

Jatorri naturaleko biofilmen garapena ekonomia zirkularra bultzatzeko

(Development of natural origin biofilms for circular economy)

Ane Martín, Antonio Veloso-Fernández*

Kimika Fisikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea FCT/ZTF,
Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU

LABURPENA: Petroliotik eratorritako plastikoen produkzioa gero eta handiagoa da, bestelako materialekin konparatuz, material oso moldakorrek direlako. Hori dela eta, plastikoen aplikazio ugariak ditzakegu, adibidez, eguneroko bizitzan polibinil kloruroa tuperretan daukagu, edo politetrafluoroetilenoa (PTFE) medikuntzako kateterretan. Produzitzen diren plastikoen guztien artean, Europar Batasunak (EBk) plastikozko mahai-tresnak, lastoak eta kotoizko makilatxoak erabilera bakarreko plastikoen saillean (EBP) sartu zituen. Izenak adierazten duen moduan, halako plastikoen behin erabiltzen dira, eta, gainera, askotan horien erabilera segundo gutxi batzuetakoa da. Haien bizitza laburra izateaz gainera, beste arazo batzuk ere badakartzate. Alde batetik, material horien produkzioa petrolio-iturri ez-berritagarritik abiatzen delako, eta, beste alde batek, degradatzeko, orokorrean, urteak behar dituztelako. Gainera, gaur egun ez daukagu EBPak birziklatzeko modu egokirik, zabortegetan biltzen ditugulako edo errausten direlako. Kasurik okerrean, EBPak ez dira modu egokian zaborrera botatzen eta, ondorioz, gure ingurumenean bukatzen dute; izan ere, itsasoan aurkitzen den zaborraren % 80 plastikoa da. Aurrekoa kontuan harturik, lan honen helburu nagusia biopolimeroak erabilita janaria biltzen dituzten EBPen produkzioa eta erabileraren murriztean datza. Hori lortzeko, janari estaldura bezala EBPen ordez papera erabiliko da, eta haren gainean almidoi biopolimeroarekin egindako biofilmak jarriko zaizkio. Janari bilgarriek, edozein janari biltzeko egokiak izan daitezkeen, gantz, hezetasun eta ur-lurrunarekiko erresistentzia izan behar dute. Hori dela eta, paperak hesi-propietateak lortuko ditu, eta almidoizko filmetan kaolin karga ez-organikoa gehituko da.

HITZ GAKOAK: erabilera bakarreko plastikoen, bioplastikoen, biopolimeroen, hesi-propietateak, kargak.

ABSTRACT: The production of plastics derived from petroleum is hastily increasing compared to other materials, because they are very versatile. Therefore, plastics can be found in multiple applications, such as polyvinyl chloride in everyday life in tapers or polytetrafluoroethylene (PTFE) in medical catheters. Among all the plastics that are produced, the European Union (EU) has classified plastic cutlery, straws and cotton sticks as single-use plastics (SUP). As the name suggests, these plastics are only used for a short period of time and in some cases just for a few seconds. In addition to their short life, other problems are involved. On the one hand, the production of these materials is based on petroleum, which is a non-renewable source, and on the other hand, long degradation times are required, in fact, several years. Once SUP have been used, currently there is not an adequate way to recycle them, since plastics are accumulated in dumpers or incinerated. In some cases, SUPs are not properly disposed and end up in our environment, in fact, the 80% of the garbage found in the sea is plastic. Considering all explained, the main objective of this work is to reduce the production and use of food packaging made with SUP and replace them with bioplastics. To achieve this aim, paper will be used as food wrapping, which will be covered with starch bioplastic biofilms. Food packagers must exhibit grease moisture, and water vapor resistance in order to be suitable for packaging any kind of food. Owing to this, barrier properties will be given to papers adding kaolin inorganic filler to starch biofilms.

KEYWORDS: single use plastics, bioplastics, biopolymers, barrier-properties, fillers.

* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Antonio Veloso-Fernández. Kimika Fisikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea FCT/ZTF, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU. Sarriena auzoa, z/g (48940 Leioa, Bizkaia). – antonio.veloso@ehu.es – <https://orcid.org/0000-0003-1309-2373>

Nola aipatu / How to cite: Martín, Ane; Veloso-Fernández, Antonio (2023). «Jatorri naturaleko biofilmen garapena ekonomia zirkularra bultzatzeko». *Ekaia*, 44, 2023, 81-100. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.23660>).

Jasotze-data: 2022, maiatzak 23; Onartze-data: 2022, azaroak 29.

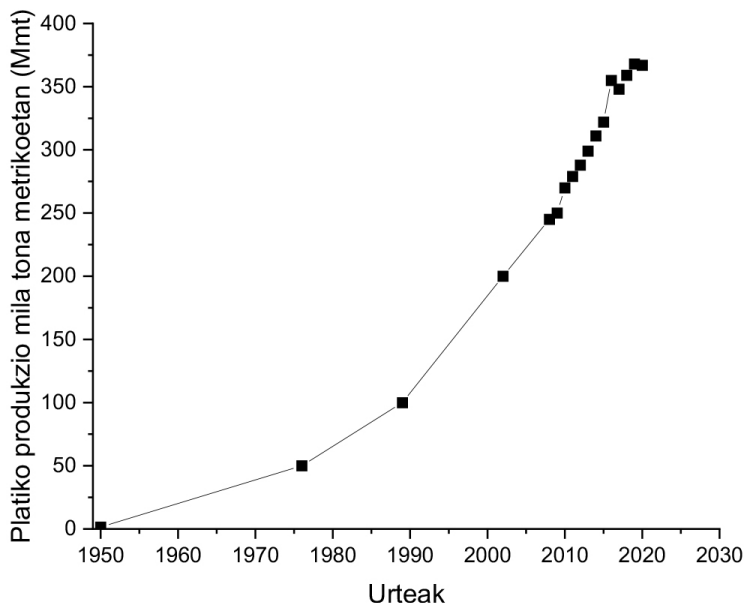
ISSN 0214-9001 – eISSN 2444-3255 / © 2023 UPV/EHU



Lan hau Creative Commons Aitortu-EzKomertziala-LanEratorririkGabe 4.0 Nazioartekoa lizentzia baten mende dago

1. SARRERA

Plastikoak oso material moldakorrak dira erakusten dituzten propietate fisiko-kimikoengatik. Horregatik, haien erabilpena gero eta gehiago hedatzen ari da beste material batzuen (metalak, egurra, beira edo zeramikoak) erabilpena murriztuz hainbat aplikaziotan. Modu horretan, gaur egun plastikoak era guztietako aplikazioetan aurki ditzakegu; esate baterako, poliesterra (PS) ehunetan, polibinil kloruroa (PVC) tuperretan, polikarbonatoa (PC) betaurrekoetan edo politetrafluoroetilenoa (PTFE) medikuntzako kateterretan [1].



1. irudia. 1995. eta 2020. urteen arteko plastikoen ekoizpen bolumen handipena milioi tonatan [2].

