

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería en Materiales

# **Desarrollo de mezclas de poliésteres derivados de recursos renovables como estrategia para obtener un nuevo material completamente biodegradable apto para envases**

**Ing. Magdalena Luz Iglesias Montes**

Tesis presentada para optar por el grado académico de

**Doctor en Ciencia de Materiales**

Lugar de trabajo: INTEMA  
Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales

Directora: Dra. Viviana P. Cyras  
Co-directora: Dra. Liliana B. Manfredi

*Mar del Plata. Abril de 2020*



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-  
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería en Materiales

# **Desarrollo de mezclas de poliésteres derivados de recursos renovables como estrategia para obtener un nuevo material completamente biodegradable apto para envases**

**Ing. Magdalena Luz Iglesias Montes**

Tesis presentada para optar por el grado académico de

**Doctor en Ciencia de Materiales**

Lugar de trabajo: INTEMA  
Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales

Directora: Dra. Viviana P. Cyras  
Co-directora: Dra. Liliana B. Manfredi

*Mar del Plata. Abril de 2020*



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer muy especialmente a mis Directoras de Tesis, las doctoras Viviana Cyras y Liliana Manfredi, por haberme guiado y acompañado a lo largo de estos años, por su dedicación y apoyo tanto académico como personal, por su motivación y cada palabra de afecto. Agradezco al doctor David D'Amico, quien me acompañó especialmente en mis primeros años de doctorado, por el trabajo realizado a la par, por su paciencia, colaboración y enseñanza.

A mi comisión asesora, las doctoras Norma Marcovich, Analía Tomba y Claudia Vallo, por el seguimiento de este trabajo. Al CONICET y a la UNMDP por el financiamiento de este trabajo. A los profesionales y técnicos del INTEMA, por su asistencia y soporte técnico. A la doctora Laura Fasce por su ayuda y experiencia en los ensayos de caracterización mecánica.

A la profesora Debora Puglia de la Università degli Studi di Perugia y la profesora Nadia Lotti de la Università di Bologna, así como al resto de los miembros de ambos grupos de investigación por toda la ayuda y aporte a este trabajo, y por la posibilidad que me brindaron de realizar estancias con ellos. Especialmente a Francesca, Michelina y Silvia por su dedicación y colaboración en el laboratorio.

A mis compañeros y amigos del INTEMA, por el tiempo compartido en estos cinco años tanto dentro como fuera de la facultad, y por estar dispuestos a ayudarme siempre. A mis amigas de toda la vida por estar incondicionalmente. A mi compañero por su ayuda, paciencia y palabras de ánimo.

A mis padres y hermanos, por ser el pilar fundamental de mi vida, apoyarme siempre y formarme como persona. A mi familia.



## RESUMEN

El principal objetivo del presente trabajo de Tesis fue la obtención y caracterización metódica de materiales y nanocompuestos basados en poli (ácido láctico) (PLA) y poli (3-hidroxi-butirato) (PHB), con la adición de tributirina (TB) como plastificante y nanopartículas de quitina (NPQ) como refuerzo. Los materiales desarrollados dieron lugar a películas 100% biodegradables y derivadas de recursos renovables, con potencial aplicación como envases y/o embalaje. Todos los materiales se obtuvieron por técnicas de mezclado en fundido y posterior moldeo por compresión.

En primer lugar, se evaluó la plastificación de PLA y PHB con el tributirina, incorporado en tres concentraciones diferentes (10, 15, 20% p/p). Se estudiaron las propiedades estructurales, térmicas y mecánicas de los materiales obtenidos. El plastificante resultó miscible y efectivo hasta al menos un contenido del 20% en peso, provocando la disminución de las temperaturas de transición vítrea y rigidez de los materiales. Se obtuvieron películas homogéneas y traslúcidas basadas en PLA o PHB con reducida ductilidad.

En segundo lugar, se desarrollaron mezclas de los dos polímeros, PLA y PHB, plastificadas con un 20% en peso de TB. Se estudió el efecto de la variación de la relación másica PLA/PHB en las propiedades finales de los materiales, mediante caracterizaciones de tipo estructural, morfológico, térmico, mecánico y de barrera al vapor de agua. La proporción mezcla de polímeros / plastificante se mantuvo en 80/20% en peso en las diferentes mezclas de relaciones másicas PLA/PHB: 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70. A pesar de que los polímeros resultaron ser prácticamente inmiscibles entre sí generando materiales bifásicos, se lograron obtener películas delgadas y homogéneas, con propiedades modificadas respecto de los materiales basados en los homopolímeros. Las

mezclas plastificadas presentaron mayor ductilidad debido a la reducción en las temperaturas de transición vítrea y a los procesos de deformación plástica ocasionados por el despegue entre las fases continua y dispersa. El aumento de la movilidad de las cadenas poliméricas promovido por la plastificación, generó un aumento en la permeabilidad al vapor de agua. De todas las formulaciones estudiadas, aquellas con mayor contenido de PLA fueron las que presentaron las propiedades más prometedoras para la preparación de películas flexibles.

Seguidamente, se estudió el efecto de la variación del contenido de plastificante TB (10, 15, 20% p/p) en los materiales de mezclas PLA/PHB con mayor contenido de PLA. La adición de un 15% en peso de TB redujo la permeabilidad al vapor de agua respecto de los materiales evaluados en la etapa previa, conservando la ductilidad de las películas. Además, los materiales PLA/PHB-15TB fueron evaluados mecánicamente en condiciones severas de carga. Presentaron un comportamiento dúctil frente a ensayos uniaxiales de fractura mecánica con presencia de entalla aguda y un comportamiento semi-dúctil frente a experimentos de impacto biaxial con caída libre de dardo instrumentado.

En cuarto lugar, se propuso la obtención de nanocompuestos incorporando nanopartículas de quitina para intentar contrarrestar el detrimento en las propiedades de barrera de los materiales por el agregado del plastificante. Las formulaciones de base que dieron lugar a los nanocompuestos fueron las mezclas PLA/PHB-15TB con alto contenido de PLA. Las nanopartículas fueron sintetizadas por medio de hidrólisis ácida a partir de quitina purificada. Las películas obtenidas con un contenido de 2% en peso de nanocarga no presentaron cambios significativos en las propiedades térmicas y de barrera. Se identificaron aglomeraciones de nanopartículas evidenciando una pobre dispersión de las mismas dentro de la matriz polimérica, posiblemente debido a diferencias de

hidrofobicidad. Esto provocó que los nanocompuestos presenten un comportamiento mecánico semi-frágil.

Finalmente, se evaluó el potencial uso de las mezclas y nanocompuestos a base de PLA/PHB-15TB y nanoquitina, para su aplicación como envases, realizando diferentes ensayos específicos. Se estudiaron los parámetros de color y propiedades de barrera a la luz, propiedades de barrera a gases y vapor de agua, hidrofobicidad, migración global en simulantes alimentarios, conservación cualitativa de distintos tipos de alimentos y biodegradación en compostaje. Se analizó el efecto del agregado de plastificante y de nanopartículas en cada uno de los ensayos. Se estimó que todas las películas se desintegrarían en un porcentaje superior al 90% de su masa inicial en menos de 90 días de tratamiento biológico en compostaje, indicando que son materiales 100% biodegradables y compostables. La adición de plastificante y NPQ aceleró el proceso de degradación.

En conclusión, fue posible obtener materiales totalmente biodegradables con mejor desempeño para su uso en envases y/o embalaje flexibles que los materiales que los conforman, aprovechando las buenas propiedades de cada uno de los componentes. Además, resultaron ser materiales compostables y amigables con el medioambiente, al estar constituidos por compuestos derivados de fuentes renovables. Esto los convierte en alternativas sostenibles a los polímeros convencionales de alto impacto medioambiental utilizados habitualmente en la fabricación de envases.

## ABSTRACT

The main goal of this Thesis was the development and characterization of blends and nanocomposites based on poly (lactic acid) (PLA) and poly (3-hydroxybutyrate) (PHB), which were plasticized and reinforced with chitin nanoparticles. Fully bio-based and biodegradable films were obtained by melt mixing and compression molding, with potential application in packaging.

Firstly, plasticization of PLA and PHB with tributyrin (TB) at three different concentrations (10, 15 and 20 wt%) was evaluated. Structural, thermal and mechanical properties of these materials were studied. The miscibility between the plasticizer and each polymer was confirmed. Glass transition temperatures and material's stiffness decreased with TB content. Homogeneous films based on PLA or PHB with low ductility were obtained.

Secondly, PLA/PHB blends plasticized with 20 wt% of TB were developed. Crystal structure, percent crystallinity, miscibility, thermal and mechanical properties and water permeation of fully biodegradable PLA/PHB blends were investigated. The proportion polymer blend/plasticizer was remained at 80/20wt% in the different blends of PLA/PHB ratios: 70/30, 60/40, 50/50, 40/60 and 30/70. PLA and PHB were found to be practically immiscible in all studied materials. Macroscopically homogeneous biphasic films were obtained. Tensile tests showed an increase in the elongation at break with the PLA content. This may have occurred due to the reduction in glass transition temperatures and the matrix plastic deformation caused by interfacial debonding between PLA and PHB phases. Water vapor permeation values for plasticized blends were slightly higher than that of pure polymers because of the increment in polymer chain mobility induced by the plasticizer. The plasticized polymer blends, and in particular PLA-rich

formulations, showed valuable properties to extend the applications of PLA and PHB as flexible films for package material.

Then, the effect of the plasticizer content on PLA/PHB blends was studied by varying the amount of plasticizer (10, 15 and 20 wt%). PLA-rich formulations were chosen for the investigation. PLA/PHB-TB formulations plasticized with 15 wt% of TB, presented the best combination of properties suitable for the intended use in films manufacturing, showing toughness and ductility and good water barrier properties. Furthermore, these materials were characterized by fracture experiments under quasi-static and biaxial impact loading and they exhibited higher ductility level than PLA under both severe fracture conditions.

In order to counteract the detriment of barrier properties of PLA/PHB-15TB materials caused by the addition of plasticizer, nanocomposites were developed incorporating 2 wt% of chitin nanoparticles, obtained by acid hydrolysis. The addition of nanoparticles did not significantly affect the thermal and barrier properties of nanocomposites. The fracture surfaces of nanocomposites showed some chitin nanoparticles agglomerations, possibly due to differences in hydrophobicity between polymer matrix and nanochitin. Accordingly, nanocomposites presented a semi-fragile mechanical behavior.

