamente estables en el aire.

4.3.1. PHA extraído de plantas

Las plantas son uno de los recursos renovables más importante en el mundo, debido a su gran biodiversidad, que se pueden producir por toneladas, utilizando únicamente la tierra y el sol como fuentes de energía. Se han logrado introducir los genes bacterianos necesarios para la síntesis de PHA en plantas transgénicas de cultivo [11]. (Los transgénicos son organismos a los cuales se han introducido uno o más genes provenientes de otra especie) lográndose obtener pequeñas cantidades de biopolímero.

Sin embargo el metabolismo vegetal está altamente compartimentalizado, (permite que cada sección opere con reacciones químicas independientes con condiciones independientes, lo cual incrementa la diversidad bioquímica de la célula y por consiguiente la cantidad de funciones que puede llevar a cabo) lo cual complica la tarea, ya que es necesario que los genes PHA se expresen en el compartimiento celular que contiene la mayor concentración de acetil-CoA, y al mismo tiempo impedir que se vea afectado el crecimiento de la planta [12].

4.3.2 PHA obtenido por microorganismos

Para utilizar la fermentación en la obtención del PHA es necesario mejorar los rendimientos de producción y purificación del polímero, así también como mejorar y buscar nuevas alternativas de obtención teniendo como principal objetivo, el costo de obtención del polímero.

Los primeros procesos desarrollados para la producción de PHA en microorganismos se realizaron mediante fermentación utilizando a la bacteria *Ralstonia eutropha*, la cual es capaz de producir PHB a partir de glucosa, o polihidroxibutirato-valerato (PHBV) a partir de glucosa y propionato, sustratos cuyo alto costo incidía en el precio final del polímero obtenido.

Actualmente en países como Brasil, Estados Unidos y Corea, utilizan procesos de fermentación para la obtención del PHA, a partir materiales disponibles en la naturaleza.

La mayor parte de las investigaciones, que se realizan en torno para la producción del PHA, se relacionan con la reducción de costos de producción y aumentando la cantidad de polímero, empleando diferentes estrategias de preparación. De acuerdo al estudio realizado, lo conveniente es mejorar el proceso de fermentación, ya que es el proceso más óptimo para la generación del PHA.

Con base en la información analizada, el objetivo de las investigaciones en este tema, es continuar mejorando el rendimiento de obtención del polímero a través de procesos de fermentación bien aplicados y optimizados.

4.3.3 Propiedades PHA

Los PHA son biopolímeros termoplásticos y dependiendo de su composición pueden ser dúctiles o elásticos. Esto se debe a que varían sus propiedades químicas ya que puede ser homo o copolímero. Esta clase de biopolímeros son muy resistentes a los rayos UV, a

diferencia de los ácidos polilácticos, la temperatura de fusión es superior a los 180°C y la cristalinidad puede alcanzar el 70%.

Las resistencia al impacto y flexibilidad de estos biopolímeros mejora añadiendo su estructura una mayor cantidad de ésteres del ácido pentanoico , por ejemplo el PHB posee propiedades muy similares a las del PP tales como alta resistencia a la humedad y funciona además como barrera aromática.

Los PHA poseen características muy similares a algunos derivados del petróleo como el PP y PE, pero se pueden obtener a partir de fuentes renovables de carbono y su principal aportación al medio ambiente su biodegradabilidad (pueden ser asimilados por muchos microorganismos ya sea de suelos, mares, lagos o aguas residuales). Esta propiedad lo coloca como uno de los principales sustitutos de los plásticos renovables, de gran consumo en el mundo (PP, PE).

Los PHA se pueden clasificar según su longitud de cadena de ácidos hidroxialcanoicos. El PHA de cadena corta (3 a 5 átomos) PHA-scl, y los PHA de cadena media (6 a 14 átomos) PHA-mcl. Pero también existen PHA híbridos que están constituidos por cadenas cortas y cadenas largas. [13].

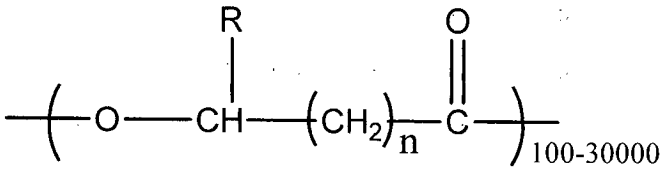

Figura 2. Estructura general del PHA

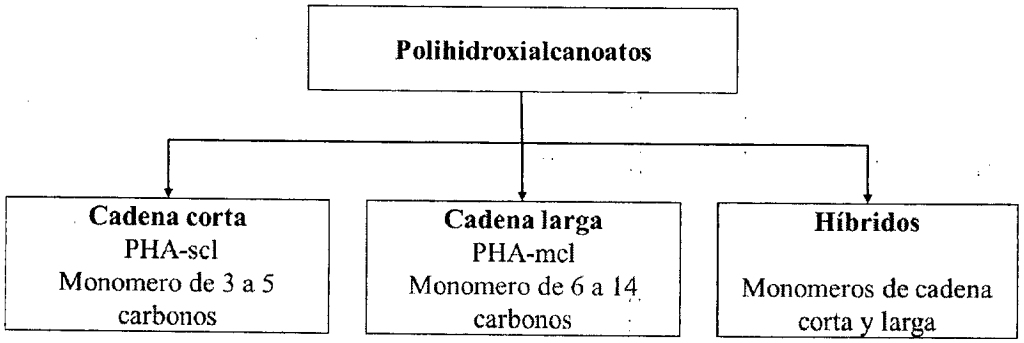

Figura. 3 Clasificación del PHA

En la actualidad se han descubierto 100 diferentes unidades monomericas, por consiguiente dependiendo de su composición estructural, las propiedades físicas cambian.

4.3.4 Biosíntesis de PHA.

La biosíntesis del PHA parte de sustrato la glucosa, fructuosa e hidrocarburos simples, para unidades monoméricas pequeñas, por otro lado para unidades monoméricas más grandes se utilizan ácidos grasos puros y aceites vegetales.

4.3.4.1 Síntesis de cadena corta

- La β-cetoacil-CoA-tiolasa (Phb A) es una enzima que cataliza la formación de uniones carbono-carbono por una condensación de dos moléculas de acetil-CoA

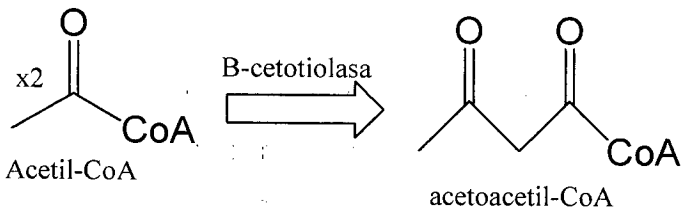

Figura 4. Obtención del acetoacetil-CoA

- La segunda enzima que participa en la síntesis de PHA de cadena corta es la NADPH acetoacetil-CoA reductasa