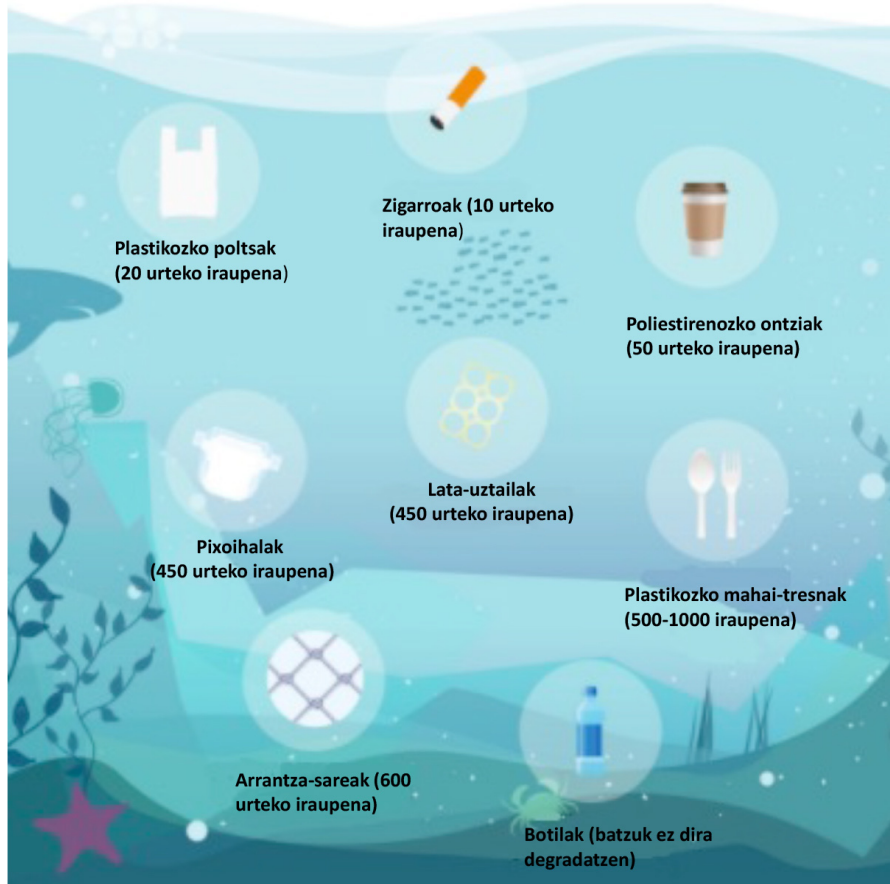
Plastikoen edo, beste era batean esanda, polimeroen ekoizpena, oro har bi urratsetan burutzen da. Lehenengo etapan, polimeroa sintetizatzen da burutuko duen aplikaziorako beharrezkoak dituen propietate fisiko-kimikoak emanez, eta, bigarren urratsean, prozesatu egiten da lortu nahi den forma emateko helburuarekin. Polimeroek eskaera handia daukate beste material batzuen aldean, hala nola material zeramikoekin edo metalekin, haien prozesaketa askoz errazagoa eta merkeagoa delako. Produksioarekin loturik, 1. irudian plastikoen ekoizpena milioika tonatan erakusten da 1950. eta 2020. urteen bitartean. Ikusten den moduan, 1950. urtean plastikoen ekoizpena nahiko txikia izan zen hurrengo urteekin konparatzen bada, bakarrik

1,5 miloi tona produzitu zirelako. Urteak igarotzean, plastikoen produkzioa esponenzialki hazi dela behatu da, produkzioaren balio maximoa 2019. urtean eskuratu zelarik 368 miloi tona plastikorekin. 2019tik 2020ra produkzioaren beherapen txiki bat lortu zen eta 368 miloi tonatik 367 miloi tonara pasatu zen. Beherakada hori COVID-19 pandemiarekin loturik dago, non enpresen ekoizpena murriztua izan zen konfinamendua dela eta. Hala ere, datuak ikusita argi dago plastikoen ekoizpena handitu egingo dela urteak pasa ahala, beharrezko materiala delako gure eguneroko bizitzan [2].

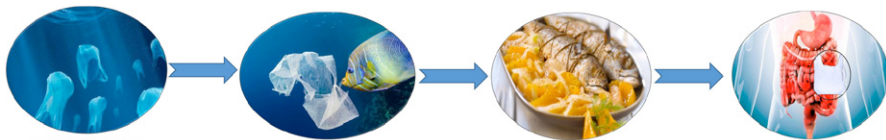
Plastikoak gehienbat industrian erabiltzen dira eta material horren kontsumitzaile nagusiak enbalatze (% 40), eraikuntza (% 20), automobilgintza (% 8) eta (% 32) bestelako industriak dira [3]. Produzitzen diren plastiko guztien artean, 2019. urtean Europar Batasunak (EB), plastikoen kontsumoa murrizteko asmoarekin, mahai-tresnak, lastoak, eta kotoizko makilatxoak erabilera bakarreko plastikoen (EBP), ingelesez *single use plastics* (SUP), taldean sailkatu zituen. Izenak adierazten duen moduan, halako plastikoen behin erabiltzen dira eta, kasu batzuetan, haien erabilera segundo batzuetakoa da [4]. Plastiko horien erabilpena laburra izateaz gainera, gaur egun beste arazo batzuk ere badakartzate. Alde batetik, petrolio-iturriez-berriztagarritik sintetizatzen direlako eta, petrolioia agortzen ari denez, plastiko horien ekoizpenak iraungitze-data daukalako. Beste alde batetik, materiala behin erabilia gaur egun ez daukagu modu egokirik birziklatzeko, eta ondoren azalduko diren bi prozedurei jarraitzen zaizkio [5].

Lehenengo prozeduran plastikoen zabortegetan pilatzen ditugu degradatzeko, baina prozedura horren arazoa da, plastikoen orokorrean urte ugari behar dituztela degradatzeko eta kasu batzuetan ez direla batera degradatzen. Bigarren prozeduran, berriz, material hauek erraustegietan erretzen dira eta erreketaren ondorioz, karbono dioxidoa eskuratzen da produktu moduan eta berotegi efektua areagotzen da. Kasurik txarrenetan, plastikoen ez dira modu egokian zabortegetara eramaten eta tamalez gure ingurumenean, itsasoan edo mendietan, aurkitzen dira. Izan ere, itsasoan dagoen zaborraren ehuneko % 80 plastiko da eta, 2. irudian erakusten den moduan, ozeanoetan pilatzen diren plastikoen degradatzeko denbora asko behar dute. Adibidez, itsasoan dagoen plastikozko poltsa batek 20 urte behar ditu degradatzeko, edariak biltzeko erabiltzen diren plastiko eratzunak 450 urte eta, kasurik txarrenetan, plastikozko botila batzuk ez dira inoiz degradatzen [7]. Are gehiago, plastikoen itsasoan aurkitzen dira ere itsasoko organismoen barruan; adibidez, dortoketan eta arrainetan, eta bioakumulazioaren ondorioz, giza organismoetan ere bai. Hau ulertzeko, 3. irudia erabiliko da non bioakumulazioaren eskema sinple bat erakusten den. Prozesu honen hasieran, arrain txikiak itsasoan dagoen plastikozko poltsa bat jatean plastikoak haien organismo barruan sartzen da. Ondoren, arrain handiagoek txikiak jatean, plastikoen organismo batetik bestera pasatzen dira, eta, azkenik, gizakiok arrainak jatean plastikoen gure organismo barruan sartzen

ditugu. Aurretik azaldu den guztiarekin adierazi nahi da plastikoak material egokiak, erabilgarriak eta ebaluagarriak direla, baina hobeto erabili, berreserabili eta birziklatu behar ditugula [8].



2. irudia. Itsasoa aurkitzen den zaborra eta EBPak degradatzeko behar duten denbora [6].



3. irudia. Bioakumulazioa-katearen eskema sinplea. Itsasoa dauden plastiko poltsak kate trofikoaren bitartez organismo batetik bestera pasatzen dira, plastiko horiek gizaorganismoan bukatu arte.