Finally, the potential use of blends and nanocomposites based on PLA/PHB-15TB and chitin nanoparticles for applications in the packaging field was evaluated. Color parameters and UV-light protection, barrier properties, wettability, global migration in food simulants, qualitative preservation of different types of food and biodegradation in composting were studied. All studied formulations were considered to be fully disintegrable and biodegradable within 90 days of analysis under composting conditions,

according to the IRAM standard. The addition of plasticizer and chitin nanoparticles accelerated the degradation process.

Concluding, it was possible to obtain fully biodegradable materials with better performance for packaging than the initial materials, taking advantage of the good properties of each component. In addition, compostable and environmentally-friendly composites were produced, deriving from renewable sources.

# *Índice*



# CONTENIDO

## **CAPÍTULO 1. Introducción**

---

1.1 MATERIALES POLIMÉRICOS	4
1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS	5
1.3 POLÍMEROS BIODEGRADABLES	6
1.4 CAPACIDAD DE PRODUCCIÓN MUNDIAL DE POLÍMEROS BIO-BASADOS	9
1.5 POLÍMEROS BIODEGRADABLES EN APLICACIONES COMO ENVASES ALIMENTARIOS	13
1.6 POLI (ÁCIDO LÁCTICO) (PLA)	15
1.6.1 Producción de PLA	17
1.6.2 Propiedades generales del PLA	19
1.6.3 Procesado del PLA	21
1.6.4 Mecanismo de biodegradación del PLA	22
1.6.5 Aplicaciones del PLA en el envasado	23
1.7 POLI (3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB)	24
1.7.1 Producción del PHB	26
1.7.2 Propiedades generales del PHB	29
1.7.3 Procesado del PHB	31
1.7.4 Mecanismo de biodegradación del PHB	31
1.7.5 Aplicaciones del PHB en el envasado	32
1.8 MEZCLAS DE PLA-PHB	33
1.9 PLASTIFICANTES	37
1.10 NANOCOMPUESTOS	41
1.11 QUITINA Y NANOQUITINA	43
1.12 OBJETO DE ESTUDIO	46
1.12.1 Objetivo general	46
1.12.2 Objetivos específicos	46
1.13 REFERENCIAS	47

## **CAPITULO 2. Materiales y Técnicas Experimentales**

---

2.1 MATERIALES	60
2.1.1 Materiales de partida	60
2.2 OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES	61
2.2.1 Nanopartículas de quitina (NPQ)	61
2.2.2 Películas a base de mezclas PLA/PHB-TB	62
2.2.3 Películas nanocompuestas a base de mezclas PLA/PHB-TB-NPQ	64
2.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES	66
2.3.1 Técnicas de caracterización estructural y morfológica	66

2.3.2 Técnicas de caracterización térmica	70
2.3.3 Técnicas de caracterización mecánica	73
2.3.4 Técnicas de caracterización específicas para aplicaciones en envases	83
2.3.5 Ensayos de biodegradación en compostaje	92
2.4 REFERENCIAS	95

### **CAPÍTULO 3. Evaluación de la compatibilidad del plastificante con Poli (ácido láctico) y**

#### **Poli (3-hidroxibutirato)**

3.1 POLI (ÁCIDO LÁCTICO) Y POLI (3-HIDROXIBUTIRATO)	102
3.1.1 Caracterización estructural	102
3.1.2 Caracterización térmica	106
3.2 PLASTIFICANTE: ESTUDIO DE COMPATIBILIDAD	109
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS PLA O PHB PLASTIFICADOS	111
3.2.1 Caracterización estructural	111
3.2.2 Caracterización térmica	113
3.2.2 Caracterización mecánica	118
3.3 CONCLUSIÓN PARCIAL	120
3.4 REFERENCIAS	120

### **CAPÍTULO 4. Estudio de mezclas de Poli (ácido láctico) / Poli (3-hidroxibutirato)**

<b>SECCIÓN I. Estudio del efecto de la variación de la relación másica PLA/PHB en las propiedades finales de las películas</b>	<b>129</b>
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS	130
4.1.1 Caracterización estructural y morfológica	130
4.1.2 Caracterización térmica	135
4.1.3 Caracterización mecánica: ensayos en tracción uniaxial	139
4.1.4 Propiedades de barrera: permeabilidad al vapor de agua	143
4.1.5 Conclusiones parciales	145
<b>SECCIÓN II. Estudio del efecto de la variación del porcentaje másico de plastificante en las propiedades finales de las películas</b>	<b>147</b>
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS	147
4.2.1 Caracterización térmica	147
4.2.2 Caracterización mecánica: ensayos en tracción uniaxial	152
4.2.3 Propiedades de barrera: permeabilidad al vapor de agua	155
4.2.4 Conclusiones parciales	156

<b>SECCIÓN III. Estudio del comportamiento mecánico bajo un estado severo de sollicitación de las películas plastificadas</b>	<b>159</b>
4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS	161
4.3.1 Comportamiento a fractura en condiciones cuasi-estáticas	161
4.3.2 Determinación de la tenacidad a la fractura en condiciones cuasi-estáticas	166
4.3.3 Comportamiento a fractura en condiciones de impacto biaxial	170
4.3.4 Conclusiones parciales	173
<b>SECCIÓN IV. Comparación de las propiedades de las mezclas PLA/PHB-TB con materiales de embalaje usados habitualmente</b>	<b>175</b>
4.4 ANÁLISIS DE PROPIEDADES	175
4.4.1 Resumen de las propiedades de las mezclas obtenidas	175
4.4.2 Comparación del desempeño de las mezclas con “commodities”	178
4.4.3 Conclusiones parciales	181
<b>Referencias</b>	<b>183</b>

## **CAPÍTULO 5. Películas nanocompuestas a base de mezclas PLA/PHB plastificadas y nanoquitina**

---

5.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE QUITINA (NPQ)	190
5.1.1 Caracterización estructural y morfológica	190
5.1.2 Caracterización térmica	192
5.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE NANOCOMPUESTOS	193
5.2.1 Caracterización estructural y morfológica	195
5.2.2 Caracterización térmica	198
5.2.3 Caracterización mecánica: ensayos en tracción uniaxial	201
5.2.4 Propiedades de barrera: permeabilidad al vapor de agua	202
5.3 CONCLUSIONES PARCIALES	203
5.4 REFERENCIAS	204

## **CAPÍTULO 6. Análisis de la factibilidad del uso de los materiales obtenidos para su posible aplicación en envases biodegradables**

---

6.1 REQUERIMIENTOS GENERALES DE LOS ENVASES ALIMENTARIOS	210
6.2 PARÁMETROS DE COLOR Y PROPIEDADES DE BARRERA A LA LUZ	213
6.3 PROPIEDADES DE BARRERA	217
6.4 ÁNGULO DE CONTACTO	220
6.5 MIGRACIÓN GLOBAL	221
6.6 ANÁLISIS CUALITATIVO DE LA CONSERVACIÓN ALIMENTOS	225
6.7 DESINTEGRACIÓN EN COMPOSTAJE	228

6.7.1 Evaluación macroscópica	230
6.7.2 Pérdida de masa	233
6.7.3 Análisis morfológico	237
6.7.4 Análisis térmico y estructural. Comparación con Muestras Control.	240
6.8 CONCLUSIONES PARCIALES	250
6.9 REFERENCIAS	252

## **CAPÍTULO 7. Conclusiones generales**

---

7.1 CONCLUSIONES FINALES DEL TRABAJO DE TESIS	258
7.2 TRABAJO A FUTURO	262

## **Producción científica**

---

PUBLICACIONES EN REVISTAS INTERNACIONALES	266
PRESENTACIONES EN CONGRESOS	267

## GLOSARIO DE TÉRMINOS Y ACRÓNIMOS

Abreviatura	Definición
$\overline{M_w/M_n}$	Índice de polidispersidad
$\overline{M_n}$	Peso molecular promedio en número
$\overline{M_w}$	Peso molecular promedio en peso
$\Sigma F$	Suma de las constantes de atracción molar de cada átomo o grupo de átomos
$a$	Longitud de entalla
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATBC	Acetiltributilcitrato
ATR	Reflexión total atenuada ( <i>Attenuated Total Reflection</i> )
$B$	Espesor de probeta
CAC	Código Alimentario Argentino
CNC	Nanocristales de celulosa
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CoA	Coenzima A
$D$	Nivel de ductilidad
DENT	Doble entalla aguda ( <i>Double-Edge Notched-Tension</i> )
DRX	Difracción de Rayos X
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
DTG	Derivada de la curva termogravimétrica
$\delta$	Parámetro de solubilidad
$E$	Módulo elástico o de Young
EFW	Trabajo Esencial de Fractura ( <i>Essential Work of Fracture</i> )
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de misión de campo ( <i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i> )
FTIR	Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier ( <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
$G_c$	Tasa de liberación de energía
GRAS	<i>Generally recognized as safe</i>
GT	Gordon-Taylor
GTR	Velocidad de transmisión de gases ( <i>Gas Transmission Rate</i> )
HDPE	Polietileno de alta densidad
HR	Humedad relativa
IRAM	Instituto de Racionalización Argentino de Materiales

$K_c$	Factor de intensidad de tensiones
$K_c^E$	Factor de intensidad de tensiones equivalente
$k_{GT}$	Parámetro de Gordon-Taylor
$K_{Iq}$	Factor crítico de intensidad de tensiones
$L$	Longitud de ligamento
LDPE	Polietileno de baja densidad
$M$	Peso molecular
MF	Mecánica de Fractura
MFEL	Mecánica de Fractura Elástica Lineal
MFENL	Mecánica de Fractura Elástica No Lineal
MFPF	Mecánica de Fractura de Post-Fluencia
MG	Migración Global
NPQ	Nanopartículas de quitina
$O_2$	Oxígeno
$P$	Carga
PA	Poliámidas
PBAT	Poli (butilenadipato-co-tereftalato)
PBS	Poli (butileno succinato)
PCL	Poli ( $\epsilon$ -caprolactona)
PDLA	Poli (D-ácido láctico)
PDLLA	Poli (D,L-ácido láctico)
PE	Polietileno
PEG	Poli (etilenglicol)
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PHA	Poli (hidroxialcanoato)
PHB	Poli (3-hidroxibutirato)
PHBV	Poli (hidroxibutirato-co-valerato)
PLA	Poli (ácido láctico)
PLLA	Poli (L-ácido láctico)
PMMA	Poli (metil metacrilato)
PP	Polipropileno
$P_q$	Carga máxima
PS	Poliestireno
PTT	Poli (trimetilen-tereftalato)
PU	Poliuretanos
PVC	Poli (cloruro de vinilo)