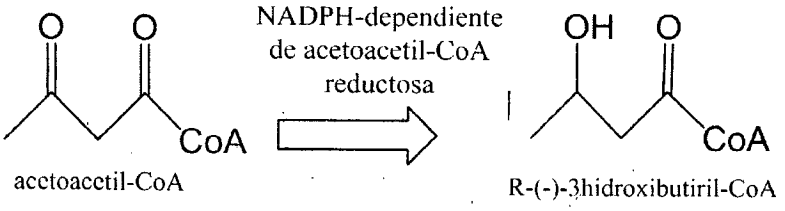

Figura 5. Obtención de R-(-)-3hidroxibutiril-CoA

- La tercer reacción de la ruta es catalizada por una PHA sintetasa

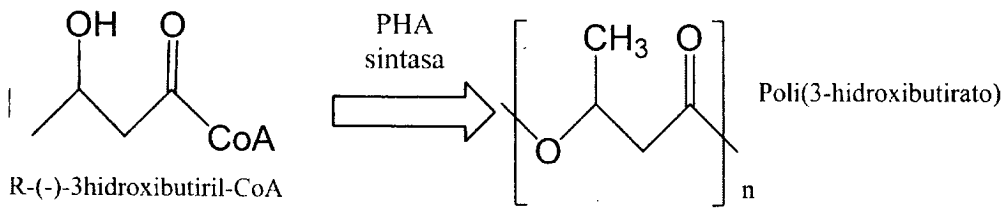

Figura 6. Obtención de Poli(3-hidroxibutirato)

De esta forma sólo es posible obtener PHA de cadena corta; en general PHB y PHBV. El sustrato que la bacteria emplea para la producción de éstos, son azúcares simples como glucosa o fructosa [17].

4.3.4.2 Síntesis de cadena mediana.

Las tres enzimas que participan en la producción de PHA a partir de R-3-hidroxiacil-CoA son:

- Epimerasa (FadB), la cual convierte el isómero-(S) de 3-hidroxiacil-CoA a isómero-(R)
- Hidratasa (FhaJ) que convierte trans-2-enoil-CoA a (R)-3-hidroxiacil-CoA
- 3-cetoacil-CoA con actividad reductasa, esta enzima reduce 3-cetoacetil-CoA (FhaG) a (R)-3-hidroxiacil-CoA.
- Finalmente las unidades monoméricas de grupos hidroxiacil-CoA son polimerizados por una PHA sintetasa (**PHA C2**).

Esta PHA C2 funciona como un catalizador que separa la unión del doble carbono en los monómeros y polimeriza mediante enlaces covalentes por los electrones libres.

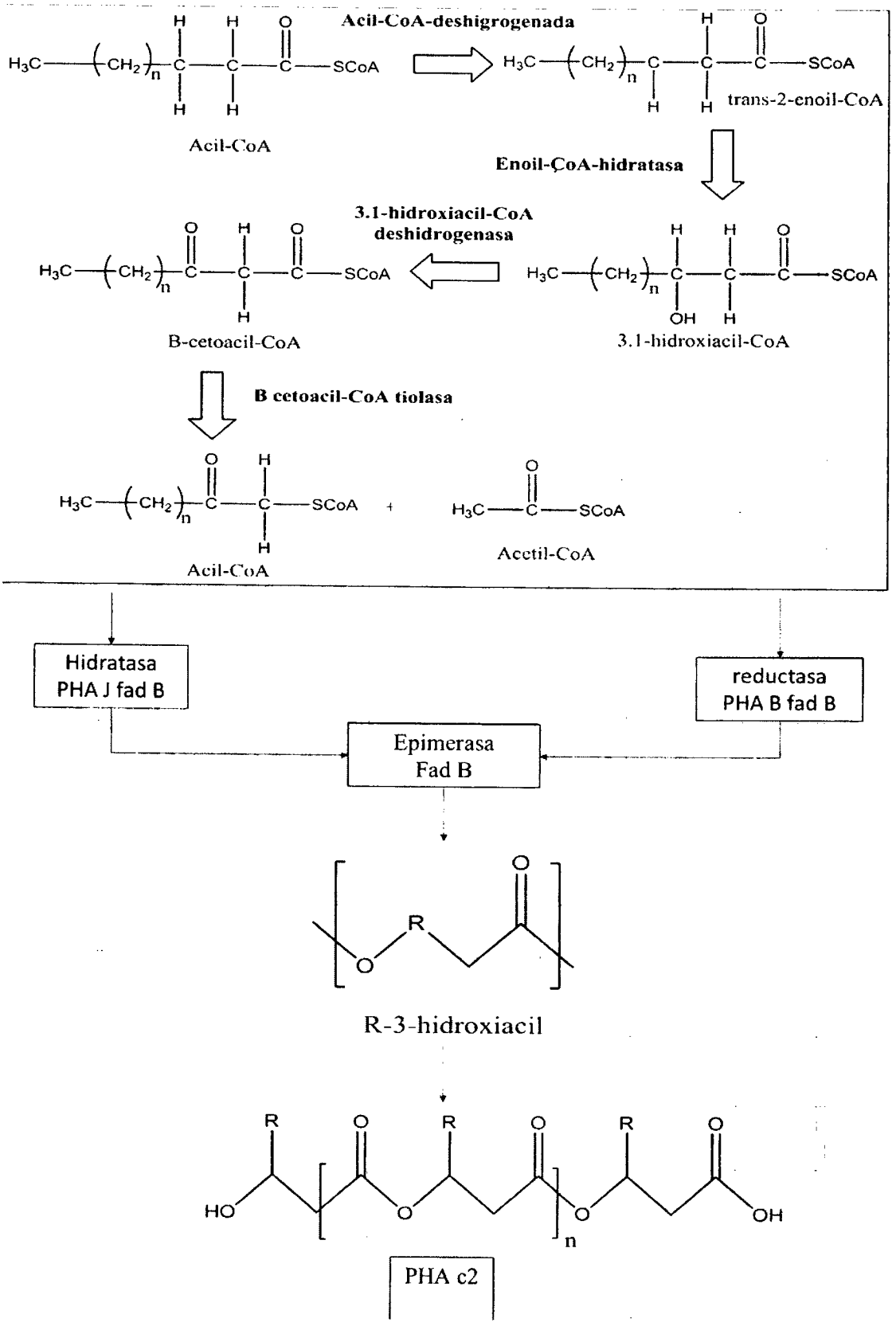

Figura 7. Síntesis de PHA de cadena larga [17].

4.3.5. Clasificación de monómeros

Tabla 2. Principales monómeros que conforman los PHA producidos por microorganismos

Monómeros del PHA			
Símbolo	**Nombre del monómero**	**Tamaño de la cadena (# de carbonos)**	**Posición del grupo hidroxilo**
3HP	Ácido 3-hidroxi-propiónico	3	3
3HB	Ácido 3-hidroxi-butírico	4	3
3HV	Ácido 3-hidroxi-valérico	5	3
3HHx	Ácido 3-hidroxi-hexanoico	6	3
3HHp	Ácido 3-hidroxi-heptanoico	7	3
3HO	Ácido 3-hidroxi-octanoico	8	3
3HN	Ácido 3-hidroxi-nonanoico	9	3
3HD	Ácido 3-hidroxi-decanoico	10	3
3HUD	Ácido 3-hidroxi-undecanoico	11	3
3HDD	Ácido 3-hidroxi-dodecanoico	12	3
3HTD	Ácido 3-hidroxi-tetradecanoico	14	3
3HHxD	Ácido 3-hidroxi-hexadecanoico	16	3
4HB	Ácido 4-hidroxi-butírico	4	4
4HV	Ácido 4-hidroxi-valérico	5	4
4HHx	Ácido 4-hidroxi-hexanoico	6	4
4HHp	Ácido 4-hidroxi-heptanoico	7	4
4HO	Ácido 4-hidroxi-octanoico	8	4
4HD	Ácido 4-hidroxi-decanoico	10	4
5HV	Ácido 5-hidroxi-valérico	5	5
5HHx	Ácido 5-hidroxi-hexanoico	6	5
6HDD	Ácido 6-hidroxi-dodecanoico	12	6

4.3.6. Propiedades mecánicas de PHA y PP.

El PHA presenta una gran variedad de propiedades mecánicas, que van de rígidas y quebradizas a elásticas conforme a su unidad monómerica.