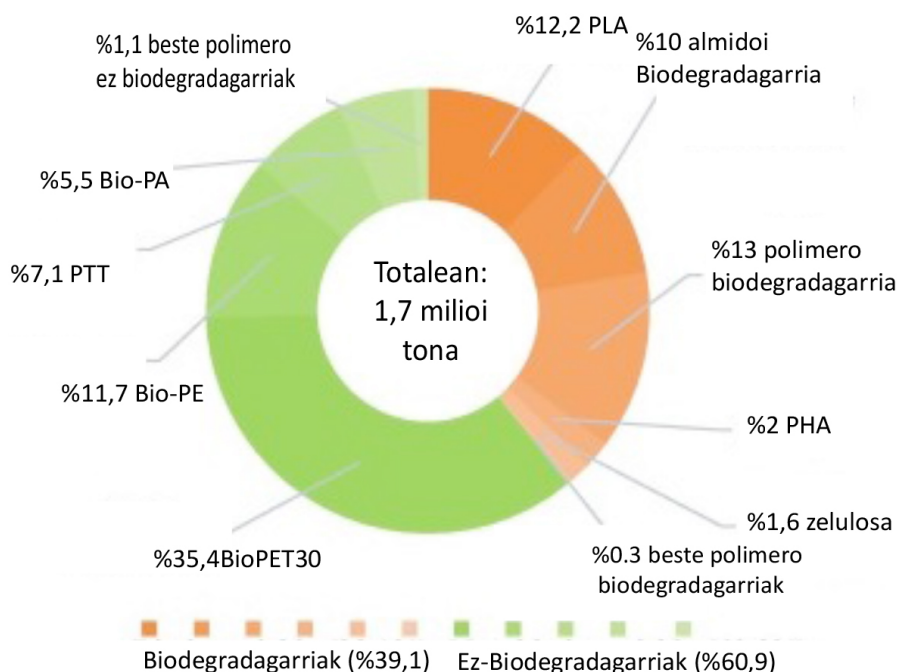
Azaldu den moduan, EBPen erabilpena murriztu beharra dago, eta, horregatik, alternatiba berriak bilatu behar dira. Alternatiba berri horietan biltzen dena da EBPak baino arinago eta errazago degradatzen den material bat eta, gainera, jatorri naturalekoa. Bi ezaugarri horiek biltzen dituzten materialen artean, bioplastiko edo biopolimero moduan ezagutzen dira. Azken horiek landare biomasatik edo animalia biomasatik eskura ditzakegu. Landare biomasatik hasiz, adibidez artotik eskuratzen den almidoia edo egurretik eskuratzen den zelulosa dauzkagu, eta, animalia jatorria dutenen artean, kitosanoa aipa daiteke, zeina karramarroen oskoletan aurkitzen den [9].



4. irudia. Ekonomia zirkularraren pausoak. Lehenengoa pausoan, soroetan artoa landatzen da, ondoren industriara eramateko. Industrian artotik almidoia ateratzen da bioplastiko moduan, kasu honetan janari bilgarri moduan erabiltzeko. Behin plastikoa erabilita, konpostaren bidezko biodegradazioa eta, azkenik, konpostaren erabilpena artoa berriz landatzeko.

Azaldu diren ezaugarriez aparte, bioplastikoen bitartez ekonomia zirkularra bultza daiteke. Azken kontzeptu hori garatuz, ekonomia zirkularra produkzio eta kontsumo eredu bat da, non materialak edo produktuak partekatzean, errentan ematea eta berrerabiltzea ahalik eta denbora luzeean bilatzen den [10]. Kontzeptu hori hobeto ulertzeko, 4. irudia erabiliko da adibide bezala almidoia erabiliz. Almidoia soroetan landatzen da, behin uza biltzeko aukera dagoenean, enpresek erosiko dute. Enpresetan, artotik almidoia erauziko da, zeina biopolimero moduan erabiliko den zeinahi aplikaziotarako. Kasu honetan, janari bilgarri moduan erabiliko da, konkretuki sagarrak biltzeko. Ondoren, sagarrak supermerkatuetan salduko dira eta kontsumitzaileek erosiko dituzte. Kontsumitzaileek behin plastikoa sagarretatik kenduta, plastikoa zakarrera botako dute baina kasu honetan plastikoa biopolimero biodegradagarri osaturik dagoenez, konpostaren bidez degradatuko da. Sortutako konposta, artoa berriz landatzeko erabil daiteke eta horrela ekonomia zirkularra bultzatu. Gainera, azaldutako ekonomia zirkularren kontzeptua Agenda2030aren helburuetako bat da, konkretuki 12. puntuan agertzen dena «produkzio eta kontsumo ardurarekin jokatzeko» eskatzen digulako. Adierazitako puntua ez ezik, lan honek Agenda2030aren beste puntu batzuk ere jorratzen ditu, hala nola klimaren aldeko ekintza (13. puntua), urpeko bizitza (14. puntua) eta lurreko ekosistemaren bizitza (15. puntua) [11].

Jatorri naturaleko bioplastikoen artean bi multzo bereiz daitezke, bata biodegradagarria dena, eta bestea, berriz, ez-biodegradagarria dena. Nahiz eta polimero biodegradagarrien erabilpena gero eta gehiago bultzatzen ari den, oraindik polimero ez-biodegradagarrien ehunekoa handiagoa da, 5. irudian erakusten den bezala. Suposatzen bada industrialaki 1,7 miloi tona plastiko ekoizten direla, plastiko ez-biodegradagarrien ehunekoa (berdez irudikatuta) askoz handiagoa da, konkretuki ehuneko totalaren % 60,9, konparatuz plastiko biodegradagarriekin (laranjaz irudikatuta), % 39,1. Plastiko ez-biodegradagarrien multzoa aztertzen bada, produzitzen den ehunekorik handiena biopolietilen tereftalato 30ari (BioPET30) dagokio, eta ehunekoaren % 35,4 hartzen du; ondoren biopolietilenoari? (BIO-PE), % 11,8, eta politrimetilen tereftalatoari (PTT), % 7,1, dagokie?; eta, azkenik, bestelako biojatorria duten polimero ez-biodegradagarriei, % 1,1. Beste taldea aztertzen bada, hau da, biopolimero biodegradagarriak, prozesatzen den ehuneko handiena, hau da %13, poliester biodegradagarriei, dagokie. 5. Irudiaren beste ehunekoak behatuz, %12,2 azido polilaktikoari (PLA), %10 almidoi biodegradarriak, %2,0 polihidroxialkanoatoari (PHA), %1,6 erregeneratutako zelulosari, eta azkenik %0,3 beste biopolimero biodegradagarriei %0,3 [3].



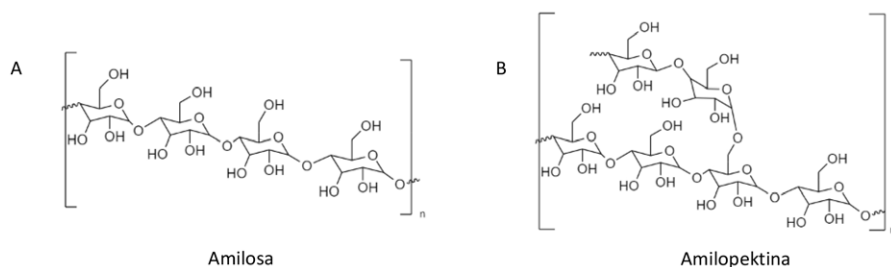
5. irudia. Industrialki prozesatzen diren polimero biodegradagarrien (laranjaz) eta ez-biodegradagarrien (berdez) ehunekoa, talde bakoitzaren barruan sintetizatzen diren polimeroen ehunekoak adieraziz [3].

Bioplastikoak, erakusten dituzten ezaugarriengatik, material egokiak dira EBPen erabilera murrizteko eta, posible bada, guztiz baztertze. EBPak batez ere, elikagaiak biltzeko erabiltzen dira; adibidez, azukre-koxkorak edo gozokiak biltzeko. Ondorioz, lan honen helburu nagusia da janaria biltzeko erabiltzen diren EBPen ordez bioplastikoak erabiltzea bultzatzen da. Horretarako, janari-estaldura bezala papera erabiliko da, zeina almidoi bioplastikoarekin estaliko den biofilmak osatuz. Janari bilgarriek, edozein janari biltzeko gai izateko, gantz, hezetasun eta ur-lurrunarekiko erresistentzia izan behar dute. Paperek berez ez dituzte propietate horiek erakusten eta, horregatik, paperari hesi-propietateak emango zaizkio kaolin karga ez-organikoa gehituz.