PVOH	Poli (alcohol vinílico)
R	Constante de los gases universales
ROP	Polimerización de apertura de anillo ( <i>ring-opening polymerization</i> )
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaño ( <i>Size Exclusion Chromatography</i> )
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
t	Tiempo
T <sub>5%</sub>	Temperatura inicial de degradación
TB	Tributirin
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalización
T <sub>g</sub>	Temperatura de transición vítrea
TG	Curva de cambio de masa frente a temperatura
TGA	Análisis termogravimétrico ( <i>Thermal Gravimetric Analysis</i> )
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusión
T <sub>max</sub>	Temperatura de máxima velocidad de degradación
U	Energía
UNE	Una Norma Española
UV	Ultravioleta
V	Volumen molar
V <sub>r</sub>	Volumen molar de una unidad repetitiva de polímero
w	Fracción másica
W	Ancho de probeta
W <sub>e</sub>	Trabajo Esencial de Fractura
w <sub>e</sub>	Trabajo Esencial Específico de Fractura
W <sub>f</sub>	Trabajo Total de Fractura
W <sub>p</sub>	Trabajo No-Esencial de Fractura
w <sub>p</sub>	Trabajo No-Esencial Específico de Fractura
WVP	Permeabilidad al vapor de agua ( <i>Water Vapour Permeability</i> )
WVTR	Velocidad de transmisión de vapor de agua ( <i>Water Vapour Transmission Rate</i> )
X <sub>c</sub>	Grado de cristalinidad
β	Factor de forma
ΔE	Energía de vaporización
ΔH <sub>c</sub>	Entalpía de cristalización
ΔH <sub>m</sub>	Entalpía de fusión
ΔH <sub>r</sub>	Entalpía de reacción
ΔP	Diferencia de presión parcial

$\varepsilon$	Deformación nominal
$\varepsilon_b$	Deformación en el punto de rotura en tracción
$\rho$	Densidad
$\sigma$	Tensión nominal
$\sigma_b$	Tensión en el punto de rotura en tracción
$\sigma_{max}$	Resistencia a la tracción o tensión máxima
$\sigma_y$	Tensión de fluencia
$\chi_{12}$	Parámetro de interacción de Flory-Huggins

# *Capítulo 1*

Introducción



## **CAPÍTULO 1. Introducción**

*En este capítulo introductorio, se presenta el marco teórico, una revisión crítica de artículos publicados en revistas y libros científicos, y, finalmente, los objetivos del presente trabajo de Tesis.*

## 1.1 Materiales poliméricos

Los materiales poliméricos sintéticos son una parte esencial de la vida moderna y hoy en día resulta inimaginable un mundo sin ellos; sin embargo, su uso a gran escala solo data de ~ 1950. Los productos plásticos son ampliamente utilizados por una gran cantidad de industrias (agraria, farmacéutica, alimenticia, automotriz, eléctrica y electrónica, textil, de la construcción, muebles, entre otras), lo que ha generado un rápido crecimiento en la producción a bajo costo de, principalmente, termoplásticos de uso habitual (denominados “*commodities*”). La industria de los envases y embalajes es una de las que tiene mayor demanda de polímeros provenientes del sector petroquímico (Emblem, 2012), cuyo crecimiento fue acelerado por un cambio global de envases reutilizables a envases de un solo uso (Geyer et al., 2017).

Estos materiales encontraron rápidamente amplia aceptación en embalajes, debido a su disponibilidad a gran escala, relativo bajo costo de producción, ligereza, gran versatilidad y buenas propiedades de barrera. No obstante aún se enfrentan dos problemas principales en la industria: el uso de productos químicos no renovables a base de petróleo para la fabricación de los polímeros y la disposición final de los materiales de desecho debido a su no biodegradabilidad, lo cual contribuye a la polución ambiental y conlleva graves problemas ecológicos (Amass et al., 1998). Las tres principales estrategias disponibles para la gestión de los residuos plásticos son: la incineración, el reciclado y los vertederos; pero la incineración puede generar contaminación tóxica del aire (si no se controla adecuadamente), el reciclado tiene un impacto negativo en la calidad de los materiales, tales como un aumento de la fragilidad, además de que no todos los plásticos pueden ser reciclados, y los vertederos son limitados (Huang, 1995). Por lo tanto, es importante encontrar polímeros de base biológica y biodegradable para sustituir a los

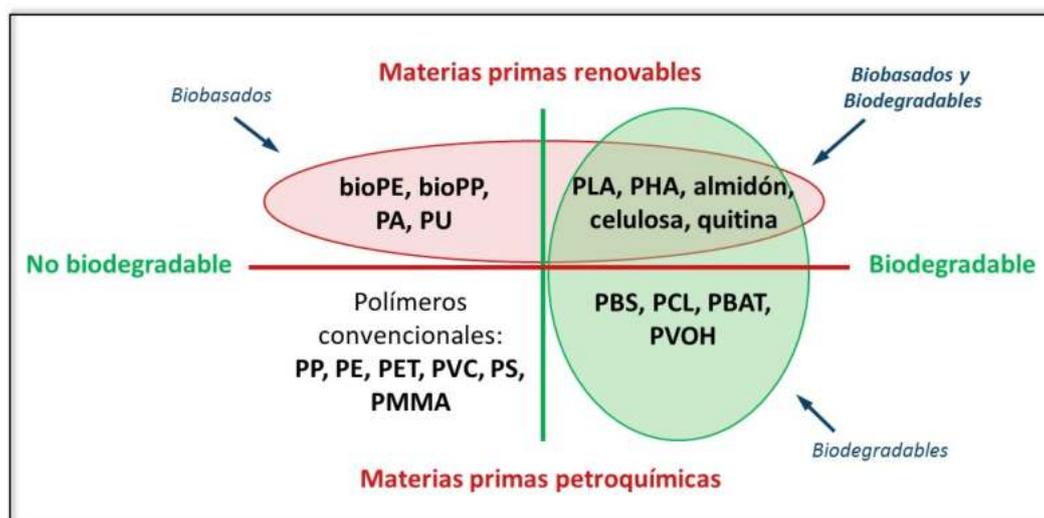
polímeros convencionales, especialmente en envases de corto uso y aplicaciones descartables.

Aunque actualmente es prácticamente imposible el reemplazo total de los plásticos sintéticos por materiales biodegradables, su sustitución parcial en aplicaciones específicas como el envasado de alimentos, permitiría preservar los recursos petroleros. La investigación actual en el área abarca desde los biopolímeros modificados hasta las mezclas. Sin embargo, estos enfoques todavía requieren mayor investigación y desarrollo antes de que sean competitivos frente a los polímeros sintéticos utilizados comúnmente (Siracusa et al., 2008).

## **1.2 Clasificación de los polímeros**

Los polímeros termoplásticos se pueden clasificar según su origen y biodegradabilidad, tal como se muestra en la Figura 1.1.

Los polímeros convencionales más empleados en la actualidad, como polietileno (PE), polipropileno (PP), poli (cloruro de vinilo) (PVC), poliestireno (PS) y poli (tereftalato de etileno) (PET), se obtienen de fuentes no renovables y no son biodegradables. Sin embargo, en los últimos años se han desarrollado tecnologías que permiten su producción a gran escala a partir de fuentes renovables como el bioetanol, dando lugar a los llamados bioPP o bioPE. En este grupo de polímeros de origen renovable pero no biodegradables, se encuentran también las poliamidas (PA) y poliuretanos (PU), que tienen gran aplicación en sectores como el textil o la construcción donde se requiere una larga vida útil, por lo que la biodegradabilidad no es una propiedad deseada.



**Figura 1.1** Clasificación de los polímeros según su origen y biodegradabilidad.

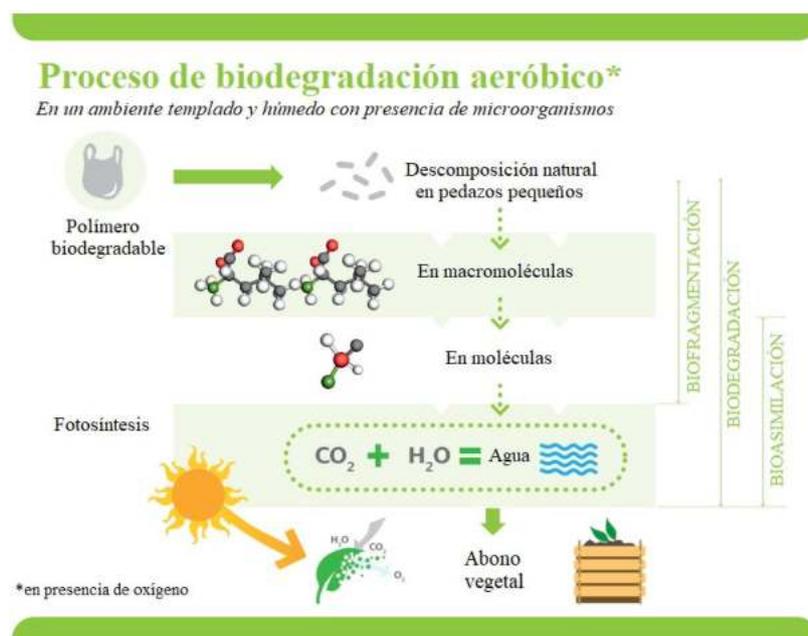
Por otro lado, se destacan aquellos polímeros obtenidos de fuentes renovables y con características biodegradables. Algunos de ellos se producen hoy en día a escala industrial, como el poli (ácido láctico) (PLA), los poli (hidroxialcanoatos) (PHAs) o los polímeros basados en almidón. Otros polímeros se encuentran en fase de investigación y desarrollo para su obtención a partir de monómeros de base biológica como el ácido succínico, butanodiol, propanodiol o derivados de ácidos grasos. La biodegradabilidad de los polímeros está directamente relacionada con su estructura química, y no con el origen de sus materias primas. Es por ello que existen polímeros biodegradables obtenidos a partir de recursos fósiles, como el poli (butileno succinato) (PBS) o la poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), aunque comparativamente constituyen un pequeño grupo dentro de la clasificación de los bioplásticos. Estos últimos se usan principalmente en combinación con el almidón u otros biopolímeros para aumentar su resistencia mecánica y disminuir su costo (Avérous & Pollet, 2012a).