Entre los PHA, el Poli(3-hidroxibutirato) [PHB] es uno de los polímeros que más auge ha tenido, ya que este se obtiene, a partir de fuentes sencillas de carbono como la fructuosa o glucosa.

Sin embargo su aplicación esta algo limitada, ya que su punto de fusión como su temperatura de descomposición son altas, muy cercanas entre sí (180-210°C), además es material sumamente frágil, aunque la incorporación de unidades de hidroxiácidos de mayor peso molecular, como unidades monoméricas de 6 a 14 carbonos, mejora las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros dando lugar una menor cristalinidad, menor punto de fusión, mayor resistencia a la ruptura y mayor dureza.

Por ejemplo, la incorporación de hidroxivalerato (HV) al PHB da como resultado poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) [PHBV], un co-polímero que es menos rígido y quebradizo que el respectivo homopolímero. El PHBV puede ser usado para preparar películas con buenas propiedades mecánicas y puede ser procesado a una menor temperatura.

La mayoría de los PHA son polímeros parcialmente cristalinos y por lo tanto sus propiedades térmicas y mecánicas usualmente se representan en términos de la temperatura de transición (Tg) o de la temperatura de fusión (Tm), por lo que en la siguiente tabla se compara las propiedades fiscas de algunos biopolímeros, con referencias de polímeros de uso comercial.

Tabla 3. Comparación de Biopolímeros contra Polímero

Tipos de PHA y comparación con derivados del petróleo.					
Polímero	**Tm (°C)**	**Módulo de Young (GPa)**	**Fuerza tensil (MPa)**	**Elongación (%)**	**Tg (°C)**
P(3HB)	179	3.5	40	5	4
P(3HB-co-3HV)					
3 mol % 3HV	170	2.9	38	*	*
14 mol % 3HV	150	1.5	35	*	*
25 mol % 3HV	137	0.7	30	*	*
P(3HB-co-4HV)					
3 mol % 4HV	166	*	28	45	*
10 mol % 4HV	159	*	24	242	*
64 mol % 4HV	50	30	17	591	*
P(4HB)	53	149	104	1000	*
P(3HHx-co-3HO)	61	*	10	300	*
P(3HB-co-3HHx)	52	*	20	850	–4
Polipropileno	170	1.7	34.5	400	45
Polietileno-teraftalato	262	2.2	56	7300	3400
Poliestireno	110	3.1	50	*	21
Nylon- 6,6	265	2.8	83	60	*

4.3.7. Mezclado de PHA.

Se han utilizado varias estrategias para mejorar las propiedades mecánicas del PHA y una de las principales, es la mezcla con otros polímeros, extraídos de la naturaleza o no. Dependiendo de su composición química, podremos observar si hay o no miscibilidad en la mezclas, o solo es parcialmente. Para verificar que hay miscibilidad en las mezclas se observa que haya cambios en sus características térmicas.

Como aumento en su temperatua de transición (Tg), temperatura de cistalizacion (Tc), temperatura de fusión (Tm) y temperatua de degradación (Td).

Las mezclas miscibles presentan un gran cambio en sus propiedades, respecto a los materiales de partida lo que afecta también a la biodegradación. Este comportamiento se debe a la presencia de atracciones Van der Walls y puentes de hidrógeno que hacen que el material sea más resistente. Por lo tanto habrá un problema en la biodegradación del biopolímero, ya que será más difícil de romper sus cadenas de enlace.

Las mezclas inmiscibles presentan propiedades distintas, a las de los polímeros miscibles, ya que en estas mezclas son muy evidentes las separaciones de cada compuesto y puede que no haya una unión muy fuerte entre ellos.

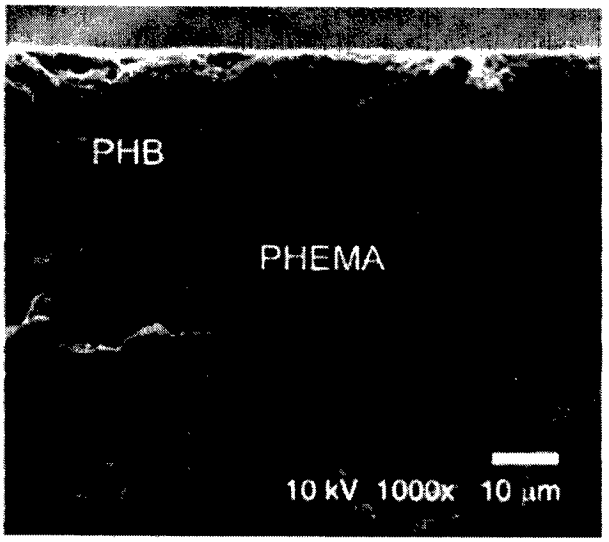

Figura 8. PHA como carga

Existen dos diferentes métodos de mezclado:

- Evaporación de solventes
- Mezclado por fusión

La evaporación por solventes, se realiza en colocar el biopolímero con el polímero en una solución concentrada, esta solución debe tener afinidad con cada componente, para después

colocarlo en condiciones apropiadas de temperatura, para eliminar el solvente y formar una película con los dos componentes.

El mezclado por fusión, requiere que ambos componentes tengan una forma líquida, que alcancen su punto de fusión. Para este propósito se utilizan equipos de presión y mezclado mecánico. El único inconveniente es la cercanía entre el punto de fusión y el de degradación de los biopolímeros, pudiendo incurrir en una degradación térmica. [17].

4.3.8. Biodegradación.

La biodegradación se ha estudiado principalmente por bacterias y hongos, esto se debe que su composición es altamente variable. Los PHA pueden ser biodegradados por microrganismos ubicuos (lo cual significa que podemos encontrarlos en todo el medio ambiente) como puede ser en condiciones de llevarlos hasta CO2 y agua (aeróbicas) y o metano (o H_2S) y CO_2 (anaeróbicas); pero la principal característica es que no generan residuos tóxicos. Chowdhury en 1963 reportó por primera vez la degradación de P3HB por microorganismos de los géneros de *Bacillus, Pseudomona*s y *Streptomyces* [13]. El ciclo del carbono puede cerrarse debido a que su mineralización del PHA, esto permite reincorporarlos completamente cuando se trata de al ciclo del carbono.

A altas temperaturas, la velocidad de degradación del PHA es mayor por el incremento en la actividad microbiana; Sin embargo, aunque la temperatura juega un papel importante, mejorando la solubilidad del biopolímero, no se cuenta aún con datos precisos de la degradación, por ejemplo a temperatura ambiente.

La degradación de un biopolímero depende de varios factores (por lo regular se toma en cuenta, que estos son sometidos a condiciones ambientales), tales como: pH, temperatura, humedad, actividad microbiana, estructura del polímero, etc. [13].

Para que la biodegradación del biopolímero sea más rápida, depende mucho del grado de cristalinidad que tenga, por lo tanto si es más cristalino su biodegradación es más lenta.

Además la porosidad es un factor muy importante, ya que se puede tener mayor acceso a la mayor parte de la superficie del biopolímero.