1.1. Almidoizko biofilmak

Bioplastikoak, lehen aipatu den bezala, jatorri desberdinetatik lor daitezke, baina kasu honetan landare jatorria duen almidoia aukeratu da biofilmak prozesatzeko. Almidoia artotik (*Zea mays*), garitik (*Triticum spp.*)

edo arrozetik (*Oryza sativa*) lor daiteke eta horren portaera kimikoa amilosa eta amilopektina kateen ondoriozkoa da. Amilosa, 6A. irudian erakusten den moduan, α -(1,4)-glukopiranosita unitatez osatutako polimero lineala da. Glukopiranosita sei karbono eraztuneko talde organikoa da, non bost karbono hidroxilo ($-OH$) taldeari lotuta dituen eta seigarren karbonoa egongo litzatekeen lekuan oxigeno bat daukan. Azaldu den bezala, amilosa polimero lineala da, kateak norabide batean bakarrik luzatzen direlako eta kateen artean interakziorik ez dagoelako. Linealtasun horren arrazoa da lehenengo posizioan dagoen hidroxilo talde baten glukopiranosita kimikoki lotzen delako ondoan dagoen beste glukopiranosita batekin, laugarren posizioan dagoen hidroxilo taldearen bitartez. Amilopektina, berriz, 6B. irudian irudikatu dena, α -D glukosaz hau da α -1,4 eta α -1,6 loturen bitartez osaturiko polimero adarkatua da. Beste era batean esanda, amilosa lotura α -1,4 glikosidikoko linealen ondorioz norabide bakar batean luzatzen da, baina α -1,6 glikosidikoen bitartez bi amilosa kate adarkatzean hiru dimentsioko konformazioko amilopektina sortzen da [12].



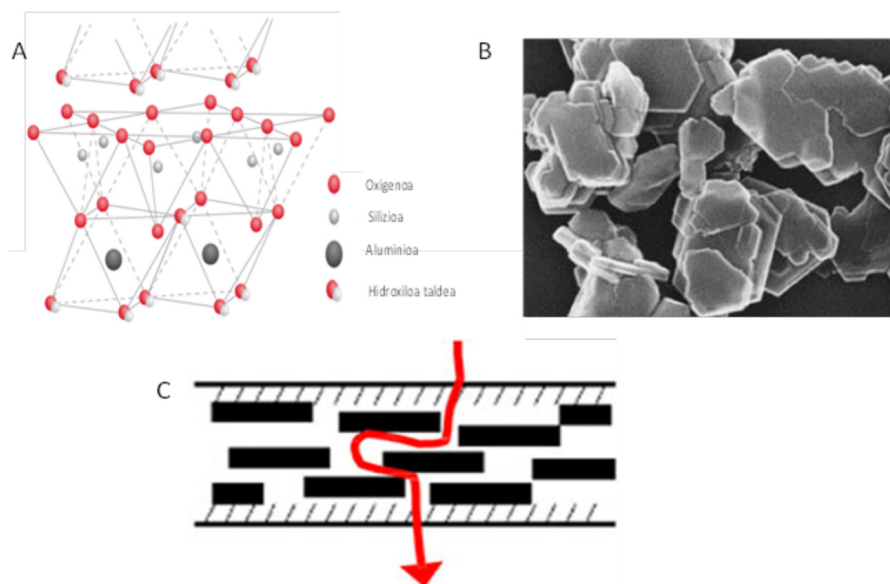
6. irudia. Almidoiaren kateen egitura: (A) amilosaren egitura lineala eta (B) amilopektinaren egitura adarkatua [12].

1.2. Hesi-propietateak

Janaria era askotarikoa izan daiteke, hau da, janari batzuk koipe kantitate handikoak dira, txokolatea bezala; eta beste batzuk, berriz, kontra-koa. Ondorioz, bilketarako materialek edozein janari biltzeko propietate egokiak izan behar dituzte. Paperek orokorrean, ez dituzte gantzen, ur-lurrunaren eta hezetasunaren kontrako propietateak erakusten. Hortaz, hori konpontzeko asmoarekin, paperari hesi-propietateak gehitu behar zaizkio kargen bitartez. Kargek jatorri ez-organikoa izaten dute eta erabilien artean kaolin minerala aurkitzen da. Mineral hori silikato aluminiko hidratatuen taldean sailkatzen da erakusten duen egitura kimikoa dela eta $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$. Kaolina karga moduan erabiltzearen arrazoa, honen egitura xaflakorren ondoriozkoa da. Horren arrazoa 7A. irudiko egitura kristalografikoaren bidez azalduko da. Silizioek tetraedro-geruzak osatzen dituzte eta aluminioak oktaedro-geruzak, eta haien erpinetan oxigenoak ko-

katzen dira, horrela geruza bat bestearekin lotuz, hidrogeno loturen bitartez egitura xaflakorra eraikiz (7B. irudia) [13]. Propietate horretaz baliatuz, paperei hesi-propietateak eman ahal zaizkio.

Paperaren egitura barruan sartzen den ur edo gantz tanta batek papera bustiko du eta ondorioz ez da egokia izango elikagaiak biltzeko, baina bio-filmetan kaolina sartuz gero, bustipena ekidin daiteke. Kaolinak paperaren gainean geruzak izatea ahalbidetuko du, 7C. irudian irudikatu den moduan, eta horrela, hesi moduan jokatuko duten tantak paperaren barruan sartzea zailtzen da eta bustitzea ekiditen [14].



7. irudia. (A) Kaolinaren egitura kristalografikoa: gorriz, oxigenoa; grisez, silizioa; beltzez, aluminioa; eta zuri-gorriz, hidroxilo taldeak. (B) Egitura xaflakorra. (C) Egitura xaflakorraren ondoriozko hesi-propietatearen irudikapena [14].

2. PROZEDURA ESPERIMENTALA

2.1. Sintesia

Biofilmen sintesia almidonia uretan disolbatuz hasten da. Behin almidonia era egokian disolbatu delarik kaolina ehuneko desberdinetan (% 0, % 6, % 12) gehitzen da. Behin errektibo guztiak gehituta, disoluzioa denbora batez berotzen da gelifikazioa lortu arte eta azkenik lorturiko gela paperaren gainean jartzen da eta biofilma eratzen da.

2.2. Karakterizazio teknikak

2.2.1. Urarekiko hesi-propietatea

Paperek xurgatzen duten ur-kantitatea ISO 535 eta UNE-EN 20535 araudiei jarraituz kuantifikatzen da. Araudi horren helburu nagusia pape-raren ur-xurgapena zehazteko metodo bat ezartzea da baldintza normali-zatuetan neurtuta ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$) COBB indizearen bidez ((1) ekuazioa). Eku-azioaren parametroak aztertzen badira, C60 COBB indizeari egiten dio erreferentzia, zeinak 60 segundo igaro ondoren paperak xurgaturiko ur-kantitatea adierazten duen. Bigarren terminoak, berriz (m), pisu diferen-tzia neurtzen du. Hau da, lagina urik gabe eta ura gehitu ondoren daukan pisu aldaketa [15].

$$C_{60} = 100 \text{ m} \tag{1}$$

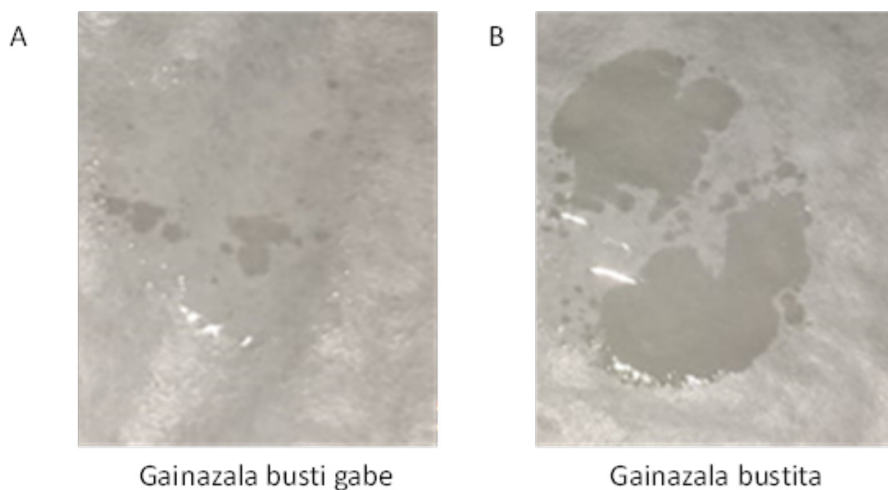
2.2.2. Gantzarekiko hesi-propietatea

Biltegitratze produktuen gainazalean dagoen edozein orban koipek, es-tetikoki ez egokia izango litzateke biltegia komertzializatzeko. Horregatik, koipearekiko erresistentzia ISO 16532-1: 2008 arauak ezartzen du, Kit ize-nez ezagutzen denak. Kit probak egiteko 1etik 12ra zenbakitutako disolu-zioak erabiltzen dira (1. taula). Disoluzio hauek errizino-olioa, toluenoa eta *n*-heptanoa proportzio desberdinetan dituzte. Lehenengo disoluzioa gantz kantitate gehien duena da, baina olio horrek polaritate altua du gantz-azido hidroxilatuen proportzio handiagatik. Hamabigarren disoluzioa, aldiz, diso-luzio apolarrena da.

1. taula. Kit disoluzioen proportzioak, estalduraren koipearekiko erresis-tentzia egiaztatzeko.

Kit Zenbakia	Errizino olio (mL)	Tolueno (mL)	<i>n</i> -Heptano (mL)
1	100	0	0
2	90	5	5
3	80	10	10
4	70	15	15
5	60	20	20
6	50	25	25
7	40	30	30
8	30	35	35
9	20	40	40
10	10	45	45
11	0	50	50
12	0	45	55

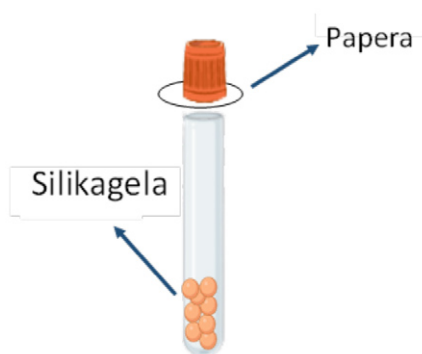
Jarraituriko prozeduran, lehenengo disoluziotik abiatuta paperen gainean disoluzio hauen tantak gehitzen dira hamabigarren disoluziora iritsi arte. Hasteko, lehenengo disoluzioa (polarrena) biofilmadun paperen gainean probatzen da eta paperaren azalera bustitzen ez baldin bada, horrek adierazten du paperen gaineko biofilmak lehenengo disoluzioekiko erresistentzia jasaten duela (8A. irudia). Horrela gertatzen bada, orduan bigarren disoluzioa erabiltzen da eta zer gertatzen den behatzen da. Azalera bustitzen den momentuan Kit testaren zenbakia adierazten du (8B. irudia) [16].



8. irudia. Kit testaren bidezko gantzaren kontrako erresistentzia neurtzea (A) gainazala busti gabe eta (B) gainazala bustita.

2.2.3. Ur-lurrunarekiko hesi-propietatea

Ur-lurrunaren transmisioak (ingelesez, *water vapour transmission rate* edo WVP) denbora batez filmaren gainazalean harrapatuta gertatzen diren ur-tantak neurtzen ditu. Horretarako, 9. irudian irudikatutako muntaia erabiltzen da. Saio-hodien barruan silikagela kokatzen da eta tapoian, biofilmadun papera (berdez eta laranja argiz irudikatu dena). Silikagela higroskopikoa denez, aukera emango du filma zeharkatu duen hezetasuna kuantifikatzeko, hezetasunaren gaineko kontrola emanez [17].



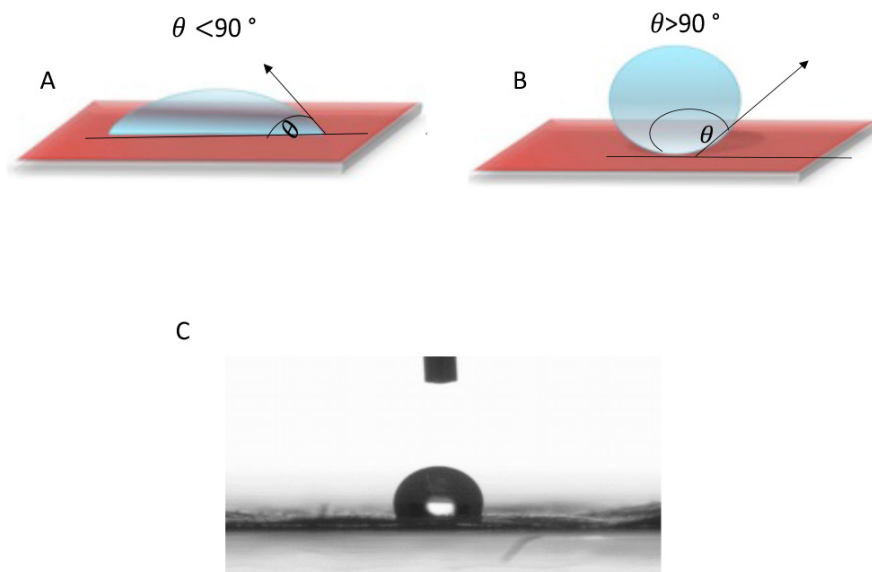
9. irudia. Ur-lurrunarekiko hesi-propietatea neurtzeko muntaia-
ren irudikapena. Saio-hodiaren barrualdean silikagela sartzen da
(bola laranjak), haren gainean filmadun papera eta goiko aldea za-
balik duen tapoia kokatzen dira.

2.2.4. *Kontaktu-angelua*

Gainazalaren eta likidoaren artean sortzen den kontaktu-angeluak, materiala hidrofílikoa edo hidrofóbikoa den adieraziko digu. Kontaktu-angelua (θ) 90° baino gutxiagokoa bada, 10A. irudiko egoera baten aurrian gaude, non tantek gainazaletik barreiatzeko gaitasuna izango duten hura bustiz, eta, ondorioz, gainazala hidrofílikoa dela esaten da. Kontrara, 10B. irudian kontaktu-angelua 90° baino handiago denez, tantak gainazalean kokatuta gelditzen dira forma esferikoa mantenduz hura busti gabe; hortaz, gainazal hidrofobo da [18]. Kontaktu-angelua zehazteko metodo-rik ohikoenetako bat Sessile Drop izeneko da eta goniometroa baliatzen da hura zehazteko. Teknika horren bidez, laginaren gainean $2\ \mu\text{L}$ ur isurtzen dira eta, SCA20_U softwarea erabiliz erakusten den bezala, tantari argazki bat ateratzen zaio (10C. irudia). Argazkiaren bidez, softwareak kontaktu-angelua neurtzen du eta, horrela, hidrofiliari buruzko informazioa eskuratzen da.