### 1.3 Polímeros biodegradables

Los polímeros biodegradables son aquellos capaces de descomponerse en compuestos químicos naturales por la acción enzimática de microorganismos tales como

bacterias, hongos y algas; experimentan descomposición en moléculas simples que se encuentran en el medio ambiente como dióxido de carbono, metano, agua, compuestos inorgánicos o biomasa. Sin embargo, para que el término *biodegradable* adquiriera un significado real, el proceso de biodegradación debe estar vinculado a un tiempo de duración comparable con la escala humana, y a condiciones de biodegradación específicas. Esta aclaración es importante porque, llevando el ejemplo al extremo, un polímero de origen petroquímico podrá ser degradado luego de hasta una decena de siglos. Del mismo modo, un polímero biodegradable colocado en el Polo Norte, a  $-20^{\circ}\text{C}$  y en ausencia de bacterias, se biodegradará mucho más lentamente que si se pusiera en un inóculo de tierra vegetal con numerosos microorganismos y en un ambiente templado y húmedo. Es por ello que resulta más apropiado definir a este tipo de materiales no solo como biodegradables sino también como *compostables* o *biodegradables bajo condiciones de compostaje* (Song et al., 2009).

El término *biodegradable* describe entonces un proceso, mientras que el término *compostable* describe dónde y cuándo el proceso tendrá lugar. Si un proceso es compostable, significa que ese material se degrada biológicamente en condiciones aeróbicas produciendo dióxido de carbono, agua, compuestos inorgánicos y biomasa a la misma velocidad que el resto de materia orgánica que se está compostando con este, sin dejar residuos tóxicos visibles o distinguibles y convirtiéndose en compost o abono vegetal (Gontard et al., 2019). La Figura 1.2 esquematiza el proceso de biodegradación en compostaje.



**Figura 1.2** Esquema del proceso de biodegradación en condiciones aeróbicas (modificado de Gontard et al., 2019).

Existen diversas normas nacionales e internacionales que permiten evaluar y certificar la compostabilidad y biodegradabilidad de materiales plásticos, como la norma europea UNE 13432:2001 o la norma estadounidense ASTM D6400:04. En el caso particular de Argentina, la norma IRAM 29421:2018 (*Calidad ambiental. Materiales y productos plásticos biodegradables y compostables. Requisitos para su valoración mediante compostaje*) es la que especifica los requisitos y procedimientos para determinar la compostabilidad en instalaciones municipales o industriales de compostaje en condiciones aeróbicas de los materiales o productos plásticos. La norma establece tres criterios de aceptación, enunciados a continuación, todos los cuales deben cumplirse para que un material plástico sea declarado apto para compostaje industrial:

- Biodegradación en un mínimo del 90% del material en un plazo máximo de 6 meses, al ser sometido a descomposición aeróbica por acción de microorganismos en condición termófila (58°C);

- Desintegración en un mínimo del 90% del material en fragmentos de dimensiones inferiores a 2 mm (ausencia de contaminación visual) en un plazo máximo de 3 meses durante el tratamiento biológico;

- Calidad del compost final obtenido, evaluación de ecotoxicidad y presencia de metales pesados (el material no debe tener efectos negativos sobre el proceso de compostaje).

#### **1.4 Capacidad de producción mundial de polímeros bio-basados**

Actualmente, los polímeros bio-basados, también conocidos como bioplásticos, representan aproximadamente el uno por ciento de los más de 359 millones de toneladas de plástico producidas anualmente a nivel global (European Bioplastics, 2019). Pero a medida que aumenta la demanda, y con la aparición de biopolímeros, aplicaciones y productos más sofisticados, el mercado de bioplásticos crece y se diversifica continuamente.

Según los últimos datos de mercado recopilados por *European Bioplastics* en cooperación con el instituto de investigación *nova-Institute*, la capacidad de producción mundial de bioplásticos aumentará de alrededor de 2.11 millones de toneladas en 2019 a aproximadamente 2.43 millones de toneladas en 2024, es decir un crecimiento de más de un 15% en los próximos cinco años (Figura 1.3). Esto será impulsado por la creciente demanda de productos sostenibles por parte de los consumidores y las marcas, además de por los continuos esfuerzos de la industria de los bioplásticos para desarrollar materiales innovadores con mejores propiedades y nuevas funcionalidades.

### Capacidad de producción mundial de bioplásticos



Fuente: European Bioplastics, nova-institute (2019)

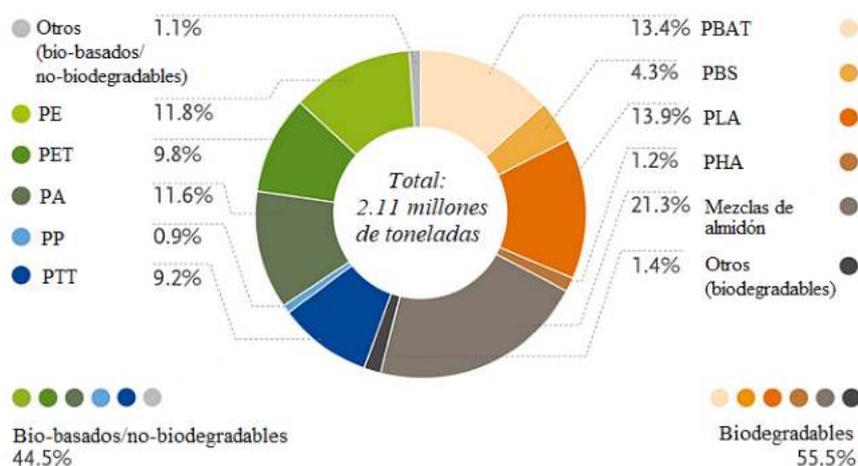
Más información en: [www.european-bioplastics.org/market](http://www.european-bioplastics.org/market) y [www.bio-based.eu/markets](http://www.bio-based.eu/markets)

**Figura 1.3** Capacidad de producción global de bioplásticos; proyección anual hasta 2024 (modificado de European Bioplastics, 2019).

Los biopolímeros nuevos e innovadores, como el bioPP y los PHAs muestran las tasas de crecimiento relativo más altas. Los PHA son una importante familia de polímeros, cuyas capacidades de producción se estiman en más del triple en los próximos cinco años. Estos poliésteres de base biológica y biodegradables, presentan una amplia gama de propiedades físicas y mecánicas dependiendo de su composición química.

En la actualidad, los polímeros de base biológica no biodegradables representan más del 44% de la capacidad de producción mundial de bioplásticos; mientras que los polímeros bio-basados y biodegradables, que incluyen PLA, PHA y mezclas de almidón, entre otros, representan más del 55% (más de 1 millón de toneladas) (Figura 1.4). Se espera que la producción de polímeros biodegradables aumente a 1.33 millones en 2024, especialmente debido a las importantes tasas de crecimiento de los PHA (European Bioplastics, 2019).

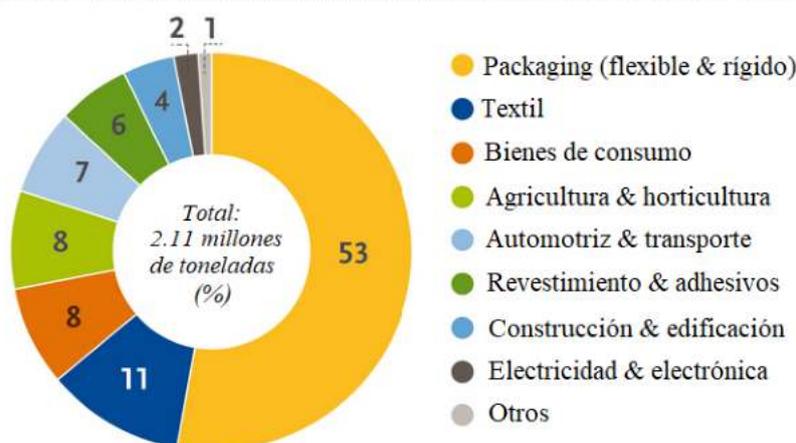
*Capacidad de producción mundial de bioplásticos en 2019  
(por tipo de material)*



Fuente: European Bioplastics, nova-Institute (2019)  
Más información en: [www.european-bioplastics.org/market](http://www.european-bioplastics.org/market) y [www.bio-based.eu/markets](http://www.bio-based.eu/markets)

**Figura 1.4** Capacidad de producción global de bioplásticos en 2019, según el tipo de material (modificado de European Bioplastics, 2019).

*Capacidad de producción mundial de bioplásticos en 2019  
(por campo de aplicación)*



Fuente: European Bioplastics, nova-Institute (2019)  
Más información en: [www.european-bioplastics.org/market](http://www.european-bioplastics.org/market) y [www.bio-based.eu/markets](http://www.bio-based.eu/markets)

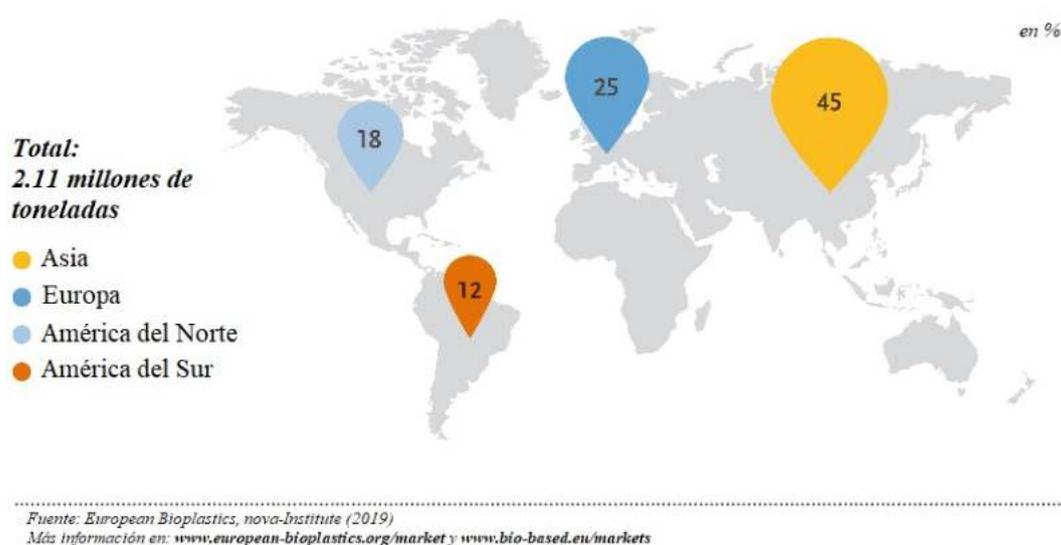
**Figura 1.5** Capacidad de producción global de bioplásticos en 2019, según el tipo de aplicación (modificado de European Bioplastics, 2019).