Cuando se tienen mezclas inmiscibles la cinética de degradación, dependerá de la biodegradación de cada componente, así como la distribución de fases y la accesibilidad de la enzima para entrar en contacto con el sustrato. En el otro caso de las mezclas miscibles, la biodegradación es afectada por la fase amorfa mezclada y en estos casos solo se observa si la fase mezclada es elástica [17].

Existen diferentes técnicas para le evaluación de polímeros en degradación: métodos gravimétricos, respirométricos, hidrólisis superficial y espectroscópica
En el caso de los métodos gravimétricos se mide la pérdida de peso que ocurre en una película con respecto al tiempo, el método respirométrico mide el CO_2 producido o el O_2 consumido a lo largo del tiempo, lo que permite evaluar la mineralización de las mezclas. Los métodos de hidrólisis superficial emplean enzimas purificadas y se miden los iones hidrógeno (cambio a pH ácido) liberados como respuesta a la hidrólisis enzimática; mientras que en los métodos espectroscópicos la mezcla a evaluar debe ser adherida a la superficie de un material conductor para medir los cambios en la conductancia electroquímica que se dan como respuesta a la degradación superficial. Los primeros tres métodos anteriormente descritos son los más utilizados.

La ASTM (D5988) menciona que para evaluar un polímero como biodegradable, es necesario tener en cuenta el crecimiento microbiano y complementarlo con mediciones gravimétricas, así como el cambio que puede suceder en sus propiedades mecánicas y también en propiedades ópticas. [17].

Los métodos que utilizan enzimas elevan los costos considerablemente, además de afectar las condiciones ambientales; mientras que los métodos gravimétricos o espectroscópicos, no permiten distinguir los procesos de biodegradación y mineralización. El uso de estudios respirométricos tiene la ventaja de permitir estimar la mineralización de las mezclas y la cinética de la misma.

4.3.9. Ventajas

Una de las cosas principales, que se busca en la utilización de biopolímeros es su degradación ya que en el planeta existe infinidad de plásticos en basureros, incluso en nuestro hogar y la degradación de estos biopolímeros es mucho mayor sin la necesidad de aditivos, ya que estos son insolubles en agua.

En los últimos años, los materiales biopoliméricos han pasado a ser considerados como una alternativa viable y natural. Se ha encontrado que los biopolímeros presentan varias ventajas respecto a los materiales tradicionales, entre las cuales se destaca su impacto ambiental frente a los polímeros petroquímicos, el bajo consumo energético involucrado en su producción, al ser preparados a partir de materias primas renovables, y no provenientes de combustibles fósiles, su potencial para añadir valor agregado a subproductos de otras industrias, su biodegradabilidad característica, entre otras.

Una de las grandes ventajas del PHA, es la posibilidad de extraerlo directamente de la naturaleza y no de un derivado del petróleo. Las materias primas para su elaboración pueden obtenerse de diferentes fuentes orgánicas como lo son: desechos alimenticios, agricultura, lodos residuales.

La importancia de los biopolímeros radica principalmente en la amplia gama de aplicaciones y en su biodegradabilidad. Además, poseen grandes ventajas tales como [15]:

- Bioreabsorbible
- Biocompatible (sin esta propiedad, sería imposible hablar de aplicaciones médicas)
- Endógenos
- Fotoresistentes
- Resistentes al calor.
- Termo-moldeables
- Barreras de oxígeno
- Hidrofóbicos

- Nanomerizable
- No tóxicos
- Resistentes a químicos
- En los procesos de separación y purificación no son necesarios solventes peligrosos
- El proceso de producción es continuo y escalable
- El proceso completo es amigable con el medio ambiente
- Bajas probabilidades de contaminación cruzada debido a organismos vivos modificados

Las propiedades descritas para este biopolímero permiten considerarlo como un excelente sustituto para polímeros de gran uso para el consumo humano que son el polietileno y el polipropileno ya que posee grandes similitudes en las propiedades mecánicas, térmicas y elásticas.

4.3.10. Desventajas

En los siguientes apartados se describen las principales desventajas asociadas al empleo de biopolímeros provenientes de recursos naturales renovables tales como el PHA.

4.3.10.1 Costos

El PHA producido por bacterias es aproximadamente de 5 a 10 veces más caro que sus competidores que son el polipropileno y el polietileno (0.25-0.5 USD/kg). El costo del Biopolímero en 1990 era de 16 USD/kg.

En la actualidad con la mejora en las tecnologías de fermentación, extracción y purificación, así como el uso de la ingeniería genética en el mejoramiento de cepas de bacterias, el precio ha bajado a 4 USD/kg, pero aún sigue siendo caro.

Debido a que los costos de producción de los PHA en bacterias son muy elevados, comparados con los de los plásticos derivados del petróleo (excepto en el caso de que la producción se haga para aplicaciones médicas), se han buscado varias alternativas, una de

ellas es el uso de sistemas eucarióticos tales como levaduras, semillas y plantas transgénicas; estas últimas poseen una ventaja comparable frente a los demás sistemas ya que, son de menor costo, esto considerando, que sistemas como las bacterias y levaduras necesitan altas condiciones de esterilización y procesos de fermentación bastante costosos, al igual que una fuente de energía externa como la electricidad por ejemplo. La producción en plantas es menos costosa, debido a que este sistema sólo requiere de agua, nutrientes del suelo, CO_2 atmosférico y la luz del sol, además de ser un proceso amistoso con el ambiente. [14].

En la producción de PHA se debe tener en cuenta el costo del sustrato, para que esto ayude a reducir costos para la obtención del biopolímero,

Los azúcares como la sacarosa y la glucosa son fuentes de carbono ampliamente usadas debido a su bajo costo, sin embargo el valor de producción del plástico obtenido a partir de fuentes de carbono sigue siendo elevado al compararlo con los productos derivados del petróleo. Con la implementación de nuevas técnicas en la obtención de PHA. Hoy en día lo que se busca es, encontrar fuentes alternativas de carbono más económicas y rentables para el aumento de producción del biopolímero, utilizando como fuentes de materias primas; aceites de plantas, ácidos grasos, residuos industriales agrícolas y CO_2 [16].

3.3.11. Aplicaciones

Sus aplicaciones en la vida práctica son numerosas y variadas, empleándose en empaques, aditivos para alimentos, plásticos industriales, químicos para el tratamiento de aguas, entre muchos otros.

El PHA puede procesarse por diferentes equipos muy comunes y además esta clase de biopolímeros se utiliza más comúnmente en películas, inyección y extrusión. Además existen múltiples aplicaciones del PHA producido por microorganismos en los campos medicinales y farmacéuticos debido a su biodegradabilidad y solubilidad en el cuerpo humano.

Otras aplicaciones de fijación y ortopédicas incluyen : sutura, sujetadores de sutura, reparadores de menisco, grapas, tornillos, recubrimiento de huesos, parches cardiovasculares,

barreas de adhesión, reparación de cartílago articular, guías de nervios, reparación de tendones, válvulas de venas, injertos de tendón y ligamento, sustitución de piel, sustitución de huesos, vendar heridas y hemostatos

Las principales dificultades para su procesamiento provienen de la absorción de humedad, que requiere el secado de los pellets.

5. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

El primer PHA descubierto fue el poli(3-D-hidroxibutirato) (PHB), un homopolímero que fue detectado en la especie *Bacillus megaterium* en el año 1925 por Maurice Lemoigne [9]. Lemoigne y colaboradores reportaron sus estudios sobre PHB en 27 publicaciones desde 1923 hasta 1951. El redescubrimiento del PHB ocurrió en 1957 y 1958, por microbiólogos de Estados Unidos y Gran Bretaña que fueron Wilkinson y colaboradores, en la Universidad de Edimburgo en donde aislaron gránulos de PHB morfológicamente intactos utilizando tratamiento alcalino a partir de *Bacillus cereu.*

En la Universidad de California, Doudoroff y colaboradores (1959) encontraron que el PHB era el producto primario de la asimilación y oxidación de compuestos orgánicos por bacterias fototrópicas. En 1973, el PHB recibió su primer reconocimiento extensivo como material de reserva en bacterias, análogo al almidón en plantas y al glucógeno en humanos. [13].

En 1974, Wallen y Rohwedder reportaron la identificación de otros PHAs diferentes al PHB. Así describieron PHAs con 3- hidroxivalerato y 3-hidroxihexanoato como unidades monoméricas mayoritaria y minoritaria respectivamente [26].

Posteriormente, se encontraron inclusiones de PHA en una extensa variedad de especies bacterianas. Además de sus propiedades termoplásticas, los PHA poseen otras características interesantes: su biodegradabilidad y el hecho de que pueden ser producidos a partir de recursos renovables. Su producción fermentativa utiliza productos derivados de la agricultura como fuente de carbono.

5.1. Diferentes fuentes de obtención del PHA.

5.1.1. Lodos activos.

Se realizó la obtención de PHA por lodos activos en una fermentación aeróbica, por proceso de alimentación aeróbico y descarga (AFD siglas en ingles), investigando el líquido de fermentación alcalina como fuente de carbono. Este proceso presentó mayor producción de PHA, que otras síntesis reportadas, el contenido de PHA alcanzó un 72.9%. Este ahora es el más alto porcentaje, de lodos activos de desechos usando como fuente de carbono renovables. Investigaciones posteriores mostraron que la AGCC, en lugar de obtener proteínas e hidratos de carbono en el líquido de fermentación alcalina la producción de PHA. [18]

Es necesario encontrar un sustrato con alta cantidad de biomasa, procedente de las plantas de tratamiento de aguas residuales. Los propósitos son examinar, tanto el potencial como la utilización de los residuos de lodos activados, como biomasa para la producción de PHA y la calidad de los polímeros producidos. La generación de biomasa se obtiene a gran escala, en plantas de tratamiento de aguas residuales. Un material de alimentación de ácido acético y propiónico refinado, utilizado para producir un polihidroxibutirato valerato o PHBV (3HB-co-3HV) copolímero en una sola etapa a partir de esta biomasa como recibida[18].

Un ejemplo de alto contenido de sustrato, para la obtención de PHA, es el que es procedente de plantas de tratamiento de aguas, ya que muchas plantas no saben en que usar y lo desechan a la basura, siendo este un sustrato muy barato.

5.1.2. Residuos agrícolas

Principalmente en los estudios agrícolas, los procesos de producción del PHA son aerobias, donde las fuentes de carbono y de nitrógeno son baratas, y son disponibles a partir de residuos agrícolas y materiales sobrantes, siendo una contribución importante para reducir al mínimo los costes de producción de PHA [27].

5.1.3. Celulosa de tequila.

La preocupación de los desechos agrícolas es cada vez más importante, debido a la cantidad de residuos que se generan y el impacto ambiental que esto hace. Lo que se analiza es que un componente, u organismo Saccharophagus degradans (ATCC 43961), que degrada las paredes celulares de las plantas para producir PHA. El organismo se puede conectar fácilmente con la celulosa y la utiliza como fuente primaria de carbono. Aunque puede o no ser rápida la producción de PHA, se tiene en cuenta que un solo organismo fue capaz de dicha producción [19].

5.1.4. Leche hidrolizada.

En este estudio, las fermentaciones para la producción de PHA, se llevaron a cabo a nivel de laboratorio con biorreactores de suero de leche hidrolizada, estos se impregnan y se obtiene la fase líquida que es el glicerol, a partir de la producción de biodiesel utilizando un organismo altamente osmófilos.

De acuerdo con los resultados, la utilización biotecnológica tanto de los productos agrícolas excedentes, suero de leche y glicerol en fase liquida, son fuentes de carbono económicas para la producción de altos rendimientos para la producción de PHA ya que es una fuente rica en nitrógeno y fósforo [20].

En otros estudios se demuestran la producción de PHA, a partir suero de leche en presencia de una biomasa enriquecida, que es capaz de utilizar directamente la lactosa en un proceso de fermentación no estéril y sin control de pH. [25].

5.1.5. Procesos de fermentación.

Estos procesos se han estudiado intensivamente en los últimos 30 años, empleándose principalmente fermentaciones en sólido, sumergidas o plantas transgénicas, para la producción de PHA a partir de materiales de desecho y subproductos, esto ayuda a que la materia prima de bajo costo.

5.1.5.1. Restos de comida

Una gran cantidad de sólidos orgánicos, se descartan de la producción de grandes industrias y en especial del consumo de alimentos; estos tipos de restos se transforman en materias primas para la producción de PHA. La masa celular recogida tuvo un alto contenido de PHA (72,6% de masa celular seca), tal como se obtiene a partir de glucosa pura y ácidos orgánicos. Además se descubrieron cuatro principales como: ácidos acético, propiónico, butírico y láctico a concentraciones de 2, 6, 27, y 33 g / L, estos pasaron a través de una membrana. . Mediante el uso de una membrana de diálisis como barrera, siendo que la concentración de masa celular seca y el contenido de PHA alcanzó 22,7 g / L y 72,6%, respectivamente. El 72,6% (peso/peso) de PHA logró en este estudio, el más alto contenido de PHA obtenida a partir de residuos sólidos orgánicos reportados en la literatura. [21].

Con los estudios realizados se analizó, que los restos de comida a comparación de los lodos activos, hay menos obtención de PHA (39,6%) que UFW (35,6%) debido a la fácil disponibilidad de precursores como ácidos grasos [22].

5.1.5.2. Aguas residuales de industria alimenticia.

Se utilizan aguas residuales industrial de alimentos, como nutrientes para microorganismos, para sintetizar bioplásticos amigables con el medio ambiente. Se investigó el uso de residuos de soja de una lechería, y los residuos de malta Se obtiene de la cebada mediante un proceso controlado de germinación denominado malteo. Éste se seca y en ocasiones se tuesta, lo que determina posteriormente el color de la cerveza. Ya sea importada o nacional, la malta es sometida a rigurosos análisis para verificar su calidad.

De una planta cervecera, se utilizan fuentes de carbono para la producción de PHA; lo que se obtiene aproximadamente un 70% de rendimiento a partir de leche de soja, malta y sacarosa. Estos resultados sugieren, que muchos tipos de desechos de alimentos, pueden ser utilizados como fuente de carbono para la producción de PHA. [8].

El uso aguas residuales de los productos lácteos y lodos activados que estos generan, tiene la ventaja de que no requiere condiciones asépticas.

5.1.6. Obtención de PHA en plantas

Las investigaciones destacadas en los últimos 20 años, en la obtención de PHA en plantas ha tomado considerablemente un enfoque fuerte, ya que la fuente de producción que se usa es el C4 (Las plantas C4 utilizan ciertos compuestos, para capturar dióxido de carbono, durante la fotosíntesis. Estos compuestos permiten a las plantas extraer más CO_2 de una cierta cantidad de aire). Este tipo de plantas se encuentra en la mayoría de los ecosistemas, promueven la fotorrespiración debido al mecanismo de la concentración de CO_2 permitiendo a la enzima llegar a su actividad catalítica máxima. Las plantas C4 usan el agua y el nitrógeno más eficientemente.

