

Polímeros biodegradables a partir de almidón

Cyras, Viviana P. y Vázquez, Analía

División Polímeros de INTEMA (Universidad Nacional de Mar del Plata,

Universidad Nacional de Mar del Plata-CONICET)

Juan B. Justo 4302 - (B7608FDQ) Mar del Plata-Argentina

e-mail: anvazque@fi.mdp.edu.ar

vpcyras@fi.mdp.edu.ar

Resumen

Los polímeros biodegradables son una nueva generación de materiales que todavía se encuentran en desarrollo, debido a la falta de: definición de patrones para la biodegradación, comercialización de los productos y del desarrollo de la infraestructura para la biodegradación. Las tendencias en el futuro se deben dirigir a controlar el proceso de biodegradación para la obtención de productos útiles, de manera que se favorezcan los procesos de bioconversión y bio-reciclado. Algunos ejemplos de usos son: bolsas para la basura y/o agricultura, en la industria alimenticia y en medicina.

Entre los polímeros biodegradables están los polihidroxialcanoatos (Zeneca), el ácido poliláctico (Cargill), la policaprolactona (Unión Carbide), el acetato de celulosa (Eastman Chemical), el ácido poliaspartico (Rohm and Haas), el MaterBiZ, mezcla de almidón y policaprolactona (Novamont – Italia) o Bioplast (fabricado por Biotec – Alemania).

El almidón es probablemente, el polímero natural disponible más abundante y de menor costo. Además, su uso reduce la demanda de la petroquímica y el impacto negativo sobre el medio causado por los residuos plásticos no biodegradables.

Este trabajo resume los distintos tipos, propiedades y usos de polímeros biodegradables.

Abstract

Biodegradable plastics are a new generation of materials, still at an early stage of development is tied to the growth of composting infrastructures, to the definition of severe standards for biodegradability and compostability, and to the marketing of effective and truly compostable products.

Among the biodegradable synthetic polymers that have been developed so far, poly-hydroxy butyrate-valerate (Zeneca), poly-lactides (Cargill), poly-caprolactone (Unión Carbide), cellulose acetate (Eastman Chemical), poly-aspartic acid (Rohm and Haas), MaterBiZ, blends with starch and poly-caprolactone (Novamont).

Starch is an abundant, inexpensive, natural raw material. Starch is totally biodegradable in a wide variety of environments and could permit the development of totally degradable products for specific market demands.

This review presents the reported work on type, properties and use of biodegradable polymers.

INTRODUCCIÓN

El consumo de plásticos o polímeros sintéticos ha aumentado considerablemente en los últimos treinta años. Estos materiales se usan como sustitutos de otros, tales como, madera, lana, acero, cemento, cerámicos, etc.; extendiéndose su uso a un gran número de aplicaciones por las ventajas que presentan frente a los utilizados tradicionalmente. Entre otras cabe mencionar: menores costos de producción y favorable relación peso-resistencia. Estos plásticos son, casi todos, basados en petróleo y su costo comenzará a subir en cuanto el petróleo comience a escasear ⁽¹⁾.

Actualmente desde que nacemos entramos en contacto con los plásticos: los bebés usan pañales desechables hechos con polietileno, polipropileno y poliacrilato de sodio, la ropa se hace con fibras sintéticas como el poliéster y las fibras acrílicas solas o mezcladas con lana o algodón. Los trajes de baño y las medias se fabrican con lycra que es una fibra elástica sintética. En medicina se utilizan para hacer prótesis, órganos artificiales, lentes intraoculares, piel artificial, hueso para defectos craneales y para reconstrucción masilo facial, etc.

En la Figura 1 se muestran los campos de aplicación de los polímeros en la Argentina ⁽²⁾:

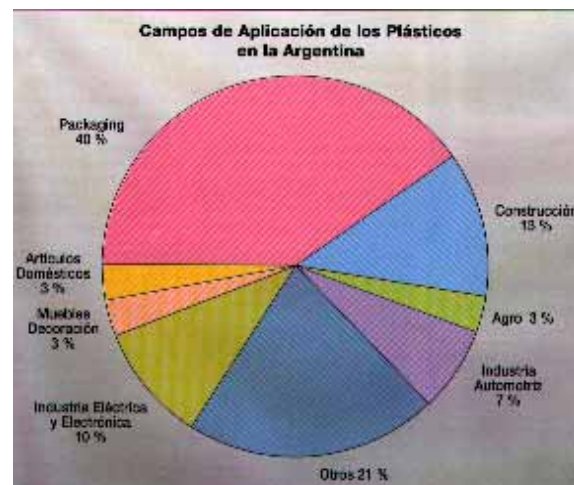


Figura 1. Diferentes campos de aplicación de los polímeros.