El “*packaging*” sigue siendo el mayor campo de aplicación para bioplásticos, con casi el 53% (1.14 millones de toneladas) del mercado total de bioplásticos en 2019 (Figura 1.5). Los datos también confirman que los bioplásticos ya se están utilizando en otros

sectores, y la cantidad de aplicaciones continúa diversificándose. En este sentido, sectores como la industria automotriz y de la construcción, aumentaron significativamente su uso.

A nivel mundial, Asia continúa siendo un importante centro de producción, concentrando más del 45% de los bioplásticos producidos en el mundo (Figura 1.6). Europa, por su parte, concentra actualmente una quinta parte de la capacidad de producción mundial y se prevé que esta participación crecerá hasta un 30% en 2024. Al mismo tiempo, la producción en América del Norte y del Sur también ha aumentado en los últimos años (European Bioplastics, 2019).

*Capacidad de producción mundial de bioplásticos en 2019  
(por región geográfica)*



**Figura 1.6** Capacidad de producción global de bioplásticos en 2019, según el área geográfica (modificado de European Bioplastics, 2019).

La tierra utilizada para cultivar la materia prima renovable para la producción de bioplásticos ascendió a aproximadamente 0.79 millones de hectáreas en 2019. Esto representa menos del 0.02% del área agrícola global de 4.8 mil millones de hectáreas, de las cuales el 94% se utilizan para pastos, piensos y comida. A pesar del crecimiento del mercado previsto para los próximos cinco años, la participación en el uso de la tierra para los bioplásticos se mantendrá en torno al 0.02%, lo que indicaría que no existe

competencia entre la materia prima renovable para alimentos y la producción de bioplásticos (European Bioplastics, 2019). Sin embargo, aún continúa abierto el debate sobre la justificación ética del uso de cultivos para fines industriales y no para fines alimenticios. La deforestación, la competencia por la tierra y el agua, y el aumento del precio de los alimentos son efectos indeseados que deben evaluarse exhaustivamente en las estrategias políticas sobre biomateriales (Álvarez-Chávez et al., 2012). Con el fin de mitigar este conflicto ya se han propuesto varias vías para la producción de bioplásticos utilizando residuos o subproductos de la industria alimentaria como materias primas. La utilización de toda la planta, y no sólo de las partes más valiosas y comestibles de ella, ofrece un enorme potencial para incrementar la sostenibilidad del proceso de producción de los biopolímeros. Además, para obtener el máximo beneficio de la biodegradabilidad y/o reciclabilidad de los biopolímeros se debe tener en cuenta la necesidad de disponer de un adecuado sistema de gestión de residuos y un volumen de producción lo suficientemente alto como para cubrir las inversiones necesarias. La aplicación de todas estas medidas podría ayudar a reducir la demanda de uso de terreno para cultivos no alimenticios (Thompson et al., 2009).

### **1.5 Polímeros biodegradables en aplicaciones como envases alimentarios**

El envasado de alimentos es uno de los sectores con mayor mercado de la industria plástica y desde hace unas décadas el uso de polímeros derivados del petróleo en el envasado de alimentos ha significado una revolución en su procesado, transporte y distribución, desplazando en gran medida del mercado a materiales como el vidrio, los metales y la cerámica. (Arora & Padua, 2010). En la Tabla 1.1 se muestran los polímeros sintéticos más utilizados en la fabricación de envases alimentarios y sus respectivas aplicaciones.

**Tabla 1.1** Materiales plásticos más utilizados en la fabricación de envases alimentarios (Marsh & Bugusu, 2007).

<b>Material</b>	<b>Aplicaciones en envasado alimentario</b>
Polietileno de alta densidad (HDPE)	Botellas, envases reutilizables
Polietileno de baja densidad (LDPE)	Bandejas, películas, bolsas
Polipropileno (PP)	Bandejas, películas, bolsas, botellas
Poliestireno (PS)	Vasos, platos, bandejas
Poli (cloruro de vinilo) (PVC)	Películas, bandejas
Poli (tereftalato de etileno) (PET)	Bandejas, botellas

Un envase alimentario debe contener, preservar y proteger al alimento aumentando su vida útil. Algunas de las condiciones esenciales de una buena película de envasado para alimentos (Tharanathan, 2003) son las siguientes: permitir la respiración lenta pero controlada (reducción de la absorción de O<sub>2</sub>) del producto; actuar como una barrera selectiva a los gases (CO<sub>2</sub>) y al vapor de agua; mantener la integridad estructural y mejorar la manipulación mecánica; servir como un vehículo para incorporar aditivos alimentarios (saborizantes, colorantes, antioxidantes, agentes antimicrobianos); prevenir (o reducir) la descomposición microbiana durante un almacenamiento extendido.

En este sentido, los polímeros biodegradables de base biológica han cobrado especial interés en esta industria, ya que presentan un excelente equilibrio de propiedades y permiten reducir el impacto medioambiental. Además, pueden ser procesados utilizando la misma maquinaria que se utiliza para procesar los plásticos convencionales, incluyendo la inyección por moldeo, extrusión, moldeo por soplado y termoformado.

Los polímeros biobasados y biodegradables se pueden dividir en tres categorías principales, de acuerdo a su origen y producción: extraídos directamente de la naturaleza (como los polisacáridos, entre ellos almidón, celulosa, quitina), sintetizados a partir de monómeros naturales, y producidos por microorganismos (Bordes et al., 2009).

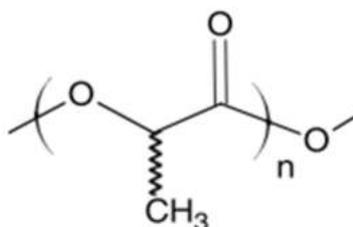
Entre los polímeros producidos por síntesis química clásica utilizando monómeros renovables de origen biológico se encuentra el poli (ácido láctico) (PLA), un biopoliéster polimerizado a partir de monómeros de ácido láctico. Los monómeros pueden producirse a partir de la fermentación de hidratos de carbono como materia prima, provenientes principalmente del maíz o la papa. El grupo de polímeros producidos por microorganismos o bacterias modificadas genéticamente consiste principalmente en poli (hidroxialcanoatos) (PHA) y entre ellos se destaca el poli (3-hidroxibutirato) (PHB). PLA y PHB son dos de los biopolímeros comerciales más atractivos porque presentan una serie de propiedades prometedoras en aplicaciones de envases alimentarios y representan una alternativa adecuada para reemplazar a los polímeros convencionales derivados del petróleo (Bordes et al., 2009). En general, ambos polímeros se comercializan como productos en forma de envases rígidos (Siracusa et al., 2008). Su elevada rigidez y fragilidad resultan inconvenientes en aplicaciones que requieren flexibilidad. Otras propiedades como baja estabilidad térmica del PHB o las pobres propiedades de barrera del PLA, también limitan los usos de estos polímeros.

En el presente trabajo se propone mejorar las propiedades que limitan el uso de estos poliésteres de origen natural para extender sus aplicaciones hacia sistemas flexibles de envasado, mediante mezclado y plastificado de los polímeros. Por esta razón existe la necesidad de comprender y describir mejor las propiedades de cada poliéster, especialmente aquellas vinculadas a aplicaciones de empaque.

## **1.6 Poli (ácido láctico) (PLA)**

El PLA es un poliéster termoplástico obtenido a partir de la polimerización controlada del ácido láctico, que a su vez se obtiene de la fermentación microbiana de recursos renovables ricos en carbohidratos tales como el almidón de maíz, el azúcar y el

trigo (Siracusa et al., 2008). Este biopolímero, además de ser de origen renovable, es también biodegradable, compostable y biocompatible, es inmunológicamente inactivo y no es tóxico. En la Figura 1.7 se muestra la estructura química de la unidad repetitiva del PLA.



**Figura 1.7** Unidad repetitiva del PLA.

Desde la década de 1960 su elevado costo de producción limitó su uso a aplicaciones médicas, farmacéuticas, quirúrgicas y al envasado de productos de alto valor agregado. Sin embargo, en las últimas décadas, las nuevas tecnologías y estrategias de producción no sólo han permitido reducir considerablemente el precio final del PLA ampliando las aplicaciones del polímero, sino que además, han conseguido que los procesos de producción sean más respetuosos con el medio ambiente (Lim et al., 2008; Nampoothiri et al., 2010).

La economía de la producción de ácido láctico y sus derivados depende de muchos factores, de los cuales el costo de la materia prima es muy significativo. La fuente de carbono para la producción microbiana de ácido láctico puede ser azúcar en forma pura, como glucosa, sacarosa, lactosa, etc., o bien materiales que contienen azúcar, como melaza, suero, bagazo de caña de azúcar y bagazo de yuca, o materiales que contienen almidón como papa, tapioca, trigo, cebada, etc. Es decir, diferentes residuos alimenticios y agroindustriales forman parte de las alternativas más económicas para la producción de ácido láctico (Nampoothiri et al., 2010).

La empresa estadounidense NatureWorks® LLC fue el primer productor a gran escala de PLA a nivel mundial. En 2002 puso en funcionamiento su primera planta en Blair, Nebraska, EEUU, capaz de producir 140,000 toneladas al año (Jamshidian et al., 2010). Le siguen otras compañías importantes como Futerro (Bélgica), Zhejiang Hisun Biomaterials (China), Teijin Fibers Limited (Japón), Shenzhen Esun New Material Co., Ltd (China), Hycail Finland Oy (Finlandia), Boehringer Ingelheim (Alemania), Weforyou (Austria) y Durect (EEUU), entre otras.