También es difícil comparar y predecir los rendimientos de productos, en plantas pertenecientes a los diferentes subtipos de fotosíntesis C4. La fotosíntesis de C4 se produce principalmente en la familia de las gramíneas, y las más económicamente importantes son: la caña de azúcar, maíz, sorgo, mijo, Miscanthus, caña de la energía, el sorgo dulce y el mijo perla. Hasta la fecha, los trabajos diseñados en plantas C4 para la producción de PHA han incluido el maíz y caña de azúcar.

El maíz es una de las principales fuentes para la obtención de PHA, ya que es de uso más común en la sociedad, principalmente se utilizó el rastrojo del maíz, pero una característica notable fue los niveles más altos de polímero, que se produjeron en las hojas más viejas en comparación con las hojas más jóvenes.

En la caña de azúcar se ha reportado la producción de PHA, la cual fue de un 1.77% de rendimientos, por lo que se han realizado injertos en la caña de azúcar, para aumentar el porcentaje de obtención de biopolímero, por lo que el rendimiento fue de un 4.86%, esto significa que se obtuvo más que el doble en procesos anteriores. En la caña de azúcar sucede lo mismo que en el maíz, las hojas más viejas poseen mayor PHA que en las hojas más jóvenes. [23].

Los principales desafíos es mejorar el rendimiento del producto y la adecuación de las plantas en alta biomasa, para producir cultivos altos de C4.

Los residuos de melaza son una fuente rica de carbono, para la producción de PHA, ya que se obtiene alrededor del 20 al 30% de su producción. Los resultados mostraron que esta cepa, tiene capacidad de utilizar los ácidos grasos de cadena media, para dar buenos resultados. En general, el desarrollo de la cepa mediante cultivo puro, utiliza técnicas que se pueden combinar con valores bajos de fuentes renovables de carbono, para obtener resultados más deseables, para la producción de alto contenido de PHA.

Cabe mencionar, que el uso de aceite de maíz crudo como fuente de carbono, podría ayudar a disminuir los costos de producción. Esto es posiblemente porque los ácidos grasos de plantas, sirven como buenas fuentes de carbono, además de ser fuentes de alta energía. [1].

La mayoría de los trabajos publicados, sobre la producción de PHA por cultivos mixtos, utilizan acetato como única fuente de carbono. Sólo unos pocos estudios consideran otros ácidos grasos volátiles (AGVs) como propionato, butirato o sus mezclas, y mucho menos analizar los efectos de otros carbonos compuestos como el lactato, succinato, malato y piruvato etanol aspartato, glutamato y la glucosa [24].

5.1.7. Biodiesel

La fuente de carbono de bajo costo Jatropha biodiesel, es un subproducto que fue utilizado como una fuente de carbono para producir PHA.

Se logró obtener un rendimiento 71,8 y 75% de la masa seca de células respectivamente. Los cuales pueden ser considerados como un buen candidato para la producción industrial de PHA a partir de glicerol crudo. Ya que se produce como un subproducto durante la producción de biodiesel a partir Jatropha (crece de manera silvestre y también sembrada como cerca viva. En la actualidad se cultiva para la extracción de su aceite y producción de biocombustible usado en motores diésel). Actualmente estas cepas bacterianas se investigan más para aumentar la productividad de PHB por la optimización de los parámetros y hacer todo el proceso más rentable [4].

5.1.8 Caña de azúcar y remolacha.

Los azúcares como la glucosa y la sacarosa son las fuentes de carbono más comunes que se emplean en la producción de PHA. El precio de estos sustratos carbonados puros incrementa considerablemente el precio de la producción de PHA. Las mieles finales de caña de azúcar y de remolacha son sustratos con elevadas potencialidades para ser utilizadas en la producción de polímeros biodegradables.

Beaulieu y colaboradores estudiaron la *Alcaligenes eutrophus* DSM 545. Sin embargo, los rendimientos en biomasa 39 al 48% y en producción de PHB (17-26%); Gouda y colaboradores (2001) hicieron una evaluación similar pero en *Bacillus megaterium*. El máximo rendimiento en la producción de PHB es de 46,5 % con respecto al peso seco celular lo obtuvieron cuando el medio se suplementó con miel de caña al 2% (p/v).

Yilmaz y Beyatli (2005) Utilizando mieles de remolacha estudiaron el efecto de la concentración de miel en la producción de PHB en una cepa de *Bacillus cereus* M5. La mayor producción de PHB (73.84% de PHB/Peso seco celular) se obtuvo en medios que contenían 1% (p/v) de miel de remolacha.

Por su parte Celik y colaboradores en 2005, estudiaron la acumulación de PHB en *Pseudomonas cepacia* G13 utilizando medios suplementados con miel de remolacha a diferentes concentraciones. El mayor rendimiento en la producción de PHB en esta cepa fue de un 70% con respecto al peso seco celular cuando se utilizó miel de remolacha al 3% (p/v).

También Mercan y Beyatli en 2005 estudiaron la influencia de la utilización de las mieles de remolacha en la producción de PHB. El mayor rendimeinto de PHB fue obtenido en *Rhizobium meliloti* (56,31% de PHB con relación al peso seco celular) en medios que contenían 0,5% (p/v) de miel.

Bello en 2008 también evaluó las mieles finales de caña de azúcar y remolacha en la producción de PHB en varias especies de *Bacillus*. Un 50% de su peso seco en forma de PHB empleando un medio de cultivo mínimo que contenía miel de caña o remolacha 1% (p/v) [24].

6. ESTADO ACTUAL DEL ARTE

En resumen se encontraron reportados en la literatura un número reducido de documentos en los cuales se sintetiza el PHA con excelentes rendimientos, encontrando principalmente reportes exploratorios de la gran diversidad de sustratos de los cuales fue posible obtener PHA [28].

Aunque se ha reportado en la literatura, la producción de diferentes PHA, solo algunos se han producido en cantidades considerables, ya que existen otros que se han reportado en pequeñas cantidades, debido a que los sustratos son muy caros, tóxicos o porque las bacterias que lo producen, son difíciles de cultivar o no acumulan cantidades significativas del polímero. En cambio los que se producen en grandes cantidades, son utilizados en caracterizaciones y/o aplicaciones industriales. Algunos PHA descubiertos son Poli(3-hidroxibutirato), Poli(3-hidroxibutiratoco-3-hidroxivalerato), el Poli (3-hidroxivalerato), el Poli(4-hidroxibutirato), Poli(3-hidroxihexanoato-co-3-hidroxioctanoato).

Actualmente se utilizan bacterias, que ayudan a tener alta productividad en el proceso de fermentación así como la reducción de tiempos las cuales son: *Alcaligenes eutrophus*, *Alcaligenes latus* , *Azotobacter vinelandii*, *Pseudomonas oleovorans* y cepas recombinantes de *Alcaligeneseutrophus*, *Escherichia coli* y *Klebsiella aerogenes.*

Para obtener altas concentraciones de bacterias es necesario que los medios de cultivo sean suplementados con una relación optima de fuentes de carbono y nutrientes esenciales, por lo que se ha reportado que fuentes complejas de nitrógeno como el licor de maíz, peptona y extractos de levadura incrementan el crecimiento celular y la acumulación de PHA. Una concentración celular residual alta, con un elevada concentracion intracelular de PHA, brindará los mejores resultados en términos de rendimiento y productividad.

La producción de PHA está determinada en gran medida a los costos de las fuentes de carbono así como los rendimientos que se obtienen de la producción del mismo. En la producción de PHA se han empleado diferentes fuentes de carbono como por ejemplo: carbohidratos, aceites, alcoholes, ácidos, alcanos, etc. La utilización de fuentes de carbono crudas como las mieles de caña y remolacha, aceites vegetales, hidrolizados de carbohidratos (yuca y maíz) pueden

influir positivamente en la reducción de los costos de producción de los PHA ya que sus precios son mucho más baratos que los precios que exhiben los sustratos carbonados puros.

La compañía inglesa Imperio Químico Industrial (ICI), motivada por la crisis del petróleo de la década de 1970, comienza a producir y comercializar poliésteres de origen bacteriano con el nombre de BIOPOLTM, constituido por Poli (3-hidroxibutirato- co-hidroxivalerato). El problema fundamental que afronta el desarrollo de este tipo de polímeros es su elevado costo de producción.

La empresa en Brasil PHB hizo una reducción de costos, considerable a comparación de la industria ICI que su costo era de 10 USD/Kg a 5 USD/Kg, con una sorprendente producción de 3000 toneladas anuales. Esto se debe a que la utilización de sus productos fueron fabricados partiendo de otras materias primas, como azúcar de remolacha y maíz.

A pesar de esto la producción a gran escala de los PHA continua latente. Las inversiones en la fermentación y recobrado del producto, así como los altos costos de los sustratos carbonados frenan su expansión. [26].

Se ha estado trabajado en la implementación de purificación de biopolímeros, con la principal característica que debe de ser más económico y de fácil extracción.

Comercialmente *E. coli* (Se trata de una enterobacteria que se encuentra generalmente en los intestinos animales, y por ende en las aguas negras, pero se lo puede encontrar en todos lados, dado que es un organismo ubicuo) se considera el mejor productor de PHA debido a la amplia gama de fuentes de carbono baratas que puede metabolizar, además de ser más fácil y menos costoso el proceso de purificación del polímero a partir de sus caldos de cultivos[26].

7. AREAS DE OPORTUNIDAD

A pesar de las evidentes ventajas que presentan los PHA frente a los plásticos derivados del petróleo y aun cuando existen una gran cantidad de estudios con respecto a los diferentes sustratos de los cuales es posible obtenerlos, el elevado costo de producción y su bajo porcentaje de recuperación resultan ser una gran barrera para lograr pensar que sea un polímero que substituya comercialmente a los generados vía petroquímica. Por lo que se requiere de forma inmediata, según últimos reportes continuar en la lucha intensa de buscar estrategias que permitan que este biopolímero sea producido en porcentaje elevado a bajo costo.

Dentro de las estrategias se recomienda continuar con el rastreo de nuevas cepas productoras, que presenten un crecimiento rápido bajo condiciones ambientales, aplicar estrategias de cultivo en la producción de PHA utilizando cepas de E.Coli recombinantes u otros microorganismos que también permitan obtener cultivos de alta densidad y elevado contenido de biopolímero. Otra de las áreas de oportunidad se encuentra en la optimización de procesos de fermentación para aumentar su productividad, obteniendo cultivos con alto contenido de polímero.

Además es importante mejorar los procesos de extracción y purificación del PHA, para alcanzar mayor eficiencia de recuperación, minimizando el empleo de solventes tóxicos. Además obtener PHA con propiedades físicas nuevas o mejoradas que permitan ampliar su uso en aplicaciones de alto valor agregado, mediante la búsqueda nuevos microorganismos silvestres o modificados genéticamente, capaces de sintetizar copolímeros con estructura y peso molecular deseable.

Aun no se tiene un control de la biodegradación del PHA, por lo que se busca tener más comprensión de los mecanismos y los microorganismos que ayudan al proceso de degradación.

El único país en Latinoamérica que produce PHA y utiliza como fuente de carbono, a partir de la caña de azúcar es Brasil. En México la investigación del PHA es muy escasa. Sin embargo existe en México gran oportunidad en la investigación de este biopolímero, ya que cuenta con

una gran biodiversidad así como los residuos agroindustriales, las cuales no han sido investigadas lo cual es también un área de oportunidad para la investigación científica.

8. CONCLUSIONES

Durante el desarrollo del presente trabajo se mencionó que dentro de los biopolímeros comercialmente disponibles en el mercado, los PHA son del tipo de materiales, que pueden ser obtenidos por tratamiento genético de plantas y además, obtenidos de diversas fuentes de desecho, mediante procesos de fermentación, con propiedades similares a las de los plásticos existentes, su elevada degradabilidad en presencia de microorganismos, los hace ser el tipo de polímero biodegradable que substituya los polímeros petroquímicos en un futuro no muy lejano, resolviendo en gran porcentaje los problemas de contaminación ambiental.

Finalmente se recopilaron reportes en torno a la obtención del biopolímero de diversas fuentes de carbono de materiales reciclado, con rendimientos bajos, lo que hace de este producto un polímero sea considerado, como de alto valor agregado.

No obstante, en los últimos años se han ido ampliando y popularizando sus aplicaciones en áreas más especializadas, como la biomédica y la farmacéutica, en donde la biocompatibilidad y funcionalidad de estos biopolímeros justifican su costo.

Desde el 2004 a la fecha se han intensificado las investigaciones en torno al empleo de microorganismos de crecimiento rápido bajo condiciones normales en los procesos de fermentación que permitan obtener altas concentraciones de polímero.

Por otra parte existe información, de que se ha logrado obtener hasta un 72% de polímero, lo cual indica la posibilidad, de que en un futuro mejorar el procesos y encontrar el adecuado para que la producción de este biopolímero, sea altamente rentable.

México es un excelente país con inmensa biodiversidad, por lo cual podemos investigar diferentes formas de extracción, así como nuevas fuentes que ayuden a la obtención o a la aceleración de más PHA.

Solamente este Biopolímero es utilizado en la industria farmacéutica, pero los estudios realizados en más artículos, se dio a conocer que este posee características muy similares al PE Y PP, por lo que podemos utilizarlo como sustitos perfectos a estos polímeros.

La utilización de este biopolímero como carga, es una muy buena solución a la biodegradación, ya que ayudar al rompimiento de las cadenas y así acelerar el proceso, para no generar residuos y así contribuir al medio ambiente [17].

El PHA es un polímero con altas expectativas, como en la investigación, así como en el uso común en la vida humana, solo falta la investigación de más fuentes alternativas de extracción, ya que México posee una gran extensión de biodiversidad y de recursos naturales siempre teniendo como principal objetivo la sustentabilidad ambiental.

9. REFERENCIAS

[1] Waqas Nasir Chaudhry & Nazia Jamil & Iftikhar Ali & Mian Hashim Ayaz & Shahida Hasnain. *Screening for polyhydroxyalkanoate (PHA)-producing bacterial strains and comparison of PHA production from various inexpensive carbon sources.* Springer-Verlag and the University of Milan 2010

[2] Sudesh K, Iwata T. Sustainability of biobased and biodegradable plastics. *Clean-Soil, Air, Water* 2008; 36: 433-442.

[3] Jiun-Yee Chee, Sugama-Salim Yoga, Nyok-Sean Lau, Siew-Chen Ling, Raeid M. M. Abed and Kumar Sudesh. *Bacterially Produced Polyhydroxyalkanoate (PHA): Converting Renewable Resources into Bioplastics.*

[4] Anupama Shrivastava, Sanjiv K. Mishraa, Bhumi Shethiab, Imran Panchab, Deepti Jain a, Sandhya Mishra. *Isolation of promising bacterial strains from soil and marine environment for polyhydroxyalkanoates (PHAs) production utilizing Jatropha biodiesel byproduct*; 10.1016/j.ijbiomac.2010.04.007

[5] Alejandra de Almeida, Jimena A. Ruiz, Nancy I. López y M. Julia Pettinari. *Bioplásticos: una alternativa ecológica.* Revista QuímicaViva Número 3, año 3, septiembre 2004

[6] Ashok Kumar and Anuj Tripathi. *Biopolymeric Scaffolds for Tissue Engineering.* Copyrigtted materials. Knovel. Pag 233-285

[7] Varsha YM* and Savitha R. *Overview on Polyhydroxyalkanoates: A Promising Biopol.* Varsha and Savitha, J Microbial Biochem Technol 2011, 3:5

[8].Peter H. Yu, hong Chua, Ai-Ling Huang and Kwok-Ping Ho. *Conversion of Industrial Food Wastes by Alcaligenes Latus into Polyhydroxyalkanoates.* Conversion of Food Wastes by A. Latus 445 Applied Biochemistry and Biotechnology Vol. 77–79, 1999 Copyright © 1999 by Humana Press Inc. All rights of any nature whatsoever reserved. 0273-2289/99/77–79/0445

[9].Lemoigne, M. *Produits de déshydration et de polymerisation del acide b -oxybutyrique.* 1926. Bull. Soc. Chim. Biol. 8:770-782.

[10] Leda R. Castilho, David A. Mitchell , Denise M.G. Freire. *Production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) from waste materials and by-products by submerged and solid-state fermentation.* Bioresource Technology 100 (2009) 5996–6009.

[11]. Poirier, Y., C. Somerville, L. A. Schechtman, M. M. Satkowski, and I. Noda. *Synthesis of high-molecular-weight poly([R]-(-)-3-hydroxybutyrate) in transgenic Arabidopsis thaliana plant cells.* 1995. Int J Biol Macromol 17:7-12.

[12]. Madison, L. L., and G. W. Huisman.. *Metabolic engineering of poly(3 hydroxyalkanoates): from DNA to plastic.* 1999 Microbiol Mol Biol Rev 63:21-53.

[13]. Yolanda GONZÁLEZ GARCÍA, Juan Carlos MEZA CONTRERAS, Orfil GONZÁLEZ REYNOSOy Jesús Antonio CÓRDOVA LÓPEZ.. *síntesis y biodegradación de polihidroxialcanoatos:plásticos de origen microbiano.* Departamento de Madera, Celulosa y Papel, Universidad de Guadalajara *(Recibido diciembre 2011, aceptado noviembre 2012)*

[14] Ospina D L, *Polihidroxialcanoatos.* Monografía para optar el título de Especialista en Biotecnología. Biblioteca Efe Gómez, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín T1792, (2003).

[15] *A new generation of biomaterials.* Biomateria Inc. Canada (2002)

[16] Takeharu Tsuge. *Metabolic Improvementes and Use of Inexpensive Carbon Sources in Microbial Production of Polyhydroxyalkanoates.* Journal of Bioscience and Bioengineering. (2002). Vol. 94, No. 6, 579-584,

[17] M. en C. Vergara Porras Berenice, bvergara@cinvestav.mx M. en C. López Cuellar Ma. Del Rocío, rcuellar@cinvestav.mx Dr. Pérez Guevara Fermín, fermin@cinvestav.mx *Una perspectiva de los polihidroxialcanoatos bacterianos.*

[18] Yamin Jiang, Yinguang Cheng, Xiong Zheng; *Efficient Polyhydroxyalkanoates Production from a Waste Activated Sludge Alkaline Fermentation Liquid by Activated Sludge Submitted to the Aerobic Feeding and Discharge Process.* State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, 1239 Siping Road, Shanghai 200092, China Received May 15, 2009. Revised manuscript received August 21, 2009. Accepted August 21, 2009.

[19] Luis Esteban Alva Munoz, Mark R. Riley; *Utilization of Cellulosic Waste From Tequila Bagasse and Production of Polyhydroxyalkanoate (PHA) Bioplastics by Saccharophagus degradans.* Agricultural and Biosystems Engineering, The University of Arizona, Tucson, Arizona; Received 1 August 2007; revision received 21 December 2007; accepted 11 February 2008.

[20]. Martin Koller, Rodolfo Bona, Gerhart Braunegg,* Carmen Hermann, Predrag Horvat, Markus Kroutil, Julia Martinz, Jose Neto, Luis Pereira, and Paula Varila. *Production of Polyhydroxyalkanoates from Agricultural Waste and Surplus Materials.* Institute of Biotechnology & Bioprocess Engineering, Graz University of Technology, Petersgasse 12, A-8010 Graz, Austria Received August 31, 2004; Revised Manuscript Received November 16, 2004

[21]. Guochen Du, Lilian X. L. Chen, Jian Yu1, *High-Efficiency Production of Bioplastics from Biodegradable Organic Solids.* Journal of Polymers and the Environment April 2004, Vol. 12, No. 2,

[22] M. V. Arcos-Hernandez, S. Pratt • B. Laycock, P. Johansson, A. Werker, P. A. Lant; *Waste Activated Sludge as Biomass for Production of Commercial-Grade Polyhydroxyalkanoate (PHA).* Received: 6 June 2012 / Accepted: 1 October 2012_ Springer Science+Business Media Dordrecht 2012.

[22]. M. Venkateswar Reddy, S. Venkata Mohan; *Influence of aerobic and anoxic microenvironments on polyhydroxyalkanoates (PHA) production from food waste and acidogenic effluents using aerobic consortia.*

[23]. Maria N. Somleva, Oliver P. Peoples, Kristi D. Snell; *PHA Bioplastics, Biochemicals, and Energy from Crop;* Metabolix Inc., Cambridge, MA, USA; Received 19 August 2012; revised 21 November 2012; accepted 28 November 2012.

[24]. M.A.M. Reis, L.S. Serafim, P.C. Lemos, A.M. Ramos, F.R. Aguiar, M.C.M. Van Loosdrecht. *Production of polyhydroxyalkanoates by mixed microbial cultures*. Bioprocess Biosyst Eng (2003) 25, 377–385

[25]. Francesca Bosco, and Fulvia Chiampo, *Production of polyhydroxyalcanoates (PHAs) using milk whey and dairy wastewater activated sludge Production of bioplastics using dairy residues.* Received 24 July 2009; accepted 14 October 2009 Available online 8 November 2009.

[26]. Daniel Bello, Miguel A. Otero, Grizel Ortega, Emilia Carrera. *Estado del arte en la producción microbiológica de Polihidroxialcanoato*s. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar Cuba. ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar.2009, vol. XLIII, núm. 2, mayo-agosto, , pp. 3-13,

[27] Martin Koller, Rodolfo Bona,Gerhart Braunegg, Carmen Hermann, Predrag *Horvat.Biomacromolecules 2005*. Biomacromolecules 6, 561-565.

[28] Varsha YM. And Savitha R. *OVERVIEW ON POLYHYDROXYALKANOATES* Recent advancements in production of PHA (2011).