Como vemos en la gráfica, los polímeros son utilizados principalmente en embalajes y en la construcción. En la construcción, los polímeros superaron a otros

materiales por su durabilidad, su elevada resistencia a la corrosión, sus propiedades mecánicas y sus excelentes propiedades de aislamiento. En embalajes y envases, se usan polímeros que pueden adecuarse al producto, brindando una función de protección e información del contenido. Además presentan excelentes propiedades de neutralidad a los olores, neutralidad a las grasas y permeabilidad selectiva de gases, importante fundamentalmente en el envasado de sustancias alimenticias. Una de las áreas en las cuales se ha visto mayor avance es en la industria automotriz. Actualmente un automóvil de última generación contiene un 20 % en peso de plástico y se estima que su tendencia se incrementará en el futuro. Esto se debe a las posibilidades de lograr la misma resistencia por unidad de peso que otros materiales, que permiten reducir el gasto de combustible.

Todos los materiales compiten permanentemente, por lo cual el éxito de un material depende de cómo mejor cumpla con las exigencias de propiedades mecánicas, económicas y ecológicas. Según la Coordinación Ecológica del Área Metropolitana Sociedad del Estado (CEAMSE), en la ciudad de Buenos Aires se recogen anualmente aproximadamente 60.000 toneladas de residuos plásticos de origen urbano. Por otra parte la composición de la basura presenta grandes variaciones según la región y localidades. En Alemania, por ejemplo, en el año 1993 se obtuvieron 3 millones de toneladas de desechos plásticos, provenientes de la recolección de desechos. Del total de desechos el mayor porcentaje corresponde a los envases plásticos con un 46 %. El resto proviene del sector automotor (6%), de la industria eléctrica y electrónica (13.3%), de la construcción (6%), de la transformación de materiales plásticos (21%) y de otras fuentes (7%). El hecho de no ser biodegradable está contribuyendo a su acumulación en basureros al aire libre o en rellenos de tierra por tiempo indefinido; lo cual supone una amenaza potencial para el medio ambiente ^(3,4).

Una alternativa para que al vertedero llegue la menor cantidad de basura es la recuperación de los materiales que son aptos para el reciclado (papel, vidrio, aluminio, polímeros termoplásticos). Esto es posible según el grado de pureza, la suciedad y el tamaño de los desechos plásticos. Existen varias estrategias que pueden adoptarse:

- a) Reutilización del plástico cuando los desechos son de un solo tipo, como es el caso de los desperdicios o “scrap” en el proceso de fabricación. Se debe reprocesar el

plástico para llevarlo a “pellets” o gránulos, pero muchas veces se pierde propiedades mecánicas después del re-procesamiento.

- b) Reutilización de la materia prima, se degrada su estructura macromolecular transformándose en oligómeros mediante por ejemplo la escisión de la macromolécula de polímero en presencia de hidrógeno a temperaturas de 300 a 500°C y a 100-400 bar de presión, con la producción de gases y aceites que pueden ser procesados en refinería o plantas químicas.
- c) La pirólisis por medio de la cual se calienta el polímero de 500°C a 900°C, se produce el craqueo obteniendo compuestos gaseosos y líquidos que continúan su polimerización en refinerías o petroquímicas.
- d) Reutilización energética, cuando los desechos son muy difíciles de reciclar, como pueden ser los polímeros entrecruzados, se queman y se aprovecha su contenido energético.

En cada caso se debe hacer un estudio económico sobre la conveniencia o no de la reutilización de los plásticos. Para la reutilización de los plásticos se debe tener en cuenta el precio del plástico virgen, ya que desde ese valor de referencia se disminuye el precio por menor calidad. En cuanto al uso como energía hay que tener en cuenta el precio de otros combustibles. El costo de la recolección de envases y embalajes, pequeños y livianos para su reciclado, supera el precio de mercado para los productos reciclados. A ello se le agrega el costo para la separación y tratamiento, de forma tal que el plástico reciclado costaría de dos a tres veces más que el valor del material nuevo. En este caso se requiere un desarrollo en el ámbito municipal de la recolección fraccionada de la basura, que todavía en Argentina no se realiza. Estas estrategias dependen de la política que adopta cada país, así por ejemplo, mientras que en ciertos países ha aumentado el uso de materiales poliméricos biodegradables, en otros se prefiere el reciclado como vía de desaparición de residuos sólidos. Sin embargo, actualmente se recomienda la utilización de materiales biodegradables y a largo plazo, la mejor solución desde el punto de vista del medio ambiente, es la biodegradación ⁽³⁾. En algunas ciudades de Italia se ha prohibido la utilización de materiales no biodegradables para bolsas de supermercado. En varios estados de Estados Unidos se utilizan materiales biodegradables para el embalaje compacto de latas o botellas de bebidas, o para envasado de comida rápida. En China se prohibió la

utilización de los envases desechable de poliestireno (introducidos en el mercado en 1985) para las comidas preparadas

Las tendencias en el futuro se deben dirigir a controlar el proceso de biodegradación para la obtención de productos útiles, de manera que se favorezcan los procesos de bioconversión y bio-reciclado. La solución más racional sería una situación intermedia, donde los polímeros biodegradables se utilicen en aplicaciones específicas cuando aporten beneficios adicionales. Algunos ejemplos de usos son: en bolsas para la basura, en agricultura (como sistema de dosificación controlada de herbicidas, fertilizantes o nutrientes, en películas para el crecimiento precoz de los cultivos con objeto de no tener que retirarlas antes del ingreso de las cosechadoras automáticas), en la industria alimentaria (como embalajes de alimentos orgánicos, en vajillas desechable) y en medicina (para suturas quirúrgicas que sean reabsorbidas en el cuerpo humano, como sistema de dosificación de fármacos, implantes reabsorbibles, etc). Por lo tanto, podemos concluir que existen diversas razones para el desarrollo de nuevos materiales poliméricos biodegradables. Actualmente la Comunidad Europea, la Industria del Agro y la Agricultura impulsan investigaciones y desarrollo en el área de materiales biodegradables, todas estas limitadas por no conocerse el impacto que estos productos tendrán, ni existir legislación para su uso y posterior degradación o eliminación. En la Figura 2 se muestran algunos ejemplos de plásticos biodegradables utilizados en la industria:

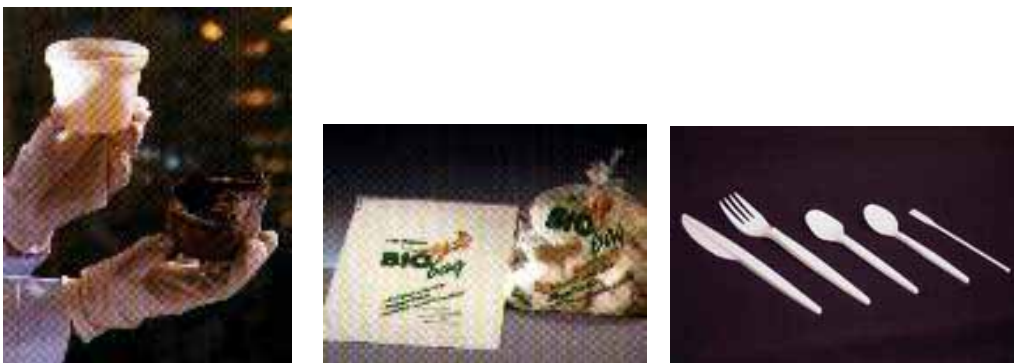


Figura 2. Usos de plásticos biodegradables.

En países donde la producción de grano (trigo, maíz, mandioca) es grande sería importante la utilización de polímeros basados en almidón, para las bolsas de supermercado, embalaje de alimentos y pañales. El almidón, es probablemente, el polímero

natural disponible más abundante y de menor costo. Además su uso reduce la demanda de la petroquímica y el impacto negativo sobre el medio causado por los residuos de plásticos no biodegradables ^(4,5,6,7,8,9).

Algunos de los requerimientos necesarios para un material destinado a uso en empaques son: resistencia al agua (hidrofobicidad), baja permeabilidad a los gases (polaridad e hidrofiliidad), degradación controlada (resistencia hidrolítica y degradabilidad microbiana selectiva), buenas propiedades mecánicas, fácil de procesar y bajo costo. Es muy difícil que un material único cumpla con todas estas condiciones, pero es posible lograrlo con un compuesto o mezcla de multicomponentes. Por esta razón, se eligen como materiales para preparar mezclas y compuestos biodegradables: polímeros sintéticos hidrofóbicos biodegradables y biopolímeros hidrofílicos, como almidón, celulosa, quitina, etc. ⁽¹⁰⁾.

Existe una nueva generación de bioplásticos de origen natural que mantienen sus propiedades durante su uso, pero al desecharlos, biodegradan completamente. Entre ellos están los polihidroxicanoatos (Zeneca), el ácido poliláctico (Cargill), policaprolactona (Unión Carbide), acetato de celulosa (Eastman Chemical), el ácido poliaspartico (Rohm and Haas), etc. Otros consisten en mezclas de termoplásticos con almidón cuyos nombres comerciales son: MaterBiZ (fabricado por Novamont – Italia) o Bioplast (fabricado por Biotec – Alemania). Estos plásticos difieren en la velocidad de degradación, aplicación y costo ^(1,11).

DISTINTOS TIPOS, PROPIEDADES Y USOS DE POLIMEROS BIODEGRADABLES A PARTIR DE ALMIDON

Los materiales plásticos pueden agruparse de acuerdo a la fuente de la que provienen: polímeros derivados de la petroquímica o polímeros sintéticos, polímeros naturales derivados de recursos renovables (celulosa, almidón, poliésteres microbianos, proteínas, etc) y polímeros naturales modificados (acetato de celulosa, colágeno, gelatina etc).

Entre los polímeros naturales se encuentra el almidón, un polisacárido abundante, de bajo costo, renovable y totalmente biodegradable. Se obtiene del maíz, trigo, arroz y de la

patata. En las plantas, el almidón se acumula en forma de gránulos y cumple la función de reserva de energía, almacenado en raíces (yuca), tubérculos (patata), frutas y semillas (cereales).

Consiste en una mezcla de dos fracciones: la amilosa que es el componente macromolecular lineal a base de α -D(1,4)glucosa, con un peso molecular de aproximadamente 10^5 y la amilopectina que es el componente entrecruzado de α -D(1,6)glucosa, con un peso molecular de $5 \cdot 10^6$ a $5 \cdot 10^7$. En la Figura 3 se muestra su estructura química. La mayoría de las variedades de almidón son mezclas de un 25% de amilosa y un 75% de amilopectina.

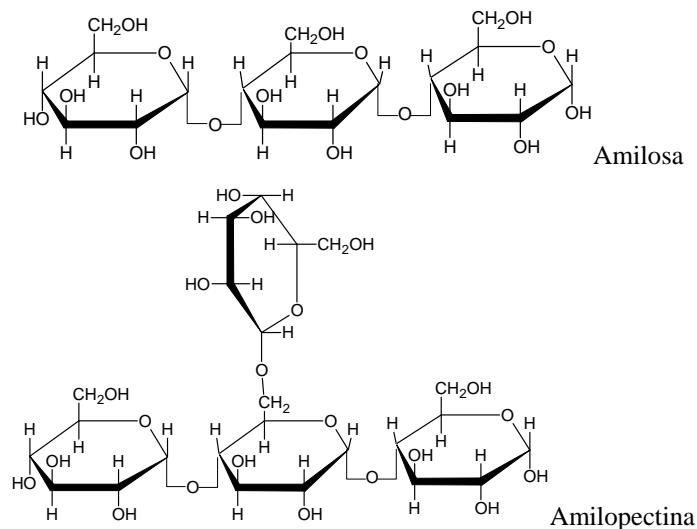


Figura 3. Estructura del almidón.

El almidón es insoluble en agua caliente. Pero al calentar el sistema se producen cambios en los gránulos nativos, como gelatinización, formación de pasta o engrudo y retrogradación. La gelatinización es un proceso por medio del cual el orden molecular desaparece. Los gránulos sufren cambios irreversibles en las propiedades: se hinchan, aumentan de tamaño y pierden la cristalinidad, resultando un aumento de la viscosidad de la suspensión, transformándose en una pasta o engrudo. A nivel molecular, el calentamiento en agua produce la ruptura de los puentes de hidrógeno entre las cadenas poliméricas, debilitando la estructura del gránulo. Las moléculas de amilosa (más pequeñas y lineales) son las primeras que se solubilizan, y provocan el hinchamiento del gránulo. El hinchamiento comienza en las zonas amorfas del gránulo, que son más susceptibles. Luego

el gránulo va absorbiendo agua y se hincha completamente. Al continuar calentando, cada vez más gránulos se van hinchando y la viscosidad del medio aumenta hasta un máximo, que es cuando el almidón se transforma en una pasta. Posteriormente, se produce el exudado de componentes moleculares y finalmente la ruptura total del gránulo, con disminución de la viscosidad y pérdida de la integridad estructural ⁽¹²⁾. Después del calentamiento, la estructura resultante (macromoléculas solubilizadas, gránulos intactos y gránulos hinchados) tiende a reasociarse o retrogradar para formar una estructura ordenada. Finalmente, si las condiciones son favorables, se logra la formación de agregados cristalinos y se obtiene una estructura de gel (sistema líquido que tiene las propiedades de un sólido). Con el tiempo, ese gel se transforma en goma, liberando el agua retenida ⁽¹³⁾.

El almidón solo no puede reemplazar a otros plásticos, ya que es muy soluble en agua, es difícil de procesar y es frágil. En cambio se ha mezclado con diversos polímeros con el fin de mejorar sus propiedades. Se ha mezclado con polietileno y polipropileno para mejorar la biodegradabilidad de estos polímeros no biodegradables. Sin embargo, la mezcla de polietileno/almidón no es totalmente aceptable desde el punto de vista del medio ambiente, puesto que sólo se degrada el almidón, quedando el polietileno. Para conservar su propiedad de ser biodegradable se mezcló con policaprolactona y polivinil alcohol ^(4,14,15).

Al mezclar el almidón con polímeros biodegradables, se puede procesar por métodos convencionales, con la única limitación de no superar los 230⁰C, para evitar la descomposición térmica. El almidón sin plastificantes es soluble en agua, difícil de procesar y frágil. La adición de agua u otros plastificantes (generalmente polioles, como glicerol, sorbitol, etc.) permite su procesamiento por extrusión, inyección o moldeo, ya que permite que el almidón fluya, reduce la temperatura de transición vítrea y disminuye considerablemente la degradación ⁽¹⁶⁾. Al variar el contenido de los plastificantes es posible modificar las propiedades del almidón y obtener un material más blando (alto nivel de plastificación) o más rígido (bajo nivel de plastificantes) ⁽¹⁶⁾.

La naturaleza hidrofílica del almidón es el factor más limitante a la hora de desarrollar materiales basados en almidón. En efecto, se han realizado numerosos estudios para modificar químicamente el almidón y así mejorar sus propiedades ^(15,16,18). La modificación química del almidón modifica su funcionalidad e implica principalmente reacciones asociadas con los grupos hidroxilos, modificándolo vía éter o éster, oxidando a

grupo carbonilo o carboxilo o hidrolizando las uniones glicosídicas. Por ejemplo los almidones adhesivos se tratan con ácidos o con alcaloides, y se modifican con oxidantes, sales y alcoholes. Los almidones textiles se esterilizan, oxidan y someten a diversos agentes^(15,16,18). En nuestro grupo estamos trabajando en modificación del almidón con anhídrido maleico y ácido acético para disminuir la absorción de agua del almidón⁽¹⁷⁾, obteniéndose películas de almidón.

Los mayores usuarios de almidón son los fabricantes de papel. Utilizan principalmente el almidón de patata, que proporciona brillo al papel. Las industrias químicas utilizan el almidón de trigo y de maíz para la fabricación de colas, pañales, plásticos biodegradables, detergentes, etc. El almidón de trigo se utiliza para la fabricación de biocombustibles (bioetanol). El almidón se utiliza en gran volumen en una amplia variedad de productos no alimentarios. Por ejemplo: *adhesivos* (gomas de cola de fusión, estampillas, encuadernación, sobres, etiquetas), *explosivos* (adhesivo para la cabeza de los fósforos), *papel* (recubrimientos de papel, pañales desechables), *construcción* (aglutinante para tabiques de cemento, adhesivo para madera laminada), *metal* (adhesivo de metal poroso, aglutinantes para núcleos de fundición), *textiles* (acabado de telas, estampado, maquillajes, cremas faciales), *farmacéuticos* (revestimiento de cápsulas, agentes dispersantes) y otros (películas de plásticos biodegradables, baterías secas)^(19,20,21).

Entre los polímeros biodegradables obtenidos por mezclas de almidón y otros polímeros está el *MaterBi*:

La generación de productos denominados Mater-Bi son fabricados, desde 1990, por la industria italiana Novamont, perteneciente al grupo Ferruzzi-Montedison. Esta compañía obtiene los polímeros en forma de pellets, que pueden ser termo-procesados en equipos comerciales estándar. Son transportados en paquetes a prueba de humedad, y se pueden procesar sin ningún tratamiento previo de secado.

El Mater-Bi puede agruparse en cuatro familias A, Z, U e Y; que se caracterizan por contener almidón, un polímero sintético y aditivos. Se diferencian por el tipo de polímero sintético biodegradable que contienen y por lo tanto por la velocidad de degradación y por los procesos tecnológicos que se pueden aplicar. El comportamiento de biodegradación está

principalmente influenciado por la biodegradación del componente sintético, pero la presencia de almidón afecta significativamente la velocidad de degradación del mismo.

Se fabrica tres tipos diferentes de MaterBi:

1. Mezclas de almidón y copolímeros sintéticos que contienen unidades hidrofílicas e hidrofóbicas (copolímeros de vinil-alcohol, poliésteres uretanos, etc)
2. Mezclas de almidón con polímeros sintéticos incompatibles (derivados de celulosa poliésteres alifáticos, etc)
3. Mezclas de almidón compatibilizado con polímeros sintéticos incompatibles o parcialmente incompatibles ^(15,22).

El MaterBiZ es una mezcla de almidón con policaprolactona (PCL) y aditivos. Es biodegradable en suelos, reciclable y puede incinerarse sin la emisión de gases nocivos ni residuos tóxicos. Posee propiedades físico-mecánicas similares a las de otros plásticos de uso convencional, pero es biodegradable en distintos medios. Los microorganismos vivos lo degradan produciendo agua, dióxido de carbono y/o metano. Los insectos y animales superiores pueden digerirlos sin efectos nocivos ^(22,23). Es posible preparar compuestos, extruirlos y formar películas, con equipos convencionales ^(24,25,26). Durante el moldeo del sistema PCL/almidón, hay una migración preferencial de la policaprolactona hacia la superficie fría, produciéndose una especie de multicapa ⁽¹¹⁾. Puede ser coloreado, sellado y estampado. Se puede pegar tanto con adhesivos con disolvente ó con agua.

Cambiando las proporciones de almidón, es posible obtener propiedades para aplicaciones específicas, reemplazando polímeros de uso convencional, como polipropileno y polietileno, pero con propiedades biodegradables ^(11,27).

El MaterBiZ se ha utilizado con éxito en bolsas de supermercado y de basura y películas para embalaje ⁽¹⁶⁾. Las bolsas de MaterBiZ de diferentes tamaños son utilizadas por millones de ciudadanos europeos para separar las fracciones de residuos orgánicos del resto, para luego ser degradados.

Los productos de MaterBiZ que existen en la industria mundial se pueden agrupar en los siguientes sectores ^(15,28,29,30,31,32):

- Catering: un completo “set”. En Austria, todos los Mc Donald los utilizan en sus restaurantes desde 1997.

- Agricultura: “mulch films”, sogas, recipientes.
- Cuidado personal: esponjas, envoltura para pañuelos de papel y servilletas desechables.
- Espumas para envasado: rellenos, platos y partes de moldes.

COSTO RELATIVO DE LOS POLIMEROS BIODEGRADABLES

El costo relativo de estos polímeros respecto a los convencionales se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Comparación entre los costos de polímeros biodegradables y los de uso convencional.

| Polímero | U\$S /kg |
|---------------------|----------|
| PLA | 4.5 |
| PHB | 16 |
| Mater-Bi | 5.5 |
| Almidón | 1 |
| Acetato de celulosa | 5 |
| PVA | 3 |
| PET | 1.5 |
| PVC | 1 |
| PS | 1.5 |
| HDPE | 1 |
| LDPE | 1 |

En cada caso se debe hacer un estudio económico sobre la conveniencia o no de la utilización de los diferentes plásticos. Por ejemplo, al producir bolsas, es muy importante tener en cuenta el gasto de energía, que para las bolsas de papel (por su mayor peso) es mucho mayor que las de MaterBiZ y polietileno. Mientras que las bolsas de MaterBiZ nos proporcionan una contribución importante en la reducción de la acumulación de residuos frente a las bolsas de PE y por lo tanto menor impacto ambiental como se muestra en las Figuras 3 a y b.

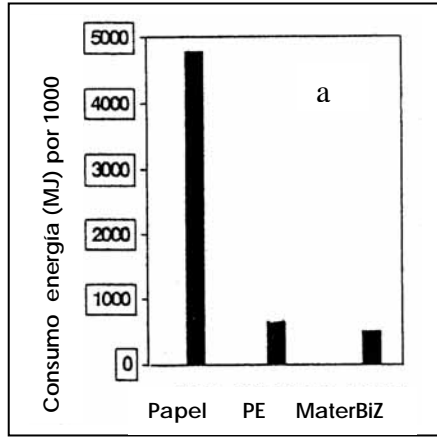


Figura 3a. Consumo total de energía (MJ) por 1000 bolsas

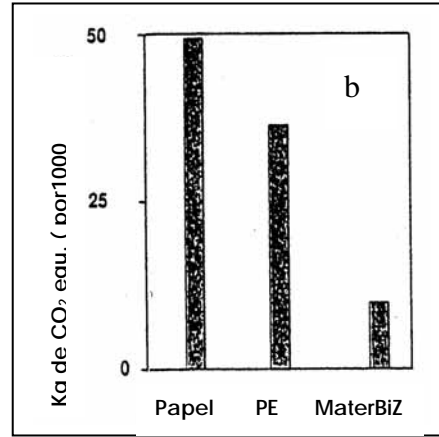


Figura 3b. Kg de CO₂ equivalente

CONCLUSIONES

Los polímeros biodegradables no representan una solución definitiva para la eliminación de los residuos plásticos, debido a su alto costo y a que por el momento solo pueden reemplazar a algunos polímeros en usos específicos. En el futuro los polímeros sintéticos biodegradables y polímeros naturales serán la solución cuando el petróleo y los vertederos de basura comiencen a escasear.

Los productos basados en almidón y mezclados con otros polímeros son bioplásticos que mantienen sus propiedades mientras son usados, pero que son totalmente biodegradables con velocidades de biodegradación similares a la de la celulosa. Tienen propiedades mecánicas parecidas a los plásticos tradicionales y de uso masivo, como polietileno y poliestireno. Pueden ser procesados en los equipos habituales para termoplásticos.

Una alternativa que hay que considerar es la disminución del costo de estos polímeros mediante el uso de cargas o refuerzos de menor costo. Sin embargo, este tema abre nuevos problemas a resolver en cuanto a la compatibilidad de los rellenos y la matriz, así como el efecto del procesamiento en el material final.

REFERENCIAS

1. Johnson, K., Pometto, A. y Nikolov, Z., *Appl Environ Microbiology*, 59, 1155 (1993).
2. Mendez, H., "Dialogo con los plásticos". FIPMA (1997).
3. Amass, W., Amass, A. y Tighe, B.; *Poly Int*, 47, 89,144, (1998)
4. Otey, F., Westhoff, R. y Doane, W.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19,592, (1980).
5. Joseph, K., Mattoso, L HC, *Sisal Fibre Reinforced Composites*, in *Natural Polymer and Composites*, Ed Mattoso, Leao and Frollini, 333-343. (2000)
6. Joseph, K., Siby Varhese, Kalaprasad, G. and Sabu Thomas, *Eur Polym. J.* 32, 1243. (1996)
7. Nabi Saheb, D. y Jog J.; *Adv Polym Techn*, 18, 4, 351(1999).
8. Raj, R., Kokta, B., Maldas, D. y Daneult, C.; *J Appl Polym Sci* , 37, 1089 (1989)
9. Lee, B., Pometto, A., Fratake, A. y Bailey, T.; *Appl Environ Microbiology*, 57,678 (1991).
10. Huang, S., Koenig, M. y Huang, M., "Biodegradable Polymer and Packaging", cap 6, pp 97, Ed. C. Ching, D. Kaplan, E. Thomas. USA. 1993, p97
11. Averous, L., Moro, L., Dole, P. y Fringant, C.; *Polymer*, 41, 4157 (2000).
12. Alvarez, V. y Vázquez, A.. "Estudio de la Gelatinización y la Retrogradación del Almidón de Maíz en Presencia de Agua y Polivinilalcohol. *Simposio Nacional de Polímeros, Chipol 2000*. Chile.
13. Thomas, D. y Atwell, W., en "Starches". Eagan press, Minnesota, USA, (1999) p 25.
14. Wang X., Gross, A y Mc Carthy, S P, "J.Envirom.Polym Degrad.", 3,3,165 (1995)
15. Bastioli, C., *Starch-Polym Comp*, in *Degradable Polymer Principles and applications*, Edited by Gerald Scott and Dan Gilead, Chapman and Hall, 1995, p112
16. Fringant, C., Desbrieres, J. y Rinaudo, M.; *Polymer*, 37, 2663 (1996)
17. Tolosa Zenklusen, M., Cyras, VP. y Vazquez, A.. "Obtención y Caracterización de Películas Biodegradables de almidón de papa". *ARCHIPOL*. Chile. Nov. 2003.
18. Parandoosh, S. and Hudson, S., *J Appl Polym Sci*, 48, 787 (1993)
19. Whistler, R., *Elementos de Tecnología de Alimentos*, NW Desrosier. Compañía Editorial Continental. México. (1998) p 42

20. Fringant, C., Rinaudo, M., Foray, M. y Bardet, M., *Carbohydr Polym*, 35, 97-106 (1998).
21. Fields, R., Rodríguez, F. and Finn, K., *J Appl Polym Sci*, 18, 3518 (1974)
22. Bastioli C., Bellotti V., Del Giudice L. y Gilli G., "Biodegradable Polymers and Plastic", Edit by M. Vert, J. Feijen, A. Albertsson, G. Scott y E. Chiellini., (1992). p102 p200.
23. Iannace S., Nocilla, G. y Nicolais, L.. Processing and properties of biodegradable composites for agricultural applications, *European Congress of Composite Materials 8*, Naples, (1998)
24. Cyras V.P, Iannace, S., Kenny, J. M y Vázquez, A. *Polym Compos*, 22, 1, 104 (2001)
25. Cyras, V.P, Kenny, J. M. y Vázquez, A., *Polym Eng Sc*, 41, 1521(2001)
26. Cyras, V.P, Martucci, J, Iannace, S. y Vázquez, A. *J. Thermoplastic Polym Compos*, 15, 3, 253 (2002).
27. Avella, M, Erico, M.E., Laurienzo, P., Matuscelli, E., Raimo, M. y Rimedio, R., *Polym*, 41,3875 (2000)
28. Bastioli, C. and Facco, S.; Conference of Biodegradable Polymers. Wurzburg. February 11-12, (1998)
29. Bastioli, C., degli Innocenti, F., Guanella, I. and Romano, G., *JMS-Pure Appl Chem*, A32(4), pp839 (1995)
30. Mohanty, A., Misra, M. and Hinrichsen, G., *Macromol Mater Eng*, 276, I-24(2000)
31. Simmons, S., Weigand, C., Alabalk, R., Armostrong, R. and Thomas, E.; *Biodegradable Polymer and Packaging*. Ed by Ching, D., Kaplan, D. and Thomas E.(1992) p 171.
32. Huang, S. en "Encyclopedia of Polym Sci and Eng. Ed Mark, H., Bikales N., Overberger, C., Menges, G. and Kroschwitz, Vol. 2, J. John Wiley & Sons. Segunda edición., 1985, p 220.