### 1.6.1 Producción de PLA

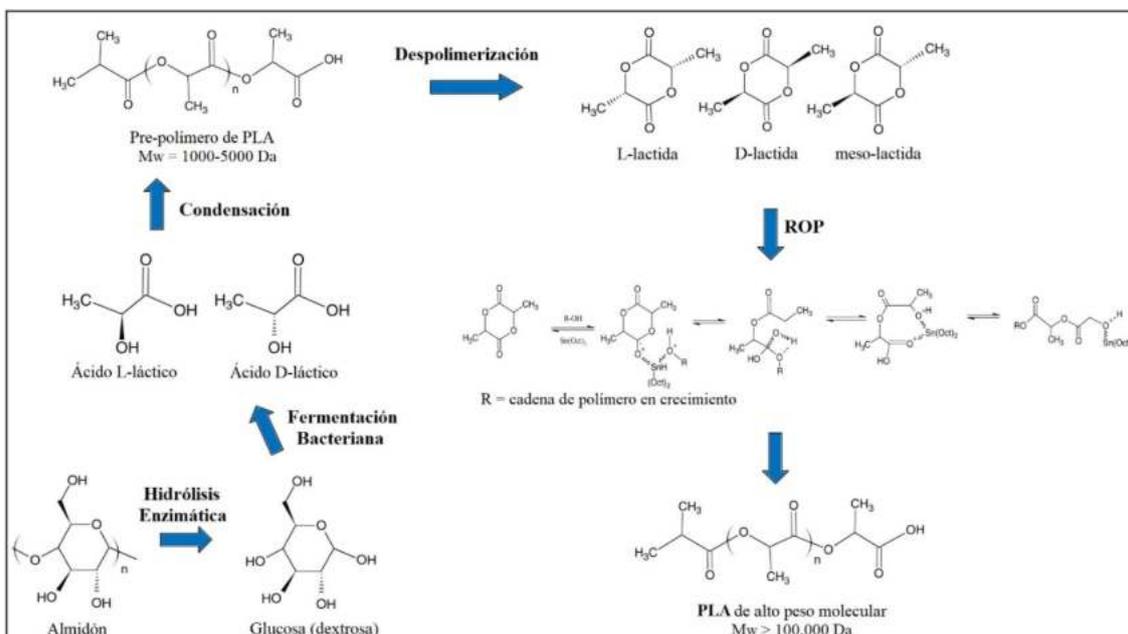
El monómero del cual parte la producción del PLA, el ácido láctico, puede ser producido por fermentación bacteriana o síntesis química (Jamshidian et al., 2010). Las moléculas de ácido láctico existen como dos configuraciones ópticamente activas, los estereoisómeros L(+) y D(-) (Auras et al., 2004).

Actualmente, la mayoría de la producción industrial de ácido láctico se basa en el proceso de fermentación en lugar de la síntesis química. Esto se debe a que la ruta sintética presenta varias limitaciones importantes, entre ellas el hecho de que solo proporciona la mezcla racémica ópticamente inactiva del ácido láctico (fracciones equimolares de los estereoisómeros L(+) y D(-)) y los altos costos de producción (John et al., 2007).

La producción biotecnológica de ácido láctico mediante la fermentación bacteriana de carbohidratos ofrece varias ventajas en comparación con la síntesis química, como bajo costo de sustratos, baja temperatura de producción y bajo consumo de energía. La alta especificidad del producto es otra ventaja, ya que es posible producir un estereoisómero de ácido láctico, L(+) o D(-), ópticamente activo y puro; siendo el ácido L-láctico el principal producto deseado (Auras et al., 2004). El proceso general de fermentación consiste en el uso de especies del género *Lactobacillus*, en condiciones de

pH ácido cercano a 6, temperatura alrededor de 40°C y baja concentración de oxígeno (Mehta et al., 2005).

A partir de la polimerización del ácido láctico, se produce el PLA que luego será utilizado en la industria del embalaje. Existen tres posibles métodos de polimerización; (a) polimerización por condensación directa; (b) policondensación directa en una solución azeotrópica (un azeótropo es una mezcla líquida de dos o más compuestos químicos en una proporción tal que su composición en fase líquida es la misma que en fase gaseosa); y (c) polimerización a través de la formación de lactida (dímero cíclico) (Jamshidian et al., 2010). El último método es el más utilizado industrialmente para producir PLA. La Figura 1.8 muestra los pasos de producción de PLA mediante la polimerización de apertura de anillo (ROP, *ring-opening polymerization*) de lactida (Jamshidian et al., 2010).



**Figura 1.8** Etapas implicadas en la producción de PLA (modificado de Jamshidian et al., 2010).

El proceso comienza con la obtención de dextrosa a partir de almidón a través de una hidrólisis enzimática, seguida por fermentación bacteriana para obtener ácido láctico como producto. A través de una reacción de condensación continua del ácido láctico en

medio acuoso se produce un pre-polímero de bajo peso molecular. Posteriormente se produce la despolimerización del pre-polímero para obtener una mezcla de estereoisómeros de lactida (L-lactida, meso(L, D)-lactida y D-lactida). La mezcla de dímeros cíclicos es entonces purificada mediante una destilación en vacío a altas temperaturas. Finalmente, el PLA de alto peso molecular con una pureza óptica y cristalina controlada se forma a partir del método ROP en presencia de un catalizador de estaño. Los compuestos de estaño son los preferidos para la polimerización de la lactida debido a su solubilidad en la lactida fundida, alta actividad catalítica, bajo índice de ramificación del polímero y baja toxicidad (es aceptado por la FDA, *Food and Drug Administration*). La pureza óptica del PLA obtenido se controla en la etapa de fermentación bacteriana, eligiendo la cepa bacteriana adecuada según el isómero de ácido láctico que se desee obtener.

El PLA puede existir en tres formas isoméricas típicas según el estereoisómero de lactida de partida sea L, D o D,L y se los conoce como PLLA, PDLA y PDLLA, respectivamente (Auras et al., 2004). En general, el PLA de grado comercial es un copolímero obtenido por la combinación de PLLA y PDLLA, siendo el isómero L la fracción principal del producto ya que la mayoría del ácido láctico obtenido de fuentes biológicas existe en esta forma (Lim et al., 2008).

### **1.6.2 Propiedades generales del PLA**

Las propiedades del PLA se encuentran altamente influenciadas por la relación entre las dos formas isoméricas L y D que lo componen y el peso molecular del polímero (Auras et al., 2004; Averous, 2004).

El PLA se puede producir de forma totalmente amorfa o con hasta un 40 por ciento de cristalinidad. El PLA que contiene más del 93 por ciento de ácido L-láctico es

semicristalino, mientras que cuando contiene del 50 al 93 por ciento de ácido L-láctico, es completamente amorfo. En la práctica, la mayoría de los PLA están formados por copolímeros de L y D,L-lactida, ya que los medios de reacción a menudo contienen algunas impurezas de meso-lactida. Dependiendo de las condiciones de preparación, el PLLA cristaliza en diferentes formas, siendo la celda ortorrómbica la más común (Sarasua et al., 2005). Presenta alta transparencia y luminosidad, propiedad muy importante en aplicaciones de envasado. Un menor porcentaje de cristalización del PLA implica una mayor transparencia (Jamshidian et al., 2010). Las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) y de fusión ( $T_m$ ) también están determinadas por la proporción de los diferentes estereoisómeros. La  $T_g$  de PLA varía de 50 a 80°C, mientras que la  $T_m$  lo hace de 130 a 180°C (Auras et al., 2003).

En general, los diversos grados de PLA son solubles en cloroformo o en otros solventes orgánicos clorados o fluorados, dioxano, furano, piridina, lactato de etilo, dimetilformamida y tetrahidrofurano. En cambio, el PLA es insoluble en agua, en algunos alcoholes como el metanol, etanol y propilenglicol, y en alcanos como n-hexano y n-heptano (Nampoothiri et al., 2010).

La estabilidad térmica del PLA es en general inferior a la de polímeros como PS, PP, PE y PET, aunque comparable a la del PVC, mostrando una caída rápida en su masa molar como resultado del procesado a altas temperaturas (Auras et al., 2004). La degradación térmica del PLA es un proceso muy complejo que ocurre principalmente por la rotura de enlaces tipo éster en reacciones de trans-esterificación intra e intermolecular, dando lugar a la formación de lactida y oligómeros de baja masa molar (Inkinen et al., 2011).

Las propiedades mecánicas del PLA en estado sólido pueden variar en un amplio intervalo de valores. En general, es bastante frágil, pero posee buena resistencia y rigidez.

Así, el módulo de elasticidad del PLA puede variar entre 1.2 y 3.0 GPa, la resistencia a la tracción entre 28 y 70 MPa, y la elongación a rotura entre 2 y 6 %, valores similares a los que presenta el PET (Auras et al., 2003). Por otra parte, las propiedades mecánicas finales de la pieza obtenida también dependen de la técnica y condiciones de procesado y conformado (Auras et al., 2003).

Las propiedades de barrera de un material (principalmente al dióxido de carbono, oxígeno y vapor de agua) son características importantes especialmente en aplicaciones como el envasado de alimentos. En este sentido, las propiedades de barrera del PLA son relativamente pobres comparadas con las de los “*commodities*” (Auras et al., 2003). Por ejemplo, sus coeficientes de permeabilidad al CO<sub>2</sub> son ligeramente inferiores que los reportados para el PS semicristalino a 25°C y 0% de humedad relativa pero superiores a los correspondientes al PET (Avérous, 2008). Dado que la difusión tiene lugar a través de las regiones amorfas de un polímero, un aumento en el grado de cristalinidad inevitablemente dará como resultado una disminución de la permeabilidad.

El PLA es clasificado por la FDA (*Food and Drug Administration*, 2012) de los EEUU como un material generalmente reconocido como seguro (GRAS, *generally recognized as safe*) para aplicaciones en contacto con alimentos (Conn et al., 1995).

### **1.6.3 Procesado del PLA**

Una de las ventajas del PLA frente a otros biopolímeros es su capacidad para ser procesado mediante técnicas industriales comúnmente empleadas para los termoplásticos convencionales como extrusión, inyección, moldeo por soplado, moldeo por compresión, termoformado y conformado de láminas (Auras et al., 2004; Lim et al., 2008). La técnica de procesado utilizada influirá no sólo en las propiedades térmicas finales de la pieza, sino también en sus propiedades mecánicas (Carrasco et al., 2010).

El PLA es susceptible de degradación térmica e hidrolítica (Inkinen et al., 2011), es por eso que en todos los casos de procesado es necesario realizar un secado previo del polímero para minimizar los riesgos de degradación hidrolítica de las cadenas poliméricas. Otro riesgo importante que puede sufrir el PLA durante su procesado es la posible degradación que se produce a altas temperaturas y altas velocidades de cizalla (Jamshidian et al., 2010). En todos estos casos se puede producir la reducción de la masa molar del polímero.

#### **1.6.4 Mecanismo de biodegradación del PLA**

Una de las principales características de los polímeros derivados del ácido láctico es su alta susceptibilidad a la degradación hidrolítica y enzimática. La degradación del PLA comienza con una etapa de absorción de agua seguida de hidrólisis y escisión al azar de los enlaces éster en la cadena principal del polímero, reduciendo su masa molar hasta obtener ácido láctico y oligómeros (Siracusa et al., 2008). Los grupos ácido carboxílico presentes como extremos de cadena en la molécula de PLA actúan como catalizadores de este proceso, el cual se da principalmente en el seno del polímero y no en su superficie (Grizzi et al., 1995).

Las regiones amorfas del polímero tienen mayor capacidad de absorción de agua, por lo que sufren la degradación hidrolítica antes que las regiones cristalinas (Ozkoc & Kemaloglu, 2009), dejando más espacio disponible para que las cadenas sin degradar se reorganicen, aumentando así la cristalinidad y consecuentemente la rigidez y fragilidad del material (Gonzalez et al., 1999). En una segunda etapa, los oligómeros de baja masa molar difunden fuera del seno del polímero y son metabolizados de forma natural, dependiendo del medio biológico al que el material esté expuesto. En aplicaciones en las cuales el producto es sometido a compostaje al final de su vida útil, la metabolización la

llevan a cabo microorganismos, dando como productos finales dióxido de carbono, agua y biomasa, cerrando de esta forma el ciclo natural del PLA (Shah et al., 2008).

En la naturaleza, la degradación del PLA resulta difícil en condiciones ambientales o en suelo debido a la mayor resistencia al ataque por microorganismos en condiciones mesófilas ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ) (Zhang M. & Thomas, 2011). Un mayor período de tiempo en estas condiciones incrementaría el nivel de biodegradación, aunque implicaría alargar el proceso durante muchos meses. Por ello son necesarias condiciones termófilas ( $\sim 58^{\circ}\text{C}$ ) en sistemas de compostaje industrial para reducir la masa molar del PLA de forma rápida sin necesidad de catalizadores y así alcanzar los niveles exigidos de biodegradación que permiten considerar al PLA como material compostable (Song et al., 2009).

### **1.6.5 Aplicaciones del PLA en el envasado**

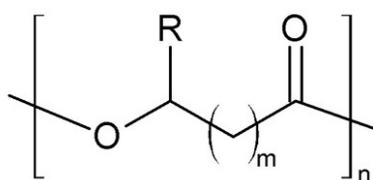
El PLA se está convirtiendo en la actualidad en una alternativa creciente a los polímeros PS y PET en el envasado de alimentos (Siracusa et al., 2008). Se comercializa como aplicaciones de envasado rígido en forma de bandejas, vasos, platos y botellas de un solo uso. Sin embargo, para expandir su uso en aplicaciones que requieren flexibilidad o que impliquen propiedades diferentes a las inherentes al polímero, resulta necesario que sea modificado. En el caso concreto del envasado, las propiedades más críticas del PLA que condicionan su uso, son su elevada fragilidad, estabilidad térmica limitada, insuficientes propiedades de barrera a gases y ausencia de grupos reactivos, lo que dificulta la modificación química de su estructura (Rasal et al., 2010).

En los últimos veinticinco años se han llevado a cabo numerosas investigaciones para contrarrestar estas limitaciones mediante la modificación de la estructura del PLA en función de la relación entre los estereoisómeros L(+) y D(-), de la masa molar y de las

condiciones de procesado (Grijpma et al., 2002; Kolstad, 1996; Park et al., 2006). También se han realizado modificaciones mediante mezclado con otros polímeros y/o aditivos, copolimerización o diversos tratamientos físicos (Rasal et al., 2010). De entre todos ellos, la copolimerización y el mezclado son los dos métodos más empleados, siendo este último el más rápido, práctico y menos costoso.

### 1.7 Poli (3-hidroxibutirato) (PHB)

Los poli (hidroxialcanoatos) (PHAs) representan una familia de poliésteres biodegradables y de origen natural producidos por una amplia variedad de bacterias, arqueas y microalgas. Estos microorganismos acumulan intracelularmente el PHA como material de reserva, para usarlo posteriormente como fuente de energía (Bugnicourt et al., 2014). La síntesis bacteriana de PHA ocurre en condiciones de crecimiento limitado de nutrientes esenciales o de oxígeno, pero en presencia de un exceso de carbono (Purushothaman et al., 2001). La estructura general, junto con la nomenclatura de los PHAs más comunes, se muestra en la Figura 1.9, donde *R* representa la cadena lateral del polímero.



<i>m</i>	R	Nombre del PHA	Abreviatura
1	R=CH <sub>3</sub>	Poli (3-hidroxibutirato)	P3HB
	R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Poli (3-hidroxivalerato)	P3HV
	R=C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Poli (3-hidroxioctoato)	P3HO
2	R=H	Poli (4-hidroxibutirato)	P4HB

**Figura 1.9** Estructura general de los PHAs, y ejemplos de su nomenclatura y abreviatura según la longitud y posición de la cadena lateral R.

Dentro de los PHA, el poli (3-hidroxi butirato) (P3HB) o simplemente PHB es uno de los más simples y estudiados. Además de ser bio-basado y biodegradable, el PHB resulta compostable y biocompatible. El potencial del PHB para ser usado en aplicaciones industriales fue reconocido por primera vez en la primera mitad de la década de 1960, cuando surgieron las primeras patentes relacionadas con su producción a través de procesos de fermentación, extracción, plastificación y mezclado con otros materiales. Sin embargo, su elevado costo de producción comparado con los plásticos derivados del petróleo limitó su uso (Braunegg et al., 1998). Hasta hoy, se han realizado grandes esfuerzos de desarrollo e investigación para disminuir el costo de producción del PHB mediante el uso de materias primas alternativas para los procesos de fermentación. Se han desarrollado procesos para la producción de PHB utilizando diversas fuentes ricas en carbono sin refinar como melaza de caña, melaza de remolacha o extracto de malta (Page, 1989), residuos de procesos de la agricultura como la cascarilla de arroz y almidón de maíz (Lemos Delgado et al., 2015), aguas residuales de la destilería alcohólica (Son et al., 1996), lodos activados provenientes del tratamiento de aguas residuales (Kasemsap & Wantawin, 2007), subproductos de la producción de biodiesel (Bhattacharya et al., 2016), entre otros. Asimismo, se estima que las capacidades de producción mundial de PHA se triplicarán en los próximos cinco años (European Bioplastics, 2019), lo que sugiere una futura disminución en su precio.

Actualmente los PHA se producen comercialmente a nivel global. Entre los más importantes se encuentra el copolímero P(3HB-co-3HV) (PHBV), que tiene un porcentaje de hasta 24 mol% de 3HV. Éste se comercializa bajo la marca Biopol®, manufacturado inicialmente por la empresa Zeneca Bio Products (Inglaterra), posteriormente vendida a Monsanto (EEUU) en 1996 (Braunegg et al., 1998) y finalmente adquirida por Metabolix (EEUU) en 2001. La producción de PHBV para el año 1988 fue del orden de las 800

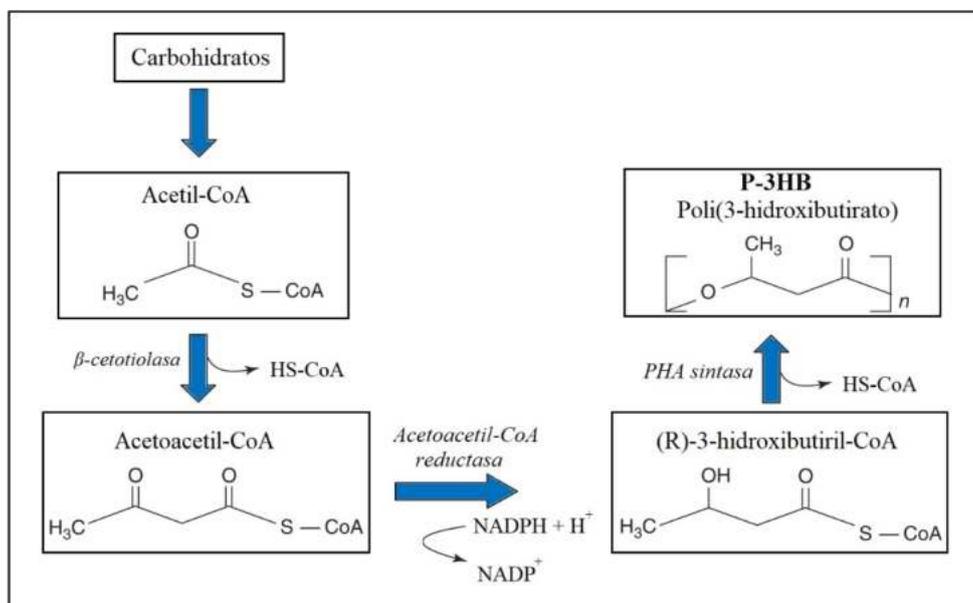
toneladas (Braunegg et al., 1998). Otras empresas productoras de PHAs son Biomer (Alemania), PHB Industrial S.A. (Brasil) bajo la marca Biocycle®, Mitsubishi (Japón), P&G (EEUU) bajo la marca Nodax®, entre otras.

### 1.7.1 Producción del PHB

Como ya fue mencionado, el PHB es un producto polimérico de almacenamiento intracelular de una amplia variedad de bacterias, incluyendo bacterias Gram-positivas y Gram-negativas (Chodak, 2008). Los gránulos intracelulares de PHB sirven como reserva de energía y de carbono. El polímero es producido por las bacterias en respuesta a una limitación de nutrientes en el medio, con el objetivo de evitar la inanición si un elemento esencial deja de estar disponible (Lenz & Marchessault, 2005). El PHB es ideal como un polímero de almacenamiento de carbono ya que es insoluble en agua, es química y osmóticamente inerte, y puede ser reconvertido fácilmente a ácido acético mediante una serie de reacciones enzimáticas dentro de la célula (Lenz & Marchessault, 2005).

Todos los pasos del proceso básico simplificado de producción del PHB se muestran en el esquema de la Figura 1.10. El primer paso del proceso de síntesis bacteriana de PHB consiste en la conversión de los carbohidratos (fuente de carbono) en ácido acético o ion acetato. Luego, un cofactor enzimático, la coenzima A (CoA), se une al grupo acetilo mediante un enlace tioéster. La CoA es químicamente un tiol y puede reaccionar con los ácidos carboxílicos para formar tioésteres, de modo que actúa como un portador del grupo acilo. Esta coenzima es notable por su papel en la biosíntesis y la oxidación de ácidos grasos. Cuando una molécula de CoA lleva un grupo acetilo se denomina acetil-CoA, y esta última es una molécula metabólica básica que se encuentra en todos los organismos productores de PHA (Chodak, 2008). A partir del acetil-CoA se

produce el PHB mediante biosíntesis en tres pasos, catalizada por tres enzimas:  $\beta$ -cetotiolasa, acetoacetyl-CoA reductasa y PHA sintasa (Lenz & Marchessault, 2005).



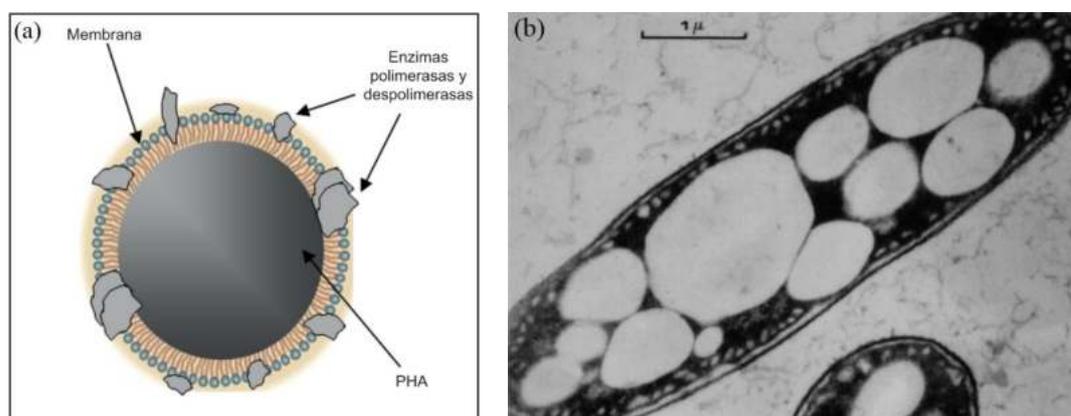
**Figura 1.10** Ruta metabólica para la síntesis de PHB a partir de carbohidratos. Se indican las principales enzimas implicadas en el proceso (modificado de Chodak, 2008; González García et al., 2013).

Vía condensación reversible se forma un dímero acetoacetyl-CoA (por acción de la enzima  $\beta$ -cetotiolasa) el cual luego se reduce a una unidad monomérica (R)-3-hidroxiacetyl-CoA (por acción de la acetoacetyl-CoA reductasa). El PHB se forma vía polimerización de este último monómero (por acción de PHA sintasa), manteniendo el centro asimétrico (Chodak, 2008). La enzima sintasa, actúa a la vez de iniciador y catalizador para el proceso de polimerización. Esta enzima es específica para los monómeros con la configuración [R] y no polimeriza monómeros idénticos que poseen la configuración [S] por lo que, todos los PHAs naturales son totalmente isotácticos (Lenz & Marchessault, 2005).

Este ciclo se activa debido a una deficiencia en nutrientes (generalmente fósforo, nitrógeno u oxígeno) que necesita la célula para promover la metabolización de acetyl-

CoA a través del ciclo de Krebs (Lenz & Marchessault, 2005). Cuando el nutriente limitante se repone, el PHB intracelular se degrada y el carbono resultante es utilizado por la bacteria para el crecimiento (Moire et al., 2003).

Los PHAs se acumulan como polímeros líquidos, móviles y amorfos en forma de gránulos que se alojan en el citoplasma microbiano rodeados de una monocapa de fosfolípidos que contiene enzimas polimerasas y despolimerasas (Figura 1.11-a). Se han reportado más de 300 especies de microorganismos capaces de acumular PHA del 30% al 80% de su peso seco celular (Bordes et al., 2009). Un ejemplo típico de los gránulos esféricos de diferentes tamaños de PHA dentro de una célula se observan en la micrografía SEM de la Figura 1.11-b para la bacteria *A. Chroococcum* (Lenz & Marchessault, 2005).



**Figura 1.11 (a)** Esquema del gránulo de PHA acumulado intracelularmente. Se aprecia la membrana que lo rodea en la que se encuentran enzimas polimerasas y despolimerasas (Sudesh et al., 2000); **(b)** Micrografía SEM de la sección ultrafina de la célula de *Azotobacter chroococcum* con gránulos de PHA (Lenz & Marchessault, 2005).

La recuperación del polímero se lleva a cabo a través de la destrucción mecánica, química o enzimática de la membrana celular. Luego, se realiza un proceso de reflujo con metanol caliente para remover lípidos y fosfolípidos de las células y se extrae el PHB con un solvente adecuado como cloroformo o cloruro de metileno. La solución se filtra y/o

centrifuga para remover restos celulares, se enfría y se precipita para luego ser secada a vacío (González García et al., 2013). Para reducir costos, la empresa Imperial Chemical Industries (ICI) también ha usado una estrategia en la que las células se desintegran por shock térmico, luego se tratan con detergentes y enzimas para disolver los componentes celulares que no sean PHB; posteriormente el polímero se lava y flocula y finalmente se recupera como un polvo blanco del cual se hacen hojuelas (González García et al., 2013).

### **1.7.2 Propiedades generales del PHB**

El PHB es el poliéster de cadena lateral más corta dentro de la familia de los PHAs, es ópticamente activo y presenta un centro quiral (Lenz & Marchessault, 2005). El PHB sintetizado por bacterias y separado por procedimientos estándar, es un polímero semicristalino con una cristalinidad que puede alcanzar hasta el 80%, organizado en una estructura cristalina ortorrómbica (Chodak, 2008). El PHB presenta una coloración amarillenta y menor transparencia que el PLA, pero una mayor resistencia a la luz ultravioleta (UV), la cual es una propiedad sumamente importante en aplicaciones de envasado de alimentos para garantizar la protección y alargar la vida útil del producto (Bugnicourt et al., 2014).

Las temperaturas de transición vítrea y de fusión del PHB pueden variar con el peso molecular y con el porcentaje del monómero 3HV presente en la estructura. La  $T_m$  del polímero disminuye con menores pesos molecular y con mayores porcentajes de 3HV. En líneas generales, la  $T_g$  se encuentra alrededor de los  $5^\circ\text{C}$  y la  $T_m$  varía entre  $173$  y  $180^\circ\text{C}$  (Bordes et al., 2009).

La muy alta susceptibilidad del PHB a la degradación térmica, representa uno de los mayores problemas de este poliéster, especialmente con respecto a su procesamiento. Considerando su punto de fusión, la temperatura de procesamiento de PHB debería ser

de al menos 190°C. La temperatura de descomposición del PHB se encuentra alrededor de los 270°C, pero entre los 180 y 200°C puede comenzar a ocurrir escisión de la cadena polimérica (Erceg et al., 2005). De esta forma, la degradación térmica avanza rápidamente y resulta imposible evitar una cierta descomposición del polímero a veces sustancial, con una disminución de su peso molecular (Kopinke et al., 1996) y, en consecuencia, con un efecto pronunciado sobre sus propiedades mecánicas finales.

Debido a la baja densidad de nucleación del PHB, su estructura cristalina consiste en un pequeño número de esferulitas de gran tamaño. Esto afecta sus propiedades mecánicas, específicamente reduciendo el alargamiento a rotura y aumentando la fragilidad de las piezas y películas moldeadas (Barham et al., 1984). Presenta una resistencia a la tracción relativamente alta (30-35 MPa) y un alargamiento a rotura pobre (~5%) (Bugnicourt et al., 2014).

La solubilidad del PHB es alta en solventes como cloroformo, diclorometano, N,N-dimetilformamida, anhídrido acético y ácido acético, entre otros. Presenta solubilidad parcial en dioxano, tolueno, piridina, benceno y xileno; y resulta insoluble en solventes como agua, en algunos alcoholes como el metanol, etanol e isopropanol, en alcanos como n-hexano y n-heptano, en tetrahidrofurano, acetato de etilo y dietil éter (Chodak, 2008).

A diferencia de otros biopolímeros, el PHB presenta buenas propiedades de barrera frente a gases y vapor de agua debido a su elevada cristalinidad, lo que ofrece un gran potencial para aplicaciones de envasado. Por ejemplo, el PHB presenta mejores propiedades de barrera que el PET (Sanchez-Garcia et al., 2008). Además, es relativamente resistente a la degradación hidrolítica y no es tóxico (Bugnicourt et al., 2014).

### **1.7.3 Procesado del PHB**

El PHB puede ser procesado en estado fundido utilizando tecnologías convencionales como extrusión o moldeo por inyección. Sin embargo, existen varios factores que limitan su procesabilidad (Koller et al., 2010). En primer lugar, el polímero fundido posee baja viscosidad y elasticidad, lo que requiere de condiciones bastante precisas para la extrusión o el moldeo por inyección (Chodak, 2008). Otro factor, y quizás el más importante, consiste en la baja estabilidad térmica del PHB ya que muestra una ventana estrecha para las condiciones de procesamiento con temperaturas de fusión y degradación muy próximas entre sí. Esto da lugar a una disminución sustancial en el peso molecular durante el procesamiento en fundido, llevando a propiedades finales pobres del material. Por estos motivos la temperatura de procesamiento de PHB debe ser rigurosamente controlada y se debe encontrar un compromiso entre un grado aceptable de degradación térmica y propiedades finales deseadas (Chodak, 2008).

### **1.7.4 Mecanismo de biodegradación del PHB**

El PHB puede ser biodegradado por una amplia variedad de microorganismos ubicuos en muchos ecosistemas, tanto en condiciones aerobias como anaerobias, sin la formación de productos tóxicos. Dichos microorganismos no necesariamente son acumuladores de PHB, sino que utilizan como fuente de carbono exógena estos polímeros extracelulares liberados por células muertas acumuladoras de PHB (González García et al., 2013).

El gran tamaño de los polímeros individuales les impide ser transportados a través de la membrana celular, por lo tanto el microorganismo debe tener la capacidad de hidrolizarlos en sus correspondientes monómeros (hidroxiácidos) