

Capítulo 9 Biopolímeros: de principio a fin

Chapter 9 Biopolymers: from beginning to end

RODRIGUEZ-GOMEZ, Divanery*†, LÓPEZ-RAMÍREZ, Varinia, ALPIZAR-NEGRETE, Ana Guadalupe y CALIXTO-OLALDE, Ma. Elena

Coordinación de Ingeniería de Materiales y Coordinación de Ingeniería Bioquímica. Instituto Tecnológico Superior de Irapuato. Carretera Irapuato-Silao Km. 12.5. Colonia El Copal, C.P. 36821, Irapuato, Guanajuato, MÉXICO.

ID 1^{er} Autor: *Divanery, Rodriguez-Gomez, Carcamo-Solis* / **ORC ID:** 0000-0002-4457-5338, **CVU CONACYT ID:** 131211

ID 1^{er} Coautor: *Varinia, López-Ramírez* / **ORC ID:** 0000-0002-0948-9960, **CVU CONACYT ID:** 39343

ID 2^{do} Coautor: *Ana Guadalupe, Alpizar-Negrete* / **ORC ID:** 0000-0002-4810-1033, **CVU CONACYT ID:** 704542

ID 3^{er} Coautor: *Ma. Elena, Calizto-Olalde* / **ORC ID:** 0000-0001-8203-3014, **CVU CONACYT ID:** 82367

DOI: 10.35429/H.2020.9.107.129

D. Rodríguez, V. López, A. Alpizar y M. Calixto

macalixto@itesi.edu.mx

A. Marroquín, J. Olivares, L. Cruz y A. Bautista. (Coord) Biología. Handbooks-©ECORFAN-Mexico, Querétaro, 2020.

Resumen

Los polímeros naturales o biopolímeros, se han posicionado como la mejor opción para reducir los problemas de contaminación originados por el uso de polímeros sintéticos. En este capítulo se muestra que existe una extraordinaria variedad de biopolímeros, que pueden ser obtenidos de diferentes fuentes naturales y que son clasificados de acuerdo con su origen, funcionalidad, carga, y estructura. En cuanto a los métodos de obtención, se ha encontrado que los biopolímeros producidos por microorganismos presentan ventajas a los obtenidos por plantas. Para su producción biotecnológica, existen una serie de variables que deben ser ajustadas de acuerdo al tipo de microorganismo productor y a las propiedades físicas del polímero a obtener, las cuales definirán sus diversas aplicaciones, estas variables son: pH, temperatura, composición del medio de cultivo, fuente de carbono, agitación, aireación, entre otras. Para entender la etapa final de los biopolímeros, los cuales deberían cumplir con los requisitos relacionados con la biodegradabilidad y el compostaje para poder ser considerados materiales de bajo o nulo impacto ecológico. Se revisa también la tendencia que estos materiales tendrán en torno a sus aplicaciones y el mercado.

Biopolímeros, Bioplásticos, Microorganismos productores, Biodegradabilidad

Abstract

Natural polymers or biopolymers have been positioned as the best option to reduce pollution problems caused by the use of synthetic polymers. This chapter shows that there is an extraordinary variety of biopolymers, which can be obtained from different natural sources and which are classified according to their origin, functionality, charge, and structure. Regarding the methods of obtaining, it has been found that the biopolymers produced by microorganisms present advantages to those obtained by plants. For its biotechnological production, there are a series of variables that must be adjusted according to the type of producing microorganism and the physical properties of the polymer to be obtained, which will define its various applications, these variables are: pH, temperature, composition of the culture medium, carbon source, agitation, aeration, among others. To understand the final stage of biopolymers, which must meet the requirements related to biodegradability and composting to be considered materials of low or zero ecological impact. The trend that these materials will have around their applications and the market is also reviewed.

Biopolymers, Bioplastics, Producing microorganisms, Biodegradability

9. Introducción

Ante la creciente preocupación por la contaminación del post consumo de los plásticos y su uso extendido, ha provocado problemas de contaminación ambiental. Por lo que, la comunidad científica ha buscado alternativas amigables con el medio ambiente para poder remplazar su uso. Esta búsqueda ha llevado a la caracterización de nuevos materiales con propiedades similares a los plásticos, pero sin el consecuente daño.

Los biopolímeros sintetizados por organismos de manera natural cumplen diversas funciones biológicas vitales como; la preservación del material genético (ácidos nucleicos), la estabilidad celular y metabólica de la célula (proteínas), y el almacenamiento de energía (polisacáridos). Esta diversidad de materiales con propiedades fisicoquímicas particulares permite que actualmente, estén siendo aprovechados por diferentes sectores; salud, alimentario, farmacéutico y plástico entre otros. Es importante conocer la gran diversidad de biopolímeros que existen, así como las diferentes formas de obtenerlos, del mismo modo se han hecho diversos estudios para demostrar la biodegradabilidad de los mismos. La gran cantidad de información que ha surgido, llega a generar confusión en algunos conceptos relacionados con los procesos obtención y descomposición por lo que serán consideradas la definición de éstos.

Este capítulo pretende realizar la presentación de información sobre los biopolímeros en diferentes secciones que muestren la clasificación de éstos materiales de acuerdo a su origen y composición, y con ello conocer las diferentes propiedades que estos presentan. Así como, los métodos de obtención de estos materiales, en los que se puede visualizar las principales variables involucradas, las diferentes fuentes de carbono que permiten la revalorización de residuos agroindustriales y la diversidad de microorganismos productores, esta información permite visualizar el gran esfuerzo que se está realizando en buscar las condiciones más adecuadas, que permitan hacerlos competitivos en sus diferentes aplicaciones. También se presenta información en la que se establece la relación entre la estructura-propiedades y sus aplicaciones, estos materiales presentan propiedades, que para algunas familias son capaces de igualar o mejorar propiedades mecánicas que permiten ser una alternativa a los plásticos sintéticos, con el plus de la biodegradabilidad, lo cual nos lleva a la sección de la etapa final de los biopolímeros, la cual presenta la forma en la cual se lleva a cabo el proceso de transformación de los biopolímeros en compuestos de bajo impacto ecológico y que además permite ser aprovechado para la generación de productos, como el biogás y minerales que enriquecen el suelo. Se incluye una sección que se analiza la tendencia de estos materiales, que se pretende sean una alternativa los polímeros sintéticos.

9.1 Definición de Biopolímeros

Los polímeros naturales o biopolímeros son compuestos sintetizados por los seres vivos y cumplen funciones biológicas (como el caso de las proteínas, ácidos nucleicos), estructurales (polisacáridos) y de defensa o mantenimiento de la actividad acuosa (biopelículas). Las fuentes naturales de biopolímeros abarcan diversos grupos biológicos (algas, plantas, animales, bacterias y hongos). En la actualidad, los biopolímeros se pueden combinar con moléculas sintéticas impactando en su resistencia y flexibilidad (Velde & Kiekens, 2002).

Los biopolímeros ofrecen una ventaja sobre los materiales sintéticos dada su biocompatibilidad, biodegradabilidad, baja antigenicidad y que son renovables (Sahana & Rekha, 2018). Los biopolímeros se pueden clasificar dado su origen (Tabla 9.1) y funcionalidad (Tabla 9.2). Basados en la carga de sus superficies los biopolímeros se pueden clasificar en aniónicos (gomas tragacanto, arábica, karaya, xantana, carragenina, gelano, agar, pectina y alginato), catiónicos (goma guar modificada), no-iónicos (goma de tamarindo, arábica, celulosa y algarrobo). Otra clasificación de los biopolímeros está dada en base a su estructura lineal (pectina, celulosa y algarrobo), o ramificada (gomas arábica, guar, karaya y amilopectina; (Mohammadinejad et al., 2020).

Los biopolímeros comprenden una amplia variedad de moléculas con propiedades fisicoquímicas particulares que actualmente están siendo aprovechados por diferentes sectores, en el caso del sector salud, los polímeros obtenidos de fuentes naturales se están aprovechando para el diseño de sistemas de entrega de fármacos, inmovilizar enzimas, productos para promover la cicatrización y en implantes, aprovechando de esta manera su biocompatibilidad (Velde & Kiekens, 2002; Zhang et al., 2013).

Tabla 9.1 Tipos de biopolímeros

Origen	Biopolímero	Composición	Referencia
Vegetal	Algarrobo	Polisacárido lineal constituido de un esqueleto de α -1-4) manosa con cadenas laterales sencillas de de D-galactopiranosil unidas por enlaces α -(1-6).	(Zhu et al., 2019)
	Almidón	Polímero de D-glucosa unidos por enlaces alfa glucosídicos constituido por una molécula lineal (amilosa) y una ramificada (amilopectina), asociadas en amilogramulos.	(Belitz, Grosch, & Schieberle, 2009).
	Celulosa	β -D-glucosa unido por enlaces glucosídicos β -1,4.	(Sahana & Rekha, 2018).
	Goma Arábica	Conformada por residuos de β -D-galactopiranosil unidos por enlaces 1 \rightarrow 3, ramificada con cadenas laterales en el carbono 6.	(Belitz, Grosch, & Schieberle, 2009).

	Goma Ghatti	Galactano formado por L-arabinosa, D-galactosa, D-mannosa, D-xylosa y ácido D-glucurónico con un peso molecular de 12000 kDa.	(Mohammadinejad et al., 2020).
	Goma Guar	También llamada guaran.	
	Guaran	Unidades de β -D-manopiranosil unidas por enlaces 1 \rightarrow 4. Cada dos residuos presenta un residuo de D-galactopiranosil unido a la cadena principal por un enlace α (1 \rightarrow 6).	(Bilal & Iqbal, 2019).
	Goma Karaya	Galactano formado por D-galactosa, L-rhamnosa y ácido D-galacturónico con un peso molecular de 9500 kDa.	(Mohammadinejad et al., 2020).
	Goma Tragacanto	Conformada por dos componentes principales el ácido tragacántico (soluble en agua) y la basorina (insoluble en agua). El ácido tragacántico contiene el 43% de ácido D-galacturónico, 40% de D-xilosa, 10% D-fucosa y 4% de D-galactosa.	(Belitz, Grosch, & Schieberle, 2009).
	Pectinas	Heteropolisacáridos conformados por tres componentes principales: homogalacturonano, I-rhamnogalacturano y galacturanos sustituidos.	(Bilal & Iqbal, 2019).
Algas	Agar	Mezcla heterogénea de polisacáridos. Los principales componentes de la cadena son β -D-galactopiranososa y 3,6-anhidro- α -L-galactopiranososa, con enlaces alternados 1 \rightarrow 4 y 1 \rightarrow 3.	(Belitz, Grosch, & Schieberle, 2009).
	Agarosa	Heteropolisacárido lineal conformado por β -D-galactosa y unidades de 3,6-anhidro- α -L-galactosa, acopladas a través de enlaces glucosídicos β -1,4 y α -1,3 glucosídicos.	(Bilal & Iqbal, 2019).
	Alginato	Ácido \square -D-manurónico y ácido \square -L-gulurónico unidos por enlaces glucosídicos \square -1,4.	(Sahana & Rekha, 2018).
	Carragenina	Mezcla heterogénea de polisacáridos fraccionados por precipitación con iones potasio. Las fracciones mayoritarias son \square -carragenina (gelificante) y la \square -carragenina (no gelificante). Sus componentes principales son D-Galactosa-4-sulfato, 3,6-anhidro-D-galactosa-2-sulfato o 3,6-anhidro-D-galactosa.	(Belitz, Grosch, & Schieberle, 2009).
	Fucoidan	\square -L-fucosa unida por enlaces glucosídicos \square -1,4.	(Sahana & Rekha, 2018).
Animal	Ácido hialurónico	Ácido D-glucurónico y N-acetil-D-glucosamina unidos por enlaces glucosídicos \square -1,4 y \square -1,3.	(Sahana & Rekha, 2018).
	Colágeno	Aminoácidos unidos por enlaces tipo amida.	(Sahana & Rekha, 2018).
	Gelatina	Peptidos producto de la desnaturalización del colágeno.	(Bilal & Iqbal, 2019).
	Quitosano	Mucopolisacárido lineal catiónico producido por la desacetilación de la quitina.	(Ban et al., 2018).
	Quitina	N-acetil glucosamina unidas por enlaces glucosídicos \square -1,4.	(Sahana & Rekha, 2018).
Microbiano	Ácido itacónico	Producido por algunas especies de <i>Aspergillus</i> .	(Willis, 2018).
	\square -glucanos	Esqueletos lineales de moléculas unidas por enlaces \square (1-3) con ramificaciones frecuentes a lo largo de la cadena a partir de enlaces tipo \square (1-6).	(Seviour et al., 2011).
	Schizofilano	Homoglucano no iónico soluble en agua compuesto por un esqueleto unido por enlaces \square (1-3) con ramificaciones de	(Zhang et al., 2013).

		glucosa cada tres residuos unidos por enlaces α -(1-6).	
Ácido poliglicólico (PGA)		Polímero de ácido poliglicólico.	(Maraveas, 2020).
Ácido poliláctico (PLA)		Polímero de ácido láctico.	(Vijayendra & Shamala, 2013).
Exopolisacáridos (EPS)		Precusores nucleótidos activos, el incremento en su peso molecular se lleva a cabo en la superficie celular.	(Pereira et al., 2019).
Curdano		Formado por unidades de glucano unidos por enlaces glucosídicos β -(1,3), producido por <i>Agrobacterium sp.</i>	(Zhan, Lin, & Zhang, 2012).
Dextrano		Polímero de unidades de D-glucopiranosas unidas por enlaces α (1 \rightarrow 6; 1 \rightarrow 3).	(Osemwegie et al., 2020).
Gelano		Polisacárido aniónico por unidades repetidas de una molécula de L-ramnosa, ácido D-glucurónico y dos residuos de D-glucosa.	(Vijayendra & Shamala, 2013).
Kefiran		Producido por la microbiota asociada a granos kefir, el kefiran es un exopolisacárido soluble en agua, formado por unidades de glucosa y galactosa en proporciones equivalentes.	(Wang & Bi, 2008).
Levano		Homopolisacárido altamente ramificado constituido por monómeros de fructosa unidos por enlaces β -(2 \rightarrow 6).	(Osemwegie et al., 2020).
Polihidroxicanoatos (PHAs)		Polímeros lineales formados principalmente de ácido hidroxialcanoico como unidad monomérica donde el grupo carboxilo forma un enlace tipo éster con el grupo hidroxilo del monómero adyacente. Se dividen en tres clases principales dependiendo del hidroácido que lo constituye, aquellos de cadena corta (SCL-PHAs), poli-3-hidroxi-butilato (PHB) y poli-3-hidroxi-valerato (PHV), entre otros.	(Costa, Miranda, de Moraes, Costa, & Druzian, 2019; Singh et al., 2019).
Pululano		Homopolisacárido no ramificado compuesto de unidades maltotriosa y maltotetraosa unidos por enlaces glucosídicos α -1,6 y α -1,4.	(Lee et al., 1999).
Xanthana		Glucosa, manosa, y ácido glucurónico β (1 \rightarrow 4; 1 \rightarrow 2; 1 \rightarrow 3)	(Ahmad, Mustafa, & Man, 2015).

La industria alimenticia y farmacéutica ha aprovechado las características de los biopolímeros para modificar las propiedades reológicas de los productos, además de ser empleados como estabilizadores y emulsificantes gracias a su capacidad de interactuar con el agua, encapsular sabores y aromas, actuar como agentes nutracéuticos y su capacidad de formar geles o películas (Vijayendra & Shamala, 2013; (Mohammadinejad et al., 2020).

Los biopolímeros vegetales en particular las gomas pueden ser obtenidas del endospermo de algunas semillas (gomas guar, tamarindo y algarrobo), de exudados de plantas (goma arábica, karaya y tragacanto, entre otras; (Salehi, 2019; Mohammadinejad et al., 2020).

En particular, los biopolímeros microbianos han aumentado su producción dada la facilidad que representan los microorganismos para su crecimiento. Los biopolímeros microbianos son producto de la asimilación de fuentes de carbono presentes en el medio y son empleadas por los microorganismos como fuente de energía, convirtiéndolas posteriormente en compuestos con actividad biológica diversa funcional y estructural (Bugnicourt et al., 2014).

Los biopolímeros microbianos descritos hasta ahora han sido identificados principalmente en bacterias, destacando: el ácido poliláctico (PLA), ácido poliglicólico (PGA), la poli- ϵ -caprolactona (PCL), el polihidroxi-butilato (PHB), el kefiran, la celulosa bacteriana, entre otros. Dadas las características fisicoquímicas presentadas por el ácido poliláctico (L-PLA), hacen de éste el mejor calificado en composición, densidad, propiedades mecánicas, entre otras (Velde & Kiekens, 2002).

Tabla 9.2 Clasificación de biopolímeros por su funcionalidad.

Función	Biopolímero	Referencia
Gelificante	Agar, agarosa, alginato, schizofilano, gelatina, quitosano, pectinas, curdlano	(Ahmad, Mustafa, & Man, 2015; Bilal & Iqbal, 2019; Zhan, Lin, & Zhang, 2012; Zhang et al., 2013).
Espesante	Gomas guar, arábica, xantana, tragacanto, guar, algarrobo, alginato, dextrano	(Ahmad, Mustafa, & Man, 2015; Zhu et al., 2019).
Emulsificador	Alginato, goma xantana, pectinas	(Belitz, Grosch, & Schieberle, 2009).
Estabilizador	Gomas arábica, algarrobo, xantana, carragenina, alginato	(Belitz, Grosch, & Schieberle, 2009, Zhu et al., 2019).
Empleados en el tratamiento de heridas	Celulosa, alginato, ácido hialurónico, colageno, goma guar, fucoïdan, quitosano.	(Ahmad, Mustafa, & Man, 2015; Sahana & Rekha, 2018).

9.2 Métodos de obtención

Los polímeros naturales o biopolímeros son compuestos sintetizados por los seres vivos y cumplen funciones biológicas de importancia celular. Las fuentes naturales de biopolímeros abarcan diversos grupos biológicos (algas, plantas, bacterias y hongos). Los polímeros producidos por los microorganismos ofrecen varias ventajas sobre los producidos por plantas, se producen de manera industrial dentro de esquemas de biorefinerías debido a la sustentabilidad de su producción. Sin embargo, para hacer procesos de producción rentables, se debe evaluar las condiciones de producción, control y optimización. En este sentido se ha trabajado en la modificación genética de cepas productoras de biopolímeros, bien sea por modificaciones en la ruta metabólica, eliminación de subproductos o coproductos, modificaciones en la morfología, etc. Otra alternativa es el uso de sustratos más económicos, como subproductos de otros procesos, principalmente a lo que se refiere de la fuente de carbono y nitrógeno.

Además, dicha diversidad metabólica ha dado pie a diversos tipos de biopolímeros, los cuales pueden ser de producción interna y que pertenecen allí, los cuales requiere para su recuperación del rompimiento celular (PHA), por lo cual en este caso se requiere proveer las condiciones de aumento de la biomasa con el mayor contenido de gránulos internos. En el caso que se produzca un exudado tipo polimérico, se requiere cuidar las condiciones del cultivo que permita que el polímero y sus propiedades no modifiquen la densidad celular o condiciones de operación, tal es el caso de los exopolisacáridos (EPS) que modifican la viscosidad haciendo difícil la operación de los reactores.

9.3 Producción biotecnológica

Cualquier proceso industrial debe ser competitivo en términos económicos, por lo cual la productividad debe ser alta y tener en cuenta: el sistema de cultivo a desarrollar, bien sea sumergido o sólido, no solo va a depender del microorganismo en cuestión, también de la facilidad de control de las variables en el reactor, el comportamiento del cultivo según la escala, la naturaleza del sustrato, de la ubicación del polímero en la célula y su facilidad de separación o purificación en la etapa posterior, teniendo en cuenta que sea rápido y barato.

Es bien sabido que los componentes del medio de cultivo y las condiciones ambientales en el reactor van a determinar la calidad de los metabolitos producidos, Tanto la agitación como la aireación van a ser determinantes en todo tipo de cultivo, pero para la producción de polímeros como xantano, gelano, pululanos, curdlano, entre otros, que son exopolímeros que cambian la capacidad reológica del cultivo, es tema de interés y de revisión intensa, especialmente relacionado con el escalamiento. El escalamiento de los cultivos sumergidos permite reproducir mejor las condiciones ideales establecidas a escala de laboratorio, que lo que podría esperarse de un cultivo en medio sólido.

Para esto, al inicio de los estudios de producción, se realizan cultivos en matraz agitado para poder suponer cuales son los medios de cultivo apropiados, relación C/N, pH, etc, sin embargo, esto no es representativo de las condiciones de escalamiento, ya que el control es ineficiente, las condiciones de agitación no corresponden a las de tanque agitado y por consiguiente la accesibilidad al oxígeno y el crecimiento es diferente, razón por la cual recientemente este tipo de cultivos se han estado escalando dependiente de su coeficiente de transferencia de oxígeno (K_{La}), más que tiempo de residencia, flujo, volumen, tipo de agitación (Parente et al., 2014). O directamente partiendo de prototipos muy pequeños que tengan las mismas especificaciones de los reactores de alta escala usados en la industria.

El control de la agitación y oxigenación que van de la mano, son importantes porque determina el mezclado del medio, permitiendo que todos los componentes lleguen hasta el microorganismo de manera homogénea, sin embargo, puede modificar la morfología de los microorganismos, particularmente si se trata de hongos o bacterias filamentosas, puede modificar la producción de los metabolitos, tanto en su calidad como cantidad, es decir en su eficiencia de conversión (g de polímero por g de fuente de carbono). En la producción de EPS hay un aumento en la viscosidad conforme progresa el cultivo, pero en algunos casos, (pululanos y alginato por *A. vinelandii*) puede disminuir al final del cultivo por acción enzimática. Esto va ligado a la agitación y oxigenación, por supuesto al diseño del reactor. En tanques agitados, se puede mantener una agitación constante o se puede incrementar la agitación a medida que la viscosidad del cultivo progresa, por supuesto todo esto dentro de un balance de mantenimiento de la homogeneidad tanto en disponibilidad de sustratos como de oxigenación, sin causar un rompimiento celular ni un estrés que desvíe la ruta de producción del metabolito de interés.

En cuanto a la temperatura de producción, esta depende del metabolismo del microorganismo en específico, en general se ha visto un incremento en la producción cuando se trabaja por debajo de la temperatura óptima de crecimiento, debido a que la energía es redirigida hacia la producción del metabolito más que al crecimiento microbiano. Recientemente, se han trabajado microorganismos extremófilos, tanto en términos de pH como temperatura, por lo que este parámetro va a depender mucho del hábitat específico y ahora que la tendencia de bioprospección en lugares extremófilos en búsqueda de nuevas actividades y resistencias microbianas es la tendencia, se espera contar con un abanico de posibilidades, cuidando siempre encontrar en el laboratorio los que correspondan a los óptimos de operación y producción. El pH indicado en la mayoría de las veces es cercano a la neutralidad, pero en casos específicos, en la producción del pululanos se puede trabajar pH ácidos posterior al crecimiento celular, ya que pueden ser ventajosos al modificar la viscosidad del cultivo o por aumentar la actividad de algunas enzimas como la pululanasa, que tiene mayor actividad a pH 3-4 (Lee et al., 2002), u otro término importante es tener claro que puede existir el pH óptimo de crecimiento y el pH óptimo de producción del polímero, como es el caso del curdlano por *Agrobacterium* (Zhan et al., 2012).

9.4 Producción de exopolisacáridos (EPS)

Los polisacáridos son atractivos para el mercado de los biopolímeros por sus diversas aplicaciones, están compuestos por diversas combinaciones de monosacáridos dependientes de sus enlaces característicos, son producidos por variedad de hongos y bacterias en cultivo sumergido (Seviour et al., 2011; Wang & McNeil, 1996). Por tanto, la concentración de la fuente de carbono y la relación C/N en el medio juegan un papel decisivo en la producción del mismo. Varios autores indican que la relación de limitación de N y C alto generalmente es benéfica para la producción de polímeros. (Seviour et al., 2011). Actualmente se han probado fuentes de carbono de origen renovable como biomasa, residuos de licorerías, derivados de plantas, derivados de animales (harina de pescado, huesos). Por otra parte, como fuente de nitrógeno se usa sales de amonio o aminoácidos y rara vez los nitratos. También se han probado fuentes de nitrógeno complejas como peptonas o extractos de carne, con resultados variables, dependientes de la actividad enzimática de los microorganismos y de la capacidad del medio de amortiguar los cambios de pH derivados del metabolismo de dicha fuente de N. Además, se debe cuidar la composición del medio de cultivo por la presencia de elementos como P, S, ya que algunos EPS contienen grupos sulfato y fosfatos importantes para la producción de enlaces tipo éster. En caso de producirse polímeros polianiónicos que adhieran fuertemente cationes, como Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} también será importante mantener la presencia de estos, así como el control osmótico del medio. Estos generalmente se agregan en soluciones trazas, por lo que, aunque sea muy pequeñas cantidades en este caso particular se hace indispensable para aumentar la productividad.

9.5 Fuentes de carbono de bajo costo

La revalorización de residuos agroindustriales, es decir, provenientes de diversos cultivos agrícolas o subproductos de procesos agroindustriales (rastros, bagazos, cascara, pastos, etc), son la tendencia actual en una visión sustentable de producción de productos de alto valor. Estos residuos se caracterizan por su bajo costo, y su alto contenido en azúcares. En general pueden ser usados directamente si se utilizaran por medio de cultivo en medio sólido, en el cual serían usados como sustrato y como soporte por organismos productores de enzimas hidrolíticas que digieren los polímeros que contiene (celulosa, hemicelulosa, pectina). Sin embargo, para ser usados en cultivo en medio líquido, generalmente se realiza un pretratamiento para poder liberar completamente los azúcares fermentables. La Tabla 9.3 presenta algunos ejemplos de EPS producidos por microorganismos a partir de fuentes de carbono renovables y que se presentan como opciones dentro de una estrategia rentable de producción de biopolímeros.

Tabla 9.3 Exopolisacáridos producidos a partir de revalorización de sustratos residuales de la industria agrícola.

Biopolímero	Organismo productor	Sustrato; máxima producción; Referencia
Alginato	<i>Azotobacter vinelandii</i>	Salvado de trigo y licor de maíz fermentado; 15.8 g/l (Saeed et al., 2016). Cascara de papaya; 5.4 g/l (Saeed et al., 2019). Salvado de trigo; 4.5 g/l; pulido de arroz; 4 g/l; melaza; 3 g/l (Saeed et al., 2016).
Schizofilano (sizofirán)	<i>Schizophyllum commune</i>	Fibra de maíz pre-tratada; 206 mg/g CF (Leathers et al., 2006) Jarabe de dátiles; 8.5 g/l (0,12 g/g dátil) (Jamshidian et al., 2016). Hidrolizado de cascara de arroz; 1.3 g/L (Shu & Hsu, 2011). Granos secos de destilador con solubles; 10 g/L (Shu & Hsu, 2011).
Escleroglucanos	<i>Sclerotium rolfsii</i>	Molzas de caña; 5.11 g/l (Valdez et al., 2019). Condensado soluble de maíz; 15 g/L (Fosmer et al., 2010). Residuos de granos de níspero; 12.08 g/L (Taskin et al., 2010). Molzas de caña de azúcar; 20 g/l; jugo de caña de azúcar; 24 g/l; agua de coco; 14 g/l (Survase et al., 2007).
Curdano	<i>Agrobacterium</i>	Sobrantes de tallo de espárragos; 40,2 g/l (Anane et al., 2017). Hidrolizado de almidón de yuca; 20 g/l (Wu et al., 2018). Sacarosa/ hidrolizado de cascara de naranjas; 23.24 g/l (Mohsin et al., 2019).
Dextrano	<i>Leuconostoc mesenteroides</i>	Permeado de leche; 14 g/l (Esmailnejad-Moghadam et al., 2019).
Gelano	<i>Sphingomonas paucimobilis</i>	Molzas; 13.8 g/l (Banik et al., 2007). Suero de leche dulce crudo; 2.5 g/l (Amin & Abou-Taleb, 2019).

Pululanos	<i>Aureobasidium pullulans</i>	Residuos hidrolizados de almidón de patatas; 40 g/l (An et al., 2017).
		Hidrolizado de bagazo de caña; 20 g/l (Hilares et al., 2017). Licor de maíz fermentado; 88.59 g/l (Sharma et al., 2013; Citados en Singh et al., 2019). Orujo de soya; 125.7 g/l (Sheoran et al., 2012; Citados en Singh et al., 2019). Salvado de arroz desgrasado; 5.48% (Singh & Kaur, 2019).
Xantano	<i>Xanthomonas campestris</i>	Cascaras de papa; 20 g/l (da Silva et al., 2020). Nejayote (residuo de la nixtamalización del maíz); 10.8 g/l (Orozco-Flores et al., 2020). Aguas residuales de industrias de aceite vegetal; 16.17 g/l (Bajić et al., 2017). Azúcar de remolacha y peptona de plumas de pollo; 20.5 g/l (Ozidal et al., 2019).

9.6 Polihidroxicanoatos (PHA)

La presencia de PHA en la célula responde a condiciones de estrés que motivan la conversión de un exceso de carbohidratos hacia estos polímeros específicos con papel de mantenimiento de la homeostasis celular. Actualmente se encuentran diversas investigaciones sobre variadas especies microbiológicas incluyendo bacterias Gram positivas, Gram negativas, arqueas y microalgas con igual diversidad de estrategias de incremento en la producción, incluyendo regímenes en los que se tiende a aumentar la concentración de biomasa o el uso de cultivos mixtos. Los diversos enfoques de cultivo que han funcionado van desde regímenes aerobios dinámicos de exceso de alimentación seguido de agotamiento de carbono, o a cultivo en continuo caracterizado por la estabilidad en el suministro de alimentación y de condiciones ambientales (Koller et al., 2017).

La ruta de conversión de carbohidratos hacia poli-3-hidroxi-butarato tiene como compuesto intermedio el acetyl co-A, por lo que se puede producir a partir de glucosa, pero también de otros monosacáridos que son interconvertibles como manosa, galactosa, xilosa, xilulosa, arabinosa (Dietrich et al., 2019). También ha sido reportada la producción a partir de n-alcenos (hexano, octano, dodecano), ácidos n-alcánicos (ácido acético, ácido propanoico, ácido butírico, ácido valérico, ácido láurico, ácido oléico), n-alcoholes (metanol, etanol, octanol, glicerol), y gases (metano y dióxido de carbono) (Tan et al., 2014).

Dicha variedad de sustratos ha permitido la producción dentro de biorefinerías de segunda generación, la cual está basada en biomasa lignocelulósica. Posterior al pretratamiento y la hidrólisis enzimática, la biomasa polimérica que contiene una matriz de lignina, requiere pretratamiento para degradarla, y dar acceso a enzimas hidrolíticas que puedan degradar los polímeros hacia las unidades de azúcares que se pueden desprender de las matrices internas de hemicelulosa y celulosa, conformadas por variedad de monosacáridos como glucosa, xilosa, arabinosa, fructosa, manosa. Es bien conocido que la presencia de inhibidores de crecimiento y metabolismo de los organismos transformadores de azúcares dentro de la biorefinería es dependiente de las condiciones de pretratamiento, por lo que se pueden presentar inhibidores como vainillina, ácido cinámico, siringaldehído, ácido vainillínico, ácido siríngico, ácido p-coumárico, furfural, 2-furanil metanol y ácido acético en el hidrolizado hemicelulósico. Debido a lo anterior, en búsqueda de maximizar los rendimientos del producto (PHA) además de las condiciones de cultivo, se debe cuidar la presencia de inhibidores debido al pretratamiento, bien sea por medio de métodos de detoxificación, o el uso de cepas resistentes a este tipo de compuestos. Por ejemplo, Lopes et al. (2014) presentan casos de incrementos de producción de PHA al adicionar pasos adicionales de detoxificación a su proceso de producción, el más usado hasta ahora agrega hidróxido de calcio para aumentar el pH del medio.

Por otra parte, las arqueas que han sido reportadas como las mejores productoras de PHA hasta el momento corresponden a género halófilos extremos como *Haloferax*, *Haloferax*, *Halalkalicoccus*, *Haloarcula*, *Halobacterium*, *Halobiforma*, *Halococcus*, *Halopiger*, *Haloquadratum*, *Halorhabdus*, *Halorubrum*, *Halostagnicola*, entre otras, los cuales requieren concentraciones elevadas de sales (hasta 6M NaCl), lo cual implica un alto costo en suplemento del medio y posibles daños (como corrosión) al material de los fermentadores, pero, por otra parte, permite disminuir costos en el cultivo relacionados con la esterilidad del proceso y además, estas sales pueden ser recirculadas para ahorrar costos de manera general (Bhattacharyya et al., 2014).

La Tabla 9.4, presenta algunos ejemplos de microorganismos productores de PHA a partir de fuentes de carbono renovables, teniendo en cuenta que el principal PHA que se ha reporta es polihidroxibutirato (PHB), en algunos casos se reporta la presencia de otros PHA de interesante aplicación como son poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato-co-3-hidroxipropionato (PHBVP), lactato-co-3-hidroxibutirato (PLAHB), poli-3-hidroxibutirato-co-hidroxivalerato (PHBHV).

Tabla 9.4. Producción de PHA a partir de revalorización de residuos de la industria agrícola.

Polihidroxibutirato (PHB), poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato-co-3-hidroxipropionato (PHBVP), lactato-co-3-hidroxibutirato (PLAHB), poli-3-hidroxibutirato-co-hidroxivalerato (PHBHV).

Microorganismo	Sustrato	Polímero; Máxima producción (g/L); referencia
<i>Pseudomonas cepacea</i>	Álamo, pretratamiento por explosión de vapor	PHB; 1.56 g/l; (Ramsay et al., 1995).
<i>Brevundimonas vesicularis</i> y <i>Sphingopyxis macrogoltabida</i>	Aserrín de <i>Pinus radiata</i> , pretratamiento ácido	PHBVP; 0.16 y 0.23 g/l, respectivamente; (Silva et al., 2014).
<i>Cuproavidus necator</i>	Bagazo de caña, pretratamiento ácido	PHB, 6.27 g/l (Yu y Stahl, 2008).
<i>Burkholderia</i> sp.	Bagazo de caña, pretratamiento ácido	PHB; 12.3 g/l (Lopes et al., 2014).
<i>Escherichia coli</i> modificada genéticamente	Xilano de madera de haya	PLAHB; 3.7 g/l (Salamanca-Cardona et al., 2014).
<i>Ralstonia eutropha</i>	Hidrolizados de kenaf (<i>Hibiscus cannabinus</i> L.) pretratado	PHB; 10.10 g/l (Saratale et al., 2019).
<i>B. cepacea</i>	Chips de madera de maple, pretratamiento ácido	PHB; 8.72 g/l (Pan et al., 2012).
<i>Bacillus firmus</i>	Paja de arroz, pretratamiento ácido	PHB; 1.70 g/l (Sindhu et al., 2013).
<i>B. subtilis</i> recombinante	Cascaras de naranjas, pretratamiento térmico	PHB; 1.24 g/l (Sukan et al., 2014).
<i>Bacillus subtilis</i>	Aguas residuales municipales	PHB; 3.09 g/l (Mohapatra et al., 2017).
<i>Bacillus licheniformis</i> y <i>Bacillus megaterium</i>	Hemicelulosa de hidrolizado de paja de trigo	PHB; 1.91-2.48 g/l (Gasser et al., 2014)
	Celulosa de hidrolizado de paja de trigo	PHB; 1.11-1.23 g/l (Gasser et al., 2014)
<i>Haloferax mediterranei</i>	Vinagre de etanol a base de arroz	PHBHV; 16.42 g/l (Bhattacharyya et al., 2014)
<i>Haloferax mediterranei</i>	Vinasas	PHBHV; 19.7 g/l (Bhattacharyya et al., 2012)

9.7 Aplicaciones

Los bioplásticos están promoviendo una alternativa para responder a la demanda creciente del reemplazo de los polímeros de base fósil. Además, las iniciativas (17 objetivos de desarrollo sostenible) y regulaciones basadas en el medio ambiente verde han impulsado el interés de proteger y mejorar el medio ambiente en el futuro. Sin embargo, la realidad de este escenario dependerá del precio al consumidor y el rendimiento del producto. En este sentido, los biopolímeros pueden reemplazar o al menos reducir la dependencia de los productos petroquímicos al poseer propiedades similares de acuerdo a la aplicación.

9.8 Ácido poliláctico (PLA)

El PLA es un poliéster biodegradable que puede ser sintetizado químicamente partiendo del ácido láctico. Es uno de los biopolímeros más utilizado a nivel global con el potencial de sustituir a los polímeros de base petroquímica. Las propiedades mecánicas y el % de cristalización, dependerá principalmente del peso molecular y la composición estereoquímica de la cadena principal. Ejemplo se ha demostrado que modulo del PLA aumenta en un factor de 2 cuando Mw (peso molecular promedio en peso) se eleva de 50 a 100 kDa. (Anderson, Langer & Farah, 2016). Las propiedades mecánicas, resistencia al impacto, del PLA pueden ser mejoradas mediante la mezcla con otros biopolímeros como el PHA hasta un 20% y sometiendo las películas a un proceso de recocido, de acuerdo a sus propiedades se ha considera que el PLA puede ser un sustituto del polietileno tereftalato (PET), (Burzic et al., (2019).

El PLA es ampliamente utilizado en sector salud como andamios en ingeniería de tejidos, crecimiento celular y apoyos a la liberación de fármacos. En la industria automotriz se utiliza una amplia gama de moldeo por inyección, extrusión e hilado por fusión, para la obtención de productos como tapetes, colchonetas, tapizados o simplemente como embalaje protector mientras la fabricación del vehículo concluye (Coles & Mereith, 2014).

Actualmente se ha considerado el PLA como un material para membranas con la finalidad de llevar a cabo tratamiento de agua. Tanaka et al., (2004), comprobaron que al aumentar la concentración de PLA de 10 al 15% en peso, las bacterias son retenidas en la membrana hasta un 60% empleando un peso de 15% del PLA en la matriz polimérica. Al variar la temperatura de 40 a 50°C los autores obtuvieron resultados de retención bacteriana de 90 - 99%, concluyendo que la membrana sufría cambios en la estructura porosa.

9.9 Polihidroxicanoatos (PHA's)

Los polihidroxicanoatos han llamado el interés como bioplástico debido a sus métodos de obtención y a la variedad de pesos moleculares generados por la longitud de las cadenas: cortas que involucran de 3 a 5 átomos de carbono y medio de 6 a más átomos de carbono. Estas variedades proporcionan al material propiedades termoplásticas o elastoméricas, son enantioméricamente puros, no son tóxicos, son biocompatibles obtenidos a partir de reservas renovables y son biodegradables, dando una visión principal al sector biomédico.

De momento se han descubierto más de 150 unidades monoméricas diferentes dentro de la familia del PHA. Como puede apreciarse en la Tabla 9.5, es importante mencionar que dependiendo de la composición del homopolímero presentara diferentes propiedades fisicoquímicas, contribuyendo a una vasta variedad de materiales (Marino et al., 2018). Por ejemplo, la cepa *Pseudomonas sp.*, produce un copolímero aleatorio P(3HB-co3HA) con propiedades mecánicas similares al polietileno de baja densidad (PEBD) tabla 9.2 (Sudesh, Abe y Doi, 2000). Estos resultados demuestran que los biopolímeros tienen el alcance suficiente de sustituir a los polímeros de origen petroquímico.

Tabla 9.5 Comparación de los polímeros PHA con el PEBD

Biopolímero	Punto de fusión (°C)	Temperatura de transición vítrea	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a la tensión (MPa)	% Deformación
P(3BH)	180	4	3.5	40	5
P(3BHco3HA)	133	-8	0.2	17	680
Polietileno de baja densidad	130	-30	0.2	10	620

Fuente: Tomada de K. Sudesh, H. Abbe, Y Doi (2000). *Synthesis, structure and properties of polyhydroxialkanoates: biological polyesters. Progress in Polymer Science. 25(10), 1503-1555*

Varios investigadores han tratado de estudiar la influencia de la estructura, comportamiento mecánico así como la influencia de la cristalinidad que le puede atribuir al material. McChalicher & Srienc en 2007, usando el microorganismo *C. necator*, obtuvieron PHA's con dos microestructuras diferentes como los copolímeros de bloque y aleatorios, concluyendo que los copolímeros de bloque son más resistentes al envejecimiento que los copolímeros aleatorios, a causa que en su estructura de bloque se une covalentemente a los dominios que no se co-cristalizan debido a la naturaleza isodimórfica de los bloques; los tamaños de los cristales están limitados por el grado de separación de la microfase que se puede lograr en el sistema polimérico.

De acuerdo a las contribuciones de los autores se ha llegado a la conclusión de que los polihidroxialcanoatos pueden impactar en áreas como empaques, pinturas, medicina, farmacia, agricultura y alimentos (González García et al., 2013); por ejemplo, el PHBV ha demostrado una creciente atención debido a que puede minimizar la respuesta antiinflamatoria cuando se usa para suturar fibras y tejidos, además que sus productos de degradación son un componente natural en la sangre humana (Chang, et al., 2016). En esta sección sólo se hace referencia al PLA y PHAs, considerando que son los biopolímeros que se han propuesto como sustitutos de plásticos como el polietileno y el polietileno tereftalato.

9.10 Etapa final de los biopolímeros

En las secciones anteriores se ha hablado de los biopolímeros diciendo qué son, cómo se clasifican, métodos de obtención, así como sus aplicaciones, y tratando de complementar la información en esta sección hablaremos acerca de su disposición final. Considerando el enorme interés en los biopolímeros, para los cuales se pronostica un crecimiento hasta del 20% en 2022, se tiene una expectativa intrínseca de que los nuevos polímeros diseñados a partir de recursos renovables y biodegradables, también sean biodegradables. Por lo tanto, los nuevos materiales de base biológica representan un enfoque estratégico para limitar la preocupación medioambiental, teniendo en cuenta que en los últimos años han surgido diversas iniciativas en pro de conservar y mejorar las condiciones del medio ambiente.

La introducción de estos nuevos productos podría representar una contribución significativa al desarrollo sostenible. Sin embargo, el uso de recursos renovables y la producción de biopolímeros, que incluye a los bioplásticos, ya no son una garantía de un impacto ambiental mínimo. El proceso de producción, así como sus prestaciones técnicas y su disposición final deben considerarse cuidadosamente. Los biopolímeros son generalmente biodegradables, pero la difusión de la tecnología de compostaje es un requisito previo para su desarrollo. Por lo cual, es importante entender de forma clara cada uno de los términos relacionados para evitar confusiones: biodegradabilidad, biodegradación, biocompostables, oxodegradable, bioplástico.

La biodegradabilidad, está relacionada la estructura química y consiste en la descomposición de la materia como resultado de la actividad de microorganismos, como hongos y bacterias, que típicamente secretan enzimas que escinden sobre los enlaces químicos específicos o realizan reacciones químicas muy específicas, lo que conduce a productos de menor peso molecular que luego puede ser utilizado en otros procesos, por otros organismos (Vroman et al., 2009). También es importante considerar que la biodegradación está relacionada al proceso de la degradación, el cual considera las condiciones presentes, tal como temperatura, pH, humedad, etc. Un polímero puede ser considerado biodegradable, pero si las condiciones ambientales no son las adecuadas, el polímero puede mostrar una limitada biodegradabilidad (Kale et al., 2007).

La biodegradabilidad a menudo se confunde con la compostabilidad, la última de las cuales puede potencialmente obstruir el sistema de reciclaje si se elimina de manera incorrecta. De hecho, no todos saben que los materiales compostables solo se descomponen completamente bajo un conjunto distinto de condiciones. El término biocompostable, se refiere a la degradación por la acción de microorganismos pero a la misma velocidad que los materiales biocompostables que ya conocemos, como las hojas, el papel y los trozos de madera (Ruggery, 2018).

Es importante considerar, que la principal diferencia entre lo biodegradable y biocompostable, tiene que ver con el tiempo y condiciones de degradación de los biopolímeros. Los materiales biocompostables no deben dejar fragmentos que duren más de 12 semanas en el residuo (desintegración), no pueden contener metales pesados o toxinas y deben permitir el crecimiento de plantas, esto significa que no sean tóxicos. (Ruggery, 2018).

Otro término que también está relacionado y que ha tenido gran auge por su “impacto ambiental” son los materiales oxodegradables y que en algunas ocasiones se llega a confundir con los biopolímeros biodegradables. Los polímeros oxodegradables son compuestos basados en polímeros convencionales, mezclados con aditivos que imitan la biodegradación. Estos aditivos actúan acelerando la degradación convencional de los polímeros, a través de la ruptura de las cadenas poliméricas, y de esta manera el material queda reducido a pequeños fragmentos, conocidos como microplásticos.

Es importante tener claridad en que existen diferentes formas de obtención de los biopolímeros, como fue mencionado en secciones anteriores, sin embargo, la biodegradabilidad de éstos está directamente relacionada con su estructura química y no con su origen. (Kale et al, 2007)

Considerando los términos antes mencionados y relacionados entre sí, es importante tener claro que no necesariamente todos los biopolímeros son biodegradables y compostables. Para lo cual resulta de vital importancia entender estos procesos, así como los factores que influyen en ellos.

9.11 Biodegradación

Dentro de los procesos de biotransformación de los biopolímeros se hablará del biocompostaje y biodegradación:

El compostaje es un proceso natural por el cual el material orgánico se descompone en una sustancia similar al suelo, llamada humus, un acondicionador del suelo. La descomposición se realiza principalmente por microorganismos (mesofílicos y termofílicos), que incluyen bacterias, hongos y actinomicetos. Estos microorganismos utilizan la materia orgánica como fuente de alimento, para generar CO₂ y humus como producto final. Este proceso natural requiere disponibilidad de carbono, nitrógeno, agua y oxígeno. Los microorganismos usan carbono como fuente de energía y nitrógeno para construir estructuras celulares. Una relación 30: 1 de carbono a nitrógeno (C: N) es ideal para la reproducción de microorganismos termofílicos y hace que el proceso de compostaje sea más rápido [4]. El proceso de compostaje consta de dos principales etapas; compostaje activo y un periodo de curado. En la primera etapa, la temperatura aumenta y permanece elevada, siempre que haya oxígeno disponible, lo que da como resultado una fuerte actividad microbiana. En la etapa posterior, la temperatura disminuye pero los materiales continúan transformándose a una velocidad menor. El proceso de compostaje no se detiene en un punto particular; más bien continúa lentamente hasta que los microorganismos restantes consumen los últimos nutrientes y casi todo el carbono se ha convertido en dióxido de carbono. El compostaje puede realizarse bajo diferentes medios; aeróbico (presencia de oxígeno) y anaeróbico (ausencia de oxígeno), a este último proceso también se le llama digestión anaeróbica. En cada caso los productos son diferentes. El proceso aeróbico da como producto CO₂ y humus, mientras que el proceso anaeróbico se obtiene biogás y digestato. (Ruggery, 2018)

En cuanto a la biodegradación, es un término que se aplica cuando el deterioro del polímero se debe a la acción de organismos vivos, como hongos o microorganismos. Es frecuente encontrar esta degradación de la mano de la hidrolítica cuando éstas tienen lugar en medio acuoso. Ésta es una reacción enzimática, por lo tanto, es muy específica para las estructuras químicas y los enlaces del polímero. Existen diferentes mecanismos de biodegradación de polímeros. Un mecanismo común es la hidrólisis, en la cual la escisión aleatoria en cadena no enzimática de los grupos éster conduce a la reducción del peso molecular. El proceso de hidrólisis se ve afectado por la velocidad de difusión del agua a través del polímero.

En resumen, el proceso de biodegradación se lleva a cabo en dos etapas: biodegradación primaria y biodegradación secundaria o mineralización. Durante la biodegradación primaria se producen alteraciones estructurales en la molécula, lo que hace que ésta pierda sus propiedades fisicoquímicas.

Durante la biodegradación secundaria o total, las sustancias químicas (oligómeros) son metabolizadas por los microorganismos como fuente de carbono y energía, son transformadas en compuestos inorgánicos, esta etapa puede llevarse a cabo en presencia de oxígeno o en ausencia del mismo (Rodríguez, 2012).

9.12 Factores que influyen en el proceso de biodegradación

Los polímeros biodegradables generalmente contienen enlaces hidrolizables de éster, amida o carbonato (-COO-, -CONH₂-) en la cadena principal del polímero, la presencia de estos grupos hidrolizables incrementa la susceptibilidad a la biodegradación. Sin embargo, en algunos casos la biodegradación puede ser limitada debido a que los enlaces en el carbono-carbono no pueden romperse a partir de enzimas y microorganismos, como resultado del carácter hidrofóbico, baja área superficial, peso molecular alto y cristalinidad (Rodríguez, 2012), Es importante considerar estos factores y además el tipo de microorganismo o mezclas de microorganismos que vaya a utilizar para el proceso de biodegradación.

La biodegradación depende, tanto de factores ambientales (temperatura, humedad, oxígeno, pH) como de la estructura química del polímero sin tener en cuenta su origen. La temperatura se refiere al nivel térmico del sustrato y su valor depende del tipo de microorganismo que se esté utilizando, se debe considerar que la temperatura puede afectar la estructura del polímero al modificar su flexibilidad, el aumento de flexibilidad en una cadena polimérica favorece la fijación del sitio activo de la enzima a la cadena polimérica e incrementa la velocidad de biodegradación. En este contexto, las cadenas alifáticas de gran tamaño son más flexibles y presentan mayores velocidades de biodegradación, no así para los biopolímeros que poseen anillos aromáticos en su estructura, los cuales actúan como obstáculos en el proceso de biodegradación, al actuar como impedimento estérico y no permitir el ataque enzimático al enlace éster.

La copolimerización es otro factor que también hay que tener en cuenta dentro de la biodegradación, fue observado que los co-poliésteres en bloque son más resistentes a la biodegradación que los copoliésteres alternados, relacionando este hallazgo con la diferencia en sus respectivos puntos de fusión.

La porosidad se refiere al volumen de espacios vacíos que se encuentran en el sustrato, biopolímero y se relaciona con la difusión, mayor difusión incrementa la velocidad de degradación.

En cuanto a la humedad, esta puede favorecer la hidrólisis del biopolímero rompiendo enlaces covalentes y permitiendo un área de mayor exposición para los microorganismos. La presencia de oxígeno determina si es un proceso aerobio o anaerobio y en lo que respecta al pH, éste es un factor determinante para los microorganismos, además de indicar en que fase se encuentra el compostaje en caso de hacer uso de esta técnica.

De manera particular, el PHA y PLA, son biopolímeros que han demostrado su biodegradabilidad, pero no su completa biocompostabilidad. En reportes recientes, se ha establecido que el PLA, polímero de origen biológico, son apenas biodegradables por microorganismos, completando su proceso en entornos naturales, por lo cual se considera que el PLA requiere de periodos que van de meses a dos años es por ello, que se ha tenido que recurrir a su copolimerización con poliestéres alifáticos, como la policaprolactona para acelerar su biodegradabilidad (Nonato et al, 2001).

Podemos entonces resumir que la biodegradación es un proceso causado por enzimas secretadas por microorganismos (bacterias, hongos y actinomicetos), la reacción enzimática es muy específica para las estructuras químicas y enlaces del biopolímero sin considerar su origen. No olvidar que la estructura determina las propiedades físicas de las moléculas poliméricas, entre las que se encuentran su temperatura de fusión y vítrea, su conocimiento permitirá establecer las condiciones bajo las cuales se llevará el proceso de biodegradación.

9.13 Evaluación de la biodegradabilidad

Como ha sido mencionado en secciones anteriores existe una enorme variedad de biopolímeros, que para ser introducidos en el mercado como biodegradables deben presentar; biodegradabilidad y biodegradación. El primer término relaciona su estructura química y la posibilidad de ser potencialmente degradado por un ataque biológico, y el segundo término se refiere al proceso de la degradación el cual se llevará a cabo bajo ciertas condiciones de; temperatura, pH, humedad, etc.

Para evaluar la biodegradabilidad el biopolímero es expuesto al ataque microbiano en agua y suelo. La degradación es medida conforme a la producción de CO₂ o consumo de O₂, ambos relacionados al proceso de mineralización, en esta etapa el carbón orgánico es transformado en carbón inorgánico, CO₂, como consecuencia de la respiración microbiana (Kale et al, 2007).