2.2.5. *Cracking/pitzadurarekiko erresistentzia*

Cracking propietateak egiaztatu dira $25\ \text{cm}^2$ -ko biofilmadun paper batean. Horretarako, papera bi aldiz tolesten da eta tolesturaren ondorioz, paperean gurutze bat sortzen da. Gurutze horretan pitzadura dagoen egiaztatzeko ekorketazko mikroskopia elektronikoa (SEM) erabiltzen da eta kualitatiboki lortutako argazkien bidez egiaztatzen da.

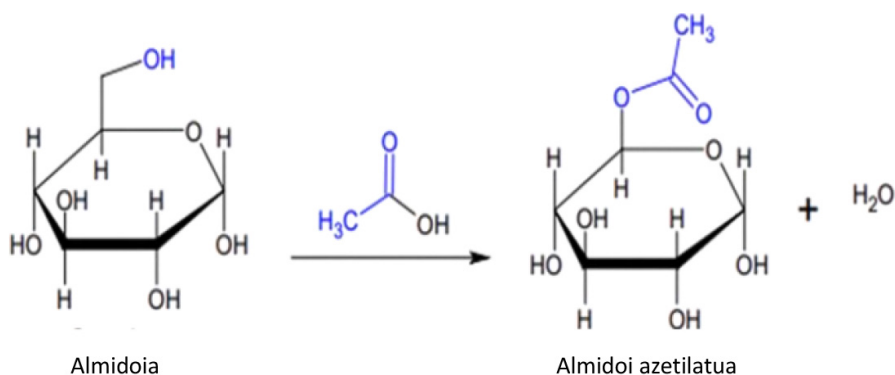


10. irudia. Gainazalaren eta ur-tantaren arteko kontaktu-angelua: (A) 90° baino txikiagoa denean, gainazal hidrofilikoa (B) 90° baino handiagoa denean, gainazal hidrofoboa, eta (C) goniometroa erabilia lortutako argazkia kontaktu-angelua neurtzeko [17].

3. EMAITZAK

Paperen gaineko biofilmen karakterizazioa bi ataletan banatu da. Lehenik eta behin, dispartzioen karakterizazioa burutu da biskositatea eta azetilazioa maila aztertuz, eta bigarren urratsean, paperen gaineko hesi-propietateen emaitzak aztertu dira. Horretarako, uraren iragazkortasuna eta gantzarekiko erresistentzia, gero WVP, eta, azkenik, kontaktu-angeluaren emaitzak aztertuko dira. Teknika horien bidez, biofilmetan kaolin karga ez-organikoa gehitzeak hesi-propietateetan efektua duen ikertu nahi da eta, horregatik, karga % 0, % 6 eta % 12 gehitu dira. Bukatzeko, pitzaduraren kontrako erresistentzia neurtu da. Dispartzio guztietan 5 g almidoi, 100 mL ur eta 3 g D-sorbitol plastifikatzaile gehituko dira.

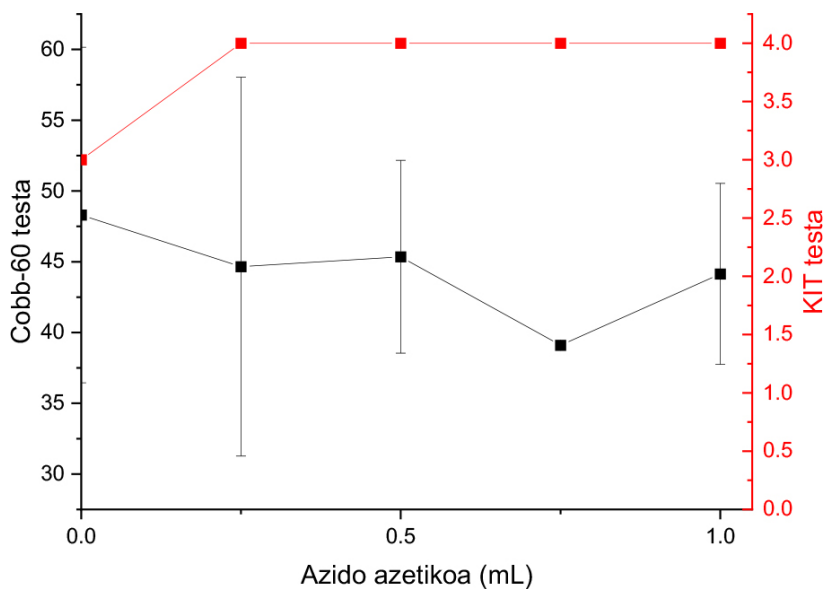
Almidoia molekula nahiko hidrofilikoa da talde hidroxilo ugari dituelako; hori dela eta, urarekiko hesi-propietateak lortzea zaila izan daiteke. Arazo honi aurre egiteko, almidoiaren talde hidroxiloak azetila daitezke azido azetikoa erabilia, eta modu horretan molekula hidrofoboagoa sortzen da. 11. irudian erakusten da [19] azido azetikoa erabiliz egindako almidoiaren azetilazio mekanismoa.



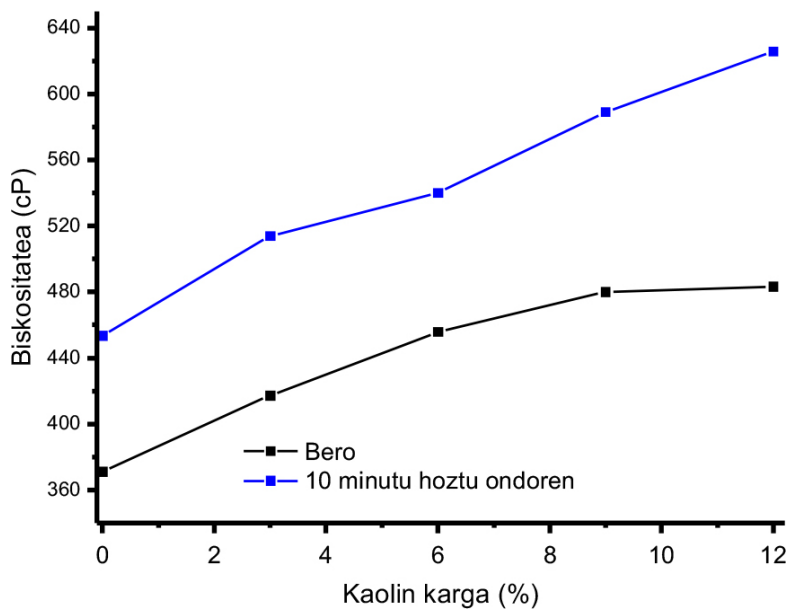
11. irudia. Almidoiaren azetilazio erreakzioa azido azetikoa erabiliz.

Almidoia azetilatzeko asmoarekin, azido azetikoaren kantitate desberdinak gehitu dira (0, 0,25, 0,5, 0,75 eta 1 mL) eta horren efektua, ur-absortzioaren eta gantzaren kontrako erresistentziaren bidez neurtu da. Gantzaren kontrako erresistentziarekin hasiz, 12. irudian kolore gorriz irudikatu dena, ikusten da azido azetikoa gehituz gantzaren kontrako erresistentzia hobetzen dela, baina, azidoaren kantitatea handitu ahala ez da parametro hori hobetzen. Ur-absortzioa ikertzen denean (12. irudia, beltzez, COBB testa), azido bolumena gehitzean ur-absortzioa jaisten dela behatzen da; ondorioz, almidoia azetilatu dela esan daiteke. Gehituri bolumenaren artean, ur-absortzioaren baliorik txikiena 0,75 mL gehitzean lortzen da. Hori dela eta, erakutsiko diren hurrengo emaitzetan 5 g almidoi, 0,75 mL azido azetiko, 3 g D-sorbitol, 100 mL ur izango dute [20].

Behin dispersioa prestatzeko beharrezko erreaktibo kantitateak jakinda, kaolin kargak eta tenperaturak dispersioetan duten efektua neurtu da. Biofilm egokia lortzeko, hau da, biofilmaren hesi-propietate onak lortzeko, biskositate altuko dispersioak lortu behar dira. 13. irudian biskositatearen neurketa ikusten da, lerro beltzez dispersioa prestatutako momentuan, hots, berotuta dagoenean, lortutako biskositate balioak agertzen dira, eta lerro urdinez, berriz, dispersio berdineko neurketa agertzen da, baina hozten 10 minutu pasatzen direnean. Biskositatearen eta tenperaturaren efektua aztertzen bada, espero den moduan, hotz dauden disoluzioen biskositatea handiagoa da. Karga proportzioaren eta biskositatearen arteko erlazio lineala ikusten da: karga ehunekoa handitzen denean biskositatea ere handitzen da. Joera honen arrazoia erlazionatzen da almidoi hidroxilo taldeen eta kaolinaren arteko hidrogeno zubiekin. Beraz, karga kopurua handituz gero, molekulen arteko hidrogeno zubi gehiago egongo dira eta biskositatea handituko da [20].



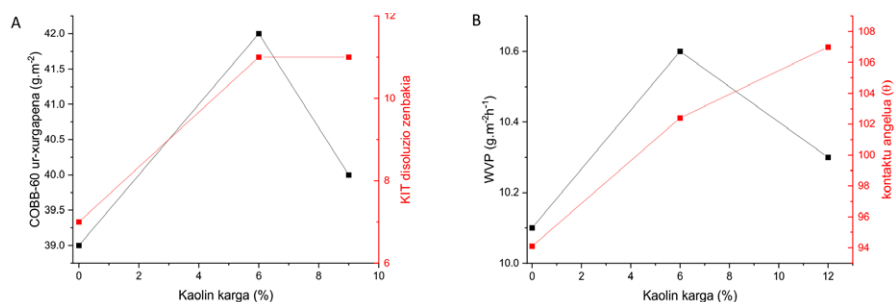
12. irudia. Almidoiaren azetilazioa egiteko azido azetikoaren bolumen desberdinak gehituz COBB-60 (beltzez) eta Kit (gorriz) testetan lortutako emaitzak.



13. irudia. Kaolin karga desberdineko dispersioen biskositatea: bero dagoe-nean (beltzez) eta hozten 10 minutu pasatzen direnena (urdinez).

Hezetasun-saiakuntzarekin hasita, ahalik eta ur-xurgapen baliorik txiki-
kienak lortu nahi dira iragazkortasunik handiena ziurtatzeko. 14A. iru-
diko lerro beltza ikertzean, kargaren eta xurgatutako ur kantitatearen ar-
tean ez da tendentzia linealik behatu. Lorturiko balioen artean, kargarik
gabeko biofilmek ur-xurgapen baliorik txikiena, hau da, hoberena erakus-
ten dute. Kargadun biofilmak aztertzean, espero zen tendentzia ikusten
da. Beste era batera esanda, karga portzentajea % 6 tik % 12ra igoz, ur-
xurgapena jaisten da. Nahiz eta kargadun biofilmetan espero zen tenden-
tzia lortu, kargarik gabeko biofilmekin konparatuz gero balio txarragoak
eskuratu dira.

Koipearekiko erresistentziarekin jarraituz, Kit disoluzioekiko baliorik
altuenak lortu nahi dira, non hamabigarren disoluzioak gantzarekiko erre-
sistentzia-balio maximoa adierazten duen. Lorturiko datuak 14A. irudiko
lerro gorriaren bitartez erakusten dira. Datuak aztertuz, kargarik gabeko
biofilmetan zazpigarren disoluzioarekiko erresistentzia lortzen da, baina
kaolina gehituz hamabigarren disoluzioarekiko erresistentzia lortzen da;
beraz, gantzarekiko erresistentzia asko hobetzen da. Kargadun biofilmekin
kaolina % 6 gehituz gero, Kit disoluzioekiko goreneko erresistentzia lor-
tzen da eta karga horren portzentajea igo ahala Kit disoluzioarekiko balioa
konstante mantentzen dela behatu da. Biofilmek joera hau erakustearen
arrazoia da kaolina xafla moduan ezarriko direla paperen gainean; koipeak
papera zikintzea eragotziko da horrela koipeari trabak ezarriz papera zikin-
tzeko. Lorturiko balioak ikusita, ondorioztatzen da biofilma duten paperak
egokiak izan daitezkeela koipe kantitate handiak dituzten janariak biltzeko
(txokolatea edo gozokiak).



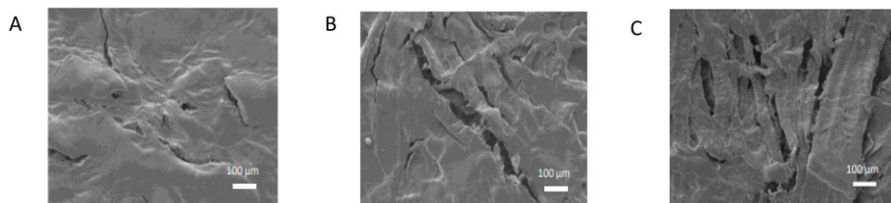
14. irudia. Hesi-propietateen ikerketa kaolin karga % 0, % 6 eta % 12 biofil-
metan gehituz. (A) beltzez COBB-60 metodoaren bidez xurgatutako ur-kantitatea
eta gorriz Kit metodoaren bidezko koipearekiko erresistentzia-kargen kantitatea.
(B) Ur-lurrun xurgapena beltzez, eta kontaktu angeluaren aldaketa gorriz.

Ur-lurrunaren aurkako erresistentzia WVPren bidez kuantifikatu da
14B. irudiko lerro beltzaren bitartez. Kasu honetan WVP balioa baxua iza-

tea bilatzen da, horrek adierazi nahi duelako filmak zeharkatu dezakeen ur-lurrin kopurua txikia dela. Balioak aztertuz, ur xurgapenarekin ikusi den joera berdina lortu da. Hau da, kargarik gabeko biofilmetan baliorik txikiena lortu da kargadun biofilmen aldean. Kargadun biofilmak aztertuz, hauen karga portzentajea igo ahala WVP balioa jaisten da, espero genezakeen moduan. Hala ere, balioak ez dira egokiak bilatzen den aplikazioetarako.

Azkenik, gainazalaren hidrofilitate/hidrofibizitatea neurketak ukipen-angeluaren bitartez burutu dira emaitzak, eta 14B. irudiko marra gorriaren bitartez irudikatu dira. Teknika honek emandako emaitzak ikertu ondoren gainazalaren portaera uler daiteke. Gainazal hidrofilikoa 90° koak edo txikiagoak izango dira eta hidrofoboak berriz 90° baino altuagoak. Lortutako kontaktu angeluak 94° - 107° bitartean daudenez, gainazala hidrofoboak direla adieraz daiteke. Kargaren efektua gainazalaren aztertuta, ikusi da karga-proporzioa handitu ahala kontaktu-angelua ere handitzen dela. Lorturiko kontaktu-angeluaren baliorik altuena kaolin karga % 12 gehitzean lortzen da; ondorioz, gainazalik hidrofoboena horixe izango da.

Azkenik, biofilmadun paperen *crackinga* edo pitzaduraren kontrako erresistentzia behatu da. Parametro hau ezagutzea garrantzitsua da, zeren eta biofilmadun papera elikagaiak biltzerakoan pitzadurak erakusten baditu, emandako hesi-propietateak murriztu egingo dira ura edo koipea filma zeharka dezaketelako. *Crackinga* ekiditeko, plastifikatzaileak gehitzen dira; kasu honetan D-sorbitola erabili da. 15. irudian hiru SEM argazki erakusten dira, non *cracking*-efektua beha daitekeen. Film guztietan 3 g plastifikatzaile gehitu ziren, baina kaolin karga aldatu zen. Pitzadura oso argi ikus daiteke, % 6 eta % 12 kaolina daukaten biofilmetan apurtuta baitaude, eta, gainera, gainazala ez da leun eta homogeenoa ikusten. Kontrara, kargarik gabeko biofilmean ez da pitzadurarik behatzen, beraz egokiagoa da, zeren estaldura hori daukan papera zimurtzean, biofilmak emandako propietateak mantenduko baitira.



15. irudia. SEM argazkiak *crackingaren* kontrako erresistentzia behatzeko, 3 g D-sorbitol duten dispersioetan kaolin karga proportzio desberdinekin: (A) % 0, (B) % 6 eta (C) % 9.

4. ONDORIOAK

EBPen erabilera murrizteko, almidoiz osaturiko biofilmak paperetan jarritz alternatiba berria izan daiteke janaribilgarri moduan erabiltzeko. Material berri honek ekonomia zirkularra bultzatzeko aukera ematen digu bererabilpena bultzatzen delako, hondakina murrizten duelako eta Agenda2030 dituen helburuekin bat egiten duelako. Dispersioen karakterizazioari dagokionez, azido azetiko erabilia almidoia azetila daitekeela behatu da eta ur-absortziorik baxuenak 0,75 mL azido gehituz lortu dira. Gainera, dispersioen biskositatea alda daiteke kargaren proportzioa aldatuz, non balio altuenak lortu diren % 12 kaolin erabilia. Hesi-propietateei dagokionez, kaolin karga ez-organikoa erabilia ez dela uraren kontrako hesirik lortu, baina gantzarekiko hesi oso ona lor daitekeela behatu da. Are gehiago, gantzarekiko hesi-propietate maximoa lor daiteke % 6 kaolin gehituz. Balio guztiak kontuan izanik, sintetizatu diren biofilmak gantz kopuru handiak dauzkaten janariak biltzeko —adibidez, txokolatea edo gozokiak biltzeko— egokiak izan daitezke, gantzarekiko erresistentzia balio egokiak dutelako.

Hala ere, argi daude biofilmen onurak ingurumenaren ikuspuntutik, baina halako produktuak lortzea garestiagoa da, oraingoz, petrolioan oinarritutako plastikoak lortzea baino; hau da, produktu «berdeak» oraindik ez dira ekonomikoki errentagarriak. Hala ere, kontuan hartu behar da etorkizunean bioplastikoak arrakastatsuak baldin badira, haien produkzioa nabarmenki handitu beharko dela eta kontuan hartuta jatorrizko produktuak askotan elikagaiak direla (artoa, patata, kanabera), horrek beste arazo bat sor dezake. Elikagaiak lehengai bezala erabiltzen badira materialak lortzeko, haien produkzioa asko handitu beharko da eta, agortzen badira, haien esku-ragarritasuna elikagai bezala berez murriztu daiteke, eta alboko arazo bat sortu gizakiei. Horregatik, biofilmen ikerketa eta garapena asko bultzatu behar da, batez ere ur-absortzioaren hesi-propietateari dagokionez. Etorkizuneko ikerketetan beste karga batzuk erabili beharko dira propietate hobek lortzeko. Karga hauen artean, karga ez-organikoak, talkoa eta karbonato kaltzikoa, esate baterako, edo karga organikoak, mikrozelulosa edo nanozelulosa, adibidez.

ESKER ONAK

Eskerrak eman nahi dizkiogu Euskal Herriko Unibertsitateko Kimika Fisikoa Saileko LabQuiMac taldeari, aipamen berezia eginez Sara González, laborategian laguntzeagatik.

BIBLIOGRAFIA

- [1] GOODSHIP, V. 2007. «Plastic recycling». *Science progress*, **90**, 245-268.
- [2] Annual production of plastics worldwide from 1950 to 2020 <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/> (Sarrera, 2022/03/07).
- [3] MARJADI, D.; DHARAIYA, N.; NGO, A. D. 2010. «Bioplastic: A Better Alternative for Sustainable Future». *Everyman's Sci*, **15**, 90-92.
- [4] Los plásticos de un solo uso, prohibidos a partir de 2021 <https://www.europarl.europa.eu/news/es/press-room/20190321IPR32111/los-plasticos-de-un-solo-uso-prohibidos-a-partir-de-2021> (Sarrera 2022/03/02)
- [5] WELDEN, N. A. 2020. «The environmental impacts of plastic pollution In Plastic waste and recycling». *Academic Press* (pp. 195-222).
- [6] Adiós a pajitas, bastoncillos y artículos de un solo uso <https://www.ocu.org/consumo-familia/derechos-consumidor/noticias/directiva-contra-plastico-un-solo-uso> (Sarrera 2022/03/01).
- [7] GAROFALO, G., QAUTTROCCHI, F., BONO, G., DI LORENZO, M., DI MAIO, F., FALSONE, F., ... & FIORENTINO, F. 2020. «What is in our seas? Assessing anthropogenic litter on the seafloor of the central Mediterranean Sea». *Environmental Pollution*, **266**, 115213.
- [8] PROVENCHER, J. F., AMMENDOLIA, J., ROCHMAN, C. M., & MALLORY, M. L. 2019. «Assessing plastic debris in aquatic food webs: what we know and don't know about uptake and trophic transfer» *Environmental Reviews*, **27**, 304-317.
- [9] KARANA, E.; 2012. «Characterization of “Natural” and “High-Quality” Materials to Improve Perception of Bio-Plastics». *J. Clean. Prod.* **37**, 316-325.
- [10] KIRCHHERR, J., REIKE, D., & HEKKERT, M. 2017. «Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions». *Resources, conservation and recycling*, **127**, 221-232.
- [11] <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/> (sarrera 2022/10/14).
- [12] ZHENG, M.; YE, A.; SINGH, H.; ZHANG, Y. 2021. «The in Vitro Digestion of Differently Structured Starch Gels with Different Amylose Contents». *Food Hydrocoll.* **116**, 106647.
- [13] MURRAY, H. 2006. «Chapter 5 Kaolin Applications». *Dev. Clay Sci.* **2**, 85-109.
- [14] CARBONELL, J. C. 2011. «Pinturas y Recubrimientos.: Introduccion a Su Tecnología. Ediciones Díaz de Santos». *Ediciones Díaz de Santos*.
- [15] NUNE-EN 20535:1996 <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0010942> (sarrera 2022/02/14).
- [16] Paper and board — Determination of grease resistance <https://www.iso.org/standard/37980.html> (sarrera 2022/02/13).
- [17] BERTUZZI, M. A., VIDAURRE, E. C.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J. C. 2007. «Water Vapor Permeability of Edible Starch Based Films». *J. Food Eng.*, **80**, 972-978.

- [18] SZIGETY, E.; VIAU, J., FERREURA, M. A. T.; GIBBS, H. 2012. «Tensión Superficial: Un Modelo Experimental Con Materiales Sencillos». *Rev. Eureka sobre Enseñanza y Divulg. las Ciencias*, **9**, 393-400.
- [19] CHI, H.; XU, K.; WU, X.; CHEN, Q.; XUE, D.; SONG C.; ZHANG, W.; WANG, P. 2008. « Effect of Acetylation on the Properties of Corn Starch». *Food Chem*, **106**, 923-928.
- [20] SAROHA, V.; KHAN, H.; RAGHUVANSHI, S.; DUTT, D. 2022. «Preparation and Characterization of PVOH/Kaolin and PVOH/Talc Coating Dispersion by One-Step Process» *J. Coatings Technol. Res*, p1-16.