9.14 Ensayos de biodegradabilidad

Los ensayos de biodegradabilidad son pruebas que se realizan bajo diferentes escenarios y en condiciones controladas. Para su selección, se considera lo que se desea analizar. Entre los estudios más frecuentes que realizan están: degradación en agua, donde además de medir la tasa de biodegradación se monitorean subproductos que se quedan en el medio y simula las condiciones en cuerpos de agua; degradación térmica, evalúa el cambio de las propiedades de los biopolímeros simulando una incineración; degradación por enterramiento, simula la degradación de los biopolímeros en suelo, compostas y rellenos sanitarios, siendo éste el escenario más probable en las ciudades. Dentro del ensayo por enterramiento se presentan los siguientes casos:

- Simulación en Relleno Sanitario en condiciones aerobias; se utilizan bacterias aerobias, extraídas de lodos residuales o relleno sanitario de una maduración de al menos seis meses, por la acción de los microorganismos el biopolímero se degradará y se transformará generándose CO₂, el cual se puede medir por cromatografía de gases, trampa de carbono o por presión, existiendo también cambios físicos en el biopolímero (Funabashi, et al. 2007).
- Simulación en Relleno Sanitario en condiciones anaerobias: este ensayo se realiza en un sistema cerrado y el control de temperatura va de los 35 a los 65°C, se utilizan bacterias anaerobias (se pueden extraer de la profundidad de lodos residuales), los productos que se generan son metano y CO₂.
- Comportamiento en suelo: en este ensayo el biopolímero es enterrado de tal manera que queda completamente cubierto, es un proceso por lotes, los cambios en el material se evalúan en ciertos periodos de tiempo.
- Vermicomposteo; este ensayo consiste en exponer el biopolímero con suelo obtenido por vermicomposteo. El vermicomposteo, es la utilización de lombrices para transformar los desechos en abono, este ensayo también se produce en lotes. (Funabashi, et al. 2007).

Cada uno de los anteriores ensayos deben ser realizados bajo una normatividad, lo que permite estandarizar los procesos y con ello evaluar y comparar resultados en los diferentes trabajos de investigación que son realizados en este tema. La finalidad de presentar la siguiente información es únicamente dar a conocer algunas de las diferentes normas que permiten evaluar cada uno de los ensayos antes expuestos, sin entrar en detalle en su análisis.

9.15 Normas para la determinación de la biodegradabilidad de materiales plásticos

Existen un gran número de normas de biodegradabilidad, redactadas por distintos organismos de normalización (ISO, CEN, ASTM, DIN, etc.). Los criterios de clasificación son variados: medio en el que se produce la biodegradación, variable de medida elegida, presencia o ausencia de oxígeno en el medio, etc.

Las normas internacionales (transpuestas a nivel nacional) más empleadas en la determinación de la biodegradabilidad de los materiales plásticos son las siguientes:

- **UNE-EN-ISO 14852:2005:** Determinación de la biodegradabilidad aeróbica final de materiales plásticos en medio acuoso. Método según el análisis del dióxido de carbono generado (ISO 14852:1999).

- **UNE-EN-ISO 14855:2005:** Determinación de la biodegradabilidad aeróbica final y desintegración de materiales plásticos en condiciones de compostaje controladas. Método según el análisis del dióxido de carbono generado (ISO14855:1999).

- **UNE-EN-ISO 17556:2005 Plásticos:** Determinación de la biodegradabilidad aeróbica última en el suelo mediante la medición de la demanda de oxígeno en un respirómetro o bien mediante la cantidad de dióxido de carbono generada (ISO 17556:2003).

Estas normas de ensayo se basan en que durante la biodegradación del material de ensayo en presencia de oxígeno, se generan como productos dióxido de carbono, agua, sales minerales y nueva biomasa. El porcentaje de biodegradación se calcula mediante la relación entre el dióxido de carbono generado a partir del material de ensayo y la cantidad teórica máxima de dióxido de carbono que puede producirse a partir del material de ensayo.

Es importante tener en cuenta, que las condiciones descritas en las normas no corresponden necesariamente a las condiciones óptimas que permiten que se produzca el máximo grado de biodegradabilidad, debido a que la norma esta diseñada para determinar la biodegradabilidad potencial de los materiales poliméricos o dar una indicación de su biodegradabilidad en ambientes naturales. Este permite evaluar el impacto ambiental que tendrán estos materiales y con ello estarlos monitoreando en su disposición final.

Los plásticos han incrementado en el mundo entero, de encontrarse 1.5 millones de toneladas en 1950, en 2018 alcanzó 400 millones de toneladas. Se proyecta que la producción de plásticos a nivel global alcanzará 1800 millones de toneladas por año en 2050 (Qualman, 2017). De acuerdo a Singh et al. (2019), el mercado de los polihidroxicarbonatos ascenderá a 93.5 millones de dólares, lo que los hace rentables. La necesidad de cubrir esta demanda, y la de disminuir la dependencia económica de los combustibles fósiles, ha llevado a producir polímeros de origen natural por medio de procesos biotecnológicos, incluyendo el uso de sustratos renovables, dentro de la tendencia de la economía circular. Es decir, sin desechos de principio a fin, bien sea por el uso de residuos agroindustriales dentro del proceso de producción, que son desechos de bajo valor industrial y que de otra manera se acumularían en el ambiente generando mayor contaminación. Sino porque, además, el proceso de degradación de estos bioplásticos puede generar como producto final el CO₂ en menor tiempo que los de origen químico y por procesos relativamente baratos, devolviendo a la naturaleza sustrato para la producción de biomasa y contribuyendo de manera orgánica al mantenimiento del ecosistema.

En términos de producción, a pesar del amplio conocimiento en el tema, aún existen varios retos por superar, como es aumentar la productividad cuidando la sustentabilidad con el objetivo de disminuir el precio de producción para que sea competitivo frente a los polímeros de origen fósil. Para lograr esto, se busca el uso de sustratos más económicos, a través de plataformas de biorefinerías en procesos consolidados con producción simultánea de varios productos de alto valor agregado. Las estrategias de producción deben cuidarse a lo largo de todo el proceso, desde la fuente de C, N, relación C/N, eliminación de inhibidores producidos en el pretratamiento, condiciones ambientales, estrategias de producción como cambios de pH, lote alimentado, cambios en los regímenes de agitación/ aireación. Pero indudablemente, el enfoque de mejores cepas, bien sea por prospección en la naturaleza o la modificación genética que incluyan genes de resistencia a inhibidores tóxicos del pretratamiento, a condiciones de pH altos, alta viscosidad y uso de múltiples sustratos. Todo encaminado a disminuir costos, evitando la necesidad de cultivos axénicos, sustratos puros, o pasos extras del proceso.

Es importante destacar el futuro de las investigaciones se encuentran en los avances en equipos de caracterización química y de separación y purificación. De igual manera, el alcance de la microbiología para encontrar o mejorar actividades enzimáticas y procesos de degradación de los materiales poliméricos en menos tiempo. Pero indudablemente habrá una búsqueda incesante de aplicaciones de estos biopolímeros, la cual se encontrará ligada al desarrollo de ciencias que la sustentan como la nanotecnología, las ciencias médicas, las ciencias de los materiales, las ciencias ambientales, entre muchas otras.

9.16 Conclusión

Los biopolímeros surgen como una necesidad de adquirir nuevos materiales capaces de sustituir a los polímeros sintéticos o a los obtenidos por fuentes no renovables. La búsqueda de estos nuevos materiales ha llevado al descubrimiento de organismos productores y al empleo de nuevas fuentes vegetales, así como a la descripción de polisacáridos o combinaciones de biomoléculas capaces de modificar las propiedades reológicas, elásticas y de soporte en los productos en donde se aplica, dando la pauta a una gama de aplicaciones en diversos sectores como el médico, industrial, farmacéutico entre otros.

Los polímeros de origen biológico demostraron que llegaron para quedarse, para ser explotados como ecoamigables de principio a fin, desde su generación a partir de residuos de múltiples procesos agroindustriales, ser absorbidos por el cuerpo humano en materiales de sutura u otros complementos médicos, hasta ser completamente biodegradados por acción de la naturaleza.

Se espera que esta tendencia continúe, tal como lo ha demostrado el aumento en el número de patentes, publicaciones científicas y más recientemente la apertura de industrias de producción de biopolímeros, traduciéndose en un reto para la comunidad científica al sortear las desventajas ambientales y económicas propias de estos procesos.

9.17 Referencias

- Ahmad, N. H., Mustafa, S., & Man, Y. B. C (2015). Microbial Polysaccharides and Their Modification Approaches: A Review. *International Journal of Food Properties*, 18(2), 332–347. <https://doi.org/10.1080/10942912.2012.693561>
- Amin, S. A., & Abou-Taleb, K. A. (2019). Bioconversion of Various Raw Materials into some Polymers. *Middle East J*, 8(2), 732-745.
- An, C., Ma, S. J., Chang, F., & Xue, W. J. (2017). Efficient production of pullulan by *Aureobasidium pullulans* grown on mixtures of potato starch hydrolysate and sucrose. *Brazilian Journal of Microbiology*, 48(1), 180-185. <https://doi.org/10.1016/j.bjm.2016.11.001>
- Anane, R.F., Sun, H., Zhao, L. et al. Improved curdlan production with discarded bottom parts of Asparagus spear. *Microb Cell Fact* 16, 59 (2017). <https://doi.org/10.1186/s12934-017-0671-3>
- Bhattacharyya, A., Pramanik, A., Maji, S. K., Haldar, S., Mukhopadhyay, U. K., & Mukherjee, J. (2012). Utilization of vinasse for production of poly-3-(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) by *Haloferax mediterranei*. *AMB express*, 2(1), 34. <https://doi.org/10.1186/2191-0855-2-34>
- Bhattacharyya, A., Saha, J., Haldar, S., Bhowmic, A., Mukhopadhyay, U. K., & Mukherjee, J. (2014). Production of poly-3-(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) by *Haloferax mediterranei* using rice-based ethanol stillage with simultaneous recovery and re-use of medium salts. *Extremophiles*, 18(2), 463-470. <https://doi.org/10.1007/s00792-013-0622-9>
- Bajić, B. Ž., Vučurović, D. G., Dodić, S. N., Rončević, Z. Z., Grahovac, J. A., & Dodić, J. M. (2017). The biotechnological production of xanthan on vegetable oil industry wastewaters. Part I: Modelling and optimization. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 23(3), 329-339. <https://doi.org/10.2298/CICEQ160430048B>
- Ban, Z., Horev, B., Rutenberg, R., Danay, O., Bilbao, C., Mchugh, T., ... Poverenov, E. (2018). Food Hydrocolloids Efficient production of fungal chitosan utilizing an advanced freeze-thawing method; quality and activity studies. *Food Hydrocolloids*, 81, 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.03.010>
- Belitz, H. D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2009). *Food Chemistry*. (Springer, Ed.) (4th ed.). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-69934-7>

- Bilal, M., & Iqbal, H. M. N. (2019). Naturally-derived biopolymers: Potential platforms for enzyme immobilization. *International Journal of Biological Macromolecules*, *130*, 462–482. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.152>
- Banik, R. M., Santhiagu, A., & Upadhyay, S. N. (2007). Optimization of nutrients for gellan gum production by *Sphingomonas paucimobilis* ATCC-31461 in molasses-based medium using response surface methodology. *Bioresource Technology*, *98*(4), 792–797. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.03.012>
- Bugnicourt, E., Cinelli, P., Lazzeri, A., & Alvarez, V. A. (2014). Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.82>
- Bussa, M., Eisen, A., Zollfrank, C., & Röder, H. (2019). Life cycle assessment of microalgae products: State of the art and their potential for the production of polylactid acid. *Journal of Cleaner Production*, *213*, 1299–1312. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.048>
- Costa, S. S., Miranda, A. L., de Moraes, M. G., Costa, J. A. V., & Druzian, J. I. (2019). Microalgae as source of polyhydroxyalkanoates (PHAs) — A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, *131*, 536–547. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.099>
- Da Silva, A. D. S., dos Santos, F. P., & de Souza Abud, A. K. (2020). Xanthan gum production by semisolid and submerged processes using potato peel as substrate/ Produção de goma xantana por processos semissólidos e submersos usando casca de batata como substrato. *Brazilian Journal of Development*, *6*(5), 25202–25207. <https://doi.org/10.34117/bjdv6n5-102>
- De Oliveira, R. A., Rossell, C. E. V., Pereira, G. A., & Maciel Filho, R. (2020). Second-generation (2g) Lactic Acid Production and New Developments—a Mini-review. *Chemical Engineering Transactions*, *80*, 223–228. <https://doi.org/10.3303/CET2080038>
- De Oliveira, R. A., Komesu, A., Rossell, C. E. V., & Maciel Filho, R. (2018). Challenges and opportunities in lactic acid bioprocess design— From economic to production aspects. *Biochemical Engineering Journal*, *133*, 219–239. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.03.003>
- Dietrich, K., Dumont, M. J., Del Rio, L. F., & Orsat, V. (2019). Sustainable PHA production in integrated lignocellulose biorefineries. *New Biotechnology*, *49*, 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2018.11.004>
- Esmailnejad-Moghadam, B., Mokarram, R. R., Hejazi, M. A., Khiabani, M. S., & Keivaninahr, F. (2019). Low molecular weight dextran production by *Leuconostoc mesenteroides* strains: Optimization of a new culture medium and the rheological assessments. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, *18*, 100181. <https://doi.org/10.1016/j.bcdf.2019.100181>
- Fosmer, A., Gibbons, W. R., & Heisel, N. J. (2010). Reducing the cost of scleroglucan production by use of a condensed corn soluble medium. *Journal of Biotech Research*, *2*, 131.
- Freitas, F., Torres, C. A., & Reis, M. A. (2017). Engineering aspects of microbial exopolysaccharide production. *Bioresource technology*, *245*, 1674–1683. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.092>
- Funabashi, M., Ninomiya, F. & Kunioka, M. (2007) Biodegradation of Polycaprolactone Powders Proposed as Reference Test Materials for International Standard of Biodegradation Evaluation Method. *J Polymer Environment* **15**, 7–17. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0041-4>
- García, A., Castillo, T., Ramos, D., Ahumada-Manuel, C. L., Núñez, C., Galindo, E., ... & Peña, C. (2020). Molecular weight and viscosifying power of alginates produced by mutant strains of *Azotobacter vinelandii* under microaerophilic conditions. *Biotechnology Reports*, *26*, e00436. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00436>

- Gasca-González, R., Prado-Rubio, O. A., Gómez-Castro, F. I., Fontalvo-Alzate, J., Pérez-Cisneros, E. S., & Morales-Rodriguez, R. (2019). Techno-economic analysis of alternative reactive purification technologies in the lactic acid production process. In *Computer Aided Chemical Engineering* (Vol. 46, pp. 457-462). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818634-3.50077-1>
- Gasser, E., Ballmann, P., Dröge, S., Bohn, J., & König, H. (2014). Microbial production of biopolymers from the renewable resource wheat straw. *Journal of Applied Microbiology*, 117(4), 1035-1044. <https://doi.org/10.1111/jam.12581>
- Hilares, R. T., Orsi, C. A., Ahmed, M. A., Marcelino, P. F., Menegatti, C. R., da Silva, S. S., & dos Santos, J. C. (2017). Low-melanin containing pullulan production from sugarcane bagasse hydrolysate by *Aureobasidium pullulans* in fermentations assisted by light-emitting diode. *Bioresource Technology*, 230, 76-81. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.052>
- Jamshidian, H., Shojaosadati, S. A., Vilaplana, F., Mousavi, S. M., & Soudi, M. R. (2016). Characterization and optimization of schizophyllan production from date syrup. *International Journal of Biological Macromolecules*, 92, 484-493. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.07.059>
- Jem, K. J., van der Pol, J. F., & de Vos, S. (2010). Microbial lactic acid, its polymer poly (lactic acid), and their industrial applications. In *Plastics from bacteria* (pp. 323-346). Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-03287-5_13
- Jem, K. J., & Tan, B. (2020). The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid). *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3(2), 60-70. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.002>
- Kale, G., Kijchavengkul, T., Auras, R., Ribino, M., Selke, S.E., Singh, S. P.(2007). Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An overview, *Macromolecules Bioscience*. 7(3), 255-277. <https://doi.org/10.1002/mabi.200600168>.
- Kanimozhi, J., Sivasubramanian, V., Achary, A., Vasanthi, M., Vinson, S. P., & Sivashankar, R. (2018). Bioprocessing of Agrofood Industrial Wastes for the Production of Bacterial Exopolysaccharide. In *Bioprocess Engineering for a Green Environment* (pp. 67-98). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b22021-4>
- Koller, M., Maršálek, L., de Sousa Dias, M. M., & Braunegg, G. (2017). Producing microbial polyhydroxyalkanoate (PHA) biopolyesters in a sustainable manner. *New Biotechnology*, 37, 24-38. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2016.05.001>
- Kuo, Y.-C., Yuan, S.-F., Wang, C.-A., Huang, Y.-J., Guo, G.-L., and Hwang, W.-S., 2015, Production of Optically Pure L-Lactic Acid from Lignocellulosic Hydrolysate by Using A Newly Isolated and D-Lactate Dehydrogenase Gene-Deficient *Lactobacillus paracasei* Strain, *Bioresource Technology*, 198, 651-657. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.071>
- Leathers, T. D., Nunnally, M. S., & Price, N. P. (2006). Co-production of schizophyllan and arabinoxylan from corn fiber. *Biotechnology Letters*, 28(9), 623-626 <https://doi.org/10.1007/s10529-006-0028-1>
- Lee, J. H., Jeong-Hwa, K. I. M., Mi-Ryung, K. I. M., Sung-Mi, L. I. M., Soo-Wan, N. A. M., Jin-Woo, L. E. E., & Sung-Koo, K. I. M. (2002). Effect of dissolved oxygen concentration and pH on the mass production of high molecular weight pullulan by *Aureobasidium pullulans*. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 12(1), 1-7
- Lee, J. H., Lee, I. Y., Kim, M. K., & Park, Y. H. (1999). Optimal pH control of batch processes for production of curdlan by *Agrobacterium* species. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 23(2), 143-148. <https://doi.org/10.1038/sj.jim.2900714>

- Lopes, M. S. G., Gomez, J. G. C., Taciro, M. K., Mendonça, T. T., & Silva, L. F. (2014). Polyhydroxyalkanoate biosynthesis and simultaneous removal of organic inhibitors from sugarcane bagasse hydrolysate by *Burkholderia* sp. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 41(9), 1353-1363. <https://doi.org/10.1007/s10295-014-1485-5>
- Mahapatra, S., & Banerjee, D. (2013). Fungal exopolysaccharide: production, composition and applications. *Microbiology Insights*, 6, MBI-S10957. <https://doi.org/10.4137/MBIS10957>
- Maraveas, C. (2020). Production of sustainable and biodegradable polymers from agricultural waste. *Polymers*, 12(5). <https://doi.org/10.3390/POLYM12051127>
- Mazzoli, R., Bosco, F., Mizrahi, I., Bayer, E. A., and Pessione, E., 2014, Towards Lactic Acid Bacteria-Based Biorefineries, *Biotechnology Advances*, 32(7), 1216-1236. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2014.07.005>
- Méndez-Alva, J. A., Perez-Cisneros, E. S., Rodriguez-Gomez, D., Prado-Rubio, O. A., Ruiz-Camacho, B., & Morales-Rodriguez, R. (2018). Computer-aided process simulation, design and analysis: lactic acid production from lignocellulosic residues. In *Computer Aided Chemical Engineering* (Vol. 44, pp. 463-468). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64241-7.50072-0>
- Mohammadinejad, R., Kumar, A., Ranjbar-Mohammadi, M., Ashrafizadeh, M., Han, S. S., Khang, G., & Roveimiab, Z. (2020). Recent Advances in Natural Gum-Based Biomaterials for Tissue Engineering and Regenerative Medicine: A Review. *Polymers*, 12(1), 176. <https://doi.org/10.3390/polym12010176>
- Mohapatra, S., Mohanta, P. R., Sarkar, B., Daware, A., Kumar, C., & Samantaray, D. P. (2017). Production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) by *Bacillus* strain isolated from waste water and its biochemical characterization. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section B: Biological Sciences*, 87(2), 459-466. <https://doi.org/10.1007/s40011-015-0626-6>
- Mohsin, A., Sun, J., Khan, I. M., Hang, H., Tariq, M., Tian, X., ... & Mohsin, M. Z. (2019). Sustainable biosynthesis of curdlan from orange waste by using *Alcaligenes faecalis*: A systematically modeled approach. *Carbohydrate Polymers*, 205, 626-635. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.047>
- Orozco-Flores, A. A., Zúñiga-Sánchez, J. O., Iracheta-Cárdenas, M. M., Gomez-Flores, R., Romo-Sáenz, C. I., Rodríguez-Padilla, C., & Tamez-Guerra, P. (2020). Semi-pilot production of xanthan gum using nejayote as culture medium substrate. *BMC Microbiology, Applied Microbiology* 2020 <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-24096/v1>
- Ozidal, M.; Başaran Kurbanoglu, E. Use of Chicken Feather Peptone and Sugar Beet Molasses as Low Cost Substrates for Xanthan Production by *Xanthomonas campestris* MO-03. *Fermentation* 2019, 5, 9. <https://doi.org/10.3390/fermentation5010009>
- Pan, W., Perrotta, J. A., Stipanovic, A. J., Nomura, C. T., & Nakas, J. P. (2012). Production of polyhydroxyalkanoates by *Burkholderia cepacia* ATCC 17759 using a detoxified sugar maple hemicellulosic hydrolysate. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 39(3), 459-469. <https://doi.org/10.1007/s10295-011-1040-6>
- Parente, E., Piraino, P., Fidaleo, M., & Moresi, M. (2004). Overall volumetric oxygen transfer coefficient in an aerated bench-top stirred fermenter in aqueous dispersions of sodium alginate. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 40(2), 133-143. <https://doi.org/10.1042/BA20030213>
- Pereira, S. B., Sousa, A., Santos, M., Araújo, M., Serôdio, F., Granja, P., & Tamagnini, P. (2019). Strategies to obtain designer polymers based on cyanobacterial extracellular polymeric substances (EPS). *International Journal of Molecular Sciences*, 20(22), 1-18. <https://doi.org/10.3390/ijms20225693>
- Qualman, D. (2017) Global Plastics Production, 1917 to 2050 [Online]. <https://www.darrinqualman.com/global-plastics-production/>

- Ramsay, J. A., Hassan, M. C. A., & Ramsay, B. A. (1995). Hemicellulose as a potential substrate for production of poly (β -hydroxyalkanoates). *Canadian Journal of Microbiology*, 41(13), 262-266. <https://doi.org/10.1139/m95-195>
- Rodríguez, A. (2012). Biodegradabilidad de materiales bioplásticos, *Ciencia y Tecnología de Alimentos*. 22(3). [https://www.researgate.net/publication/328676031_biodegradabilidad de materiales bioplásticos](https://www.researgate.net/publication/328676031_biodegradabilidad_de_materiales_bioplásticos).
- Ruggery, A. (2018). ¿Son los bioplásticos y biopolímeros realmente biodegradables? *Grupo Wedbbrand Rastreador*. <https://www.swedbrand-group.com/blog/bioplastic-biopolymers-really-biodegradable>.
- Saeed, S., Hashmi, A. S., Ikram-ul-Haq, M., Awan, A. R., Anjum, A. A., & Firyal, S. (2016). Bioconversion of agricultural by-products to alginate by *Azotobacter vinelandii* and physico-chemical optimization for Hyper-production. *J. Anim. Plant Sci*, 26(5), 1516-1521.
- Saeed, S., Hashmi, A. S., Tayyab, M., Awan, A. R., Anjum, A. A., & Firyal, S. (2016a). Hyperproduction of alginate by mutated strain of *Azotobacter vinelandii* through submerged fermentation. *Pakistan Journal of Zoology*, 48(5).
- Saeed, S., Saeed, S., Masood, F., Firyal, S., & Tayyab, M. (2019). Potential of Carica papaya Waste for the Production of Alginic Acid by Fermentation Organic and Biochemistry. *J Chem. Soc. Pak*, 41(04), 679.
- Sahana, T. G., & Rekha, P. D. (2018). Biopolymers: Applications in wound healing and skin tissue engineering. *Molecular Biology Reports*, 45(6), 2857–2867. <https://doi.org/10.1007/s11033-018-4296-3>
- Salamanca-Cardona, L., Scheel, R. A., Lundgren, B. R., Stipanovic, A. J., Matsumoto, K. I., Taguchi, S., & Nomura, C. T. (2014). Deletion of the pflA gene in *Escherichia coli* LS5218 and its effects on the production of polyhydroxyalkanoates using beechwood xylan as a feedstock. *Bioengineered*, 5(5), 284-287. <https://doi.org/10.4161/bioe.29595>
- Salehi, F. (2019). Improvement of gluten-free bread and cake properties using natural hydrocolloids: A review. *Food Science and Nutrition*, 7(11), 3391–3402. <https://doi.org/10.1002/fsn3.1245>
- Saratale, R. G., Saratale, G. D., Cho, S. K., Kim, D. S., Ghodake, G. S., Kadam, A., ... & Shin, H. S. (2019). Pretreatment of kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) biomass feedstock for polyhydroxybutyrate (PHB) production and characterization. *Bioresource Technology*, 282, 75-80. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.083>
- Seviour, R. J., McNeil, B., Fazenda, M. L., & Harvey, L. M. (2011). Operating bioreactors for microbial exopolysaccharide production. *Critical Reviews in Biotechnology*, 31(2), 170-185. <https://doi.org/10.3109/07388551.2010.505909>
- Sharma, N., Prasad, G. S., & Choudhury, A. R. (2013). Utilization of corn steep liquor for biosynthesis of pullulan, an important exopolysaccharide. *Carbohydrate Polymers*, 93(1), 95-101. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.06.059>
- Sheoran, S. K., Dubey, K. K., Tiwari, D. P., & Singh, B. P. (2012). Directive production of pullulan by altering cheap source of carbons and nitrogen at 5 l bioreactor level. *International Scholarly Research Notices*, 2012. <https://doi.org/10.5402/2012/867198>
- Shinkawa, S., Okano, K., Yoshida, S., Tanaka, T., Ogino, C., Fukuda, H., and Kondo, A., 2011, Improved Homo L-Lactic Acid Fermentation from Xylose by Abolishment of the Phosphoketolase Pathway and Enhancement of the Pentose Phosphate Pathway in Genetically Modified Xylose-Assimilating *Lactococcus lactis*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 91(6), 1537-1544. <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3342-z>

- Shu, C. H., & Hsu, H. J. (2011). Production of schizophyllan glucan by *Schizophyllum commune* ATCC 38548 from detoxified hydrolysate of rice hull. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(3), 387-393. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.08.009>
- Sudesh, K., Abbe, H., Doi, Y. (2000). Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. *Progress in Polymer Science*. 25(10), 1503-1555. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00035-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00035-6)
- Silva, L. F., Taciro, M. K., Raicher, G., Piccoli, R. A. M., Mendonca, T. T., Lopes, M. S. G., & Gomez, J. G. C. (2014). Perspectives on the production of polyhydroxyalkanoates in biorefineries associated with the production of sugar and ethanol. *International Journal of Biological Macromolecules*, 71, 2-7. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.06.065>
- Sindhu, R., Silviya, N., Binod, P., & Pandey, A. (2013). Pentose-rich hydrolysate from acid pretreated rice straw as a carbon source for the production of poly-3-hydroxybutyrate. *Biochemical Engineering Journal*, 78, 67-72. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2012.12.015>
- Singh, R. S., & Kaur, N. (2019). Understanding response surface optimization of medium composition for pullulan production from de-oiled rice bran by *Aureobasidium pullulans*. *Food Science and Biotechnology*, 28(5), 1507-1520. <https://doi.org/10.1007/s10068-019-00585-w>
- Singh, A. K., Srivastava, J. K., Chandel, A. K., Sharma, L., Mallick, N., & Singh, S. P. (2019). Biomedical applications of microbially engineered polyhydroxyalkanoates: an insight into recent advances, bottlenecks, and solutions. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 103(5), 2007–2032. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-09604-y>
- Sukan, A., Roy, I., & Keshavarz, T. (2014). Agro-industrial waste materials as substrates for the production of poly (3-hydroxybutyric acid). *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 5(4), 229-240. <https://doi.org/10.4236/jbnt.2014.54027>
- Survase, S. A., Saudagar, P. S., & Singhal, R. S. (2007). Use of complex media for the production of scleroglucan by *Sclerotium rolfsii* MTCC 2156. *Bioresource Technology*, 98(7), 1509-1512. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.022>
- Tan, G. Y. A., Chen, C. L., Li, L., Ge, L., Wang, L., Razaad, I. M. N., ... & Wang, J. Y. (2014). Start a research on biopolymer polyhydroxyalkanoate (PHA): a review. *Polymers*, 6(3), 706-754. <https://doi.org/10.3390/polym6030706>
- Taskin, M., Erdal, S., & Canli, O. (2010). Utilization of waste loquat (*Eriobotrya japonica* Lindley) kernels as substrate for scleroglucan production by locally isolated *Sclerotium rolfsii*. *Food Science and Biotechnology*, 19(4), 1069-1075. <https://doi.org/10.1007/s10068-010-0150-7>
- Valdez, A. L., Babot, J. D., Schmid, J., Delgado, O. D., & Fariña, J. I. (2019). Scleroglucan Production by *Sclerotium rolfsii* ATCC 201126 from Amylaceous and Sugarcane Molasses-Based Media: Promising Insights for Sustainable and Ecofriendly Scaling-Up. *Journal of Polymers and the Environment*, 27(12), 2804-2818. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01546-4>
- Velde, K. Van De, & Kiekens, P. (2002). Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer Testing*, 21, 433–442.
- Vijayendra, S. V., Shamala, T. R. (2014). Film forming microbial biopolymers for commercial applications .Review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 34(4), 338-357. <https://doi.org/10.3109/07388551.2013.798254>
- Vroman, I., Tighzert, L. (2009). Review biodegradable polymers. *Materials*. 2, 307-344. DOI:10.3390/ma2020307

- Wang, Y., & McNeil, B. (1996). Scleroglucan. *Critical Reviews in Biotechnology*, 16(3), 185-215. <https://doi.org/10.3109/07388559609147421>
- Wang, M., & Bi, J. (2008). Modification of characteristics of kefiran by changing the carbon source of *Lactobacillus kefiranofaciens*. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88, 763–769.
- Willis, K. J. (ed. . (2018). *State of the World's Fungi 2018*. Royal Botanic Gardens. Kew.
- Wu, S., Lu, M., Fang, Y. et al. Production of Curdlan Grown on Cassava Starch Waste Hydrolysates. *J Polym Environ* 26, 33-38 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0912-2>
- Yoshida, S., Okano, K., Tanaka, T., Ogino, C., and Kondo, A., 2011, Homo-D-Lactic Acid Production from Mixed Sugars Using Xylose-Assimilating Operon-Integrated *Lactobacillus plantarum*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 92(1), 67-76. <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3356-6>
- Yu, J., & Stahl, H. (2008). Microbial utilization and biopolyester synthesis of bagasse hydrolysates. *Bioresource Technology*, 99(17), 8042-8048. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.071>
- Zhan, X. B., Lin, C. C., & Zhang, H. T. (2012). Recent advances in curdlan biosynthesis, biotechnological production, and applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 93(2), 525-531. <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3740-2>
- Zhang, Y., Kong, H., Fang, Y., Nishinari, K., & Phillips, G. O. (2013). Schizophyllan: A review on its structure, properties, bioactivities and recent developments. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, 1(1), 53–71. <https://doi.org/10.1016/j.bcdf.2013.01.002>
- Zhu, B. J., Zayed, M. Z., Zhu, H. X., Zhao, J., & Li, S. P. (2019). Functional polysaccharides of carob fruit: A review. *Chinese Medicine (United Kingdom)*, 14(1), 1–10. <https://doi.org/10.1186/s13020-019-0261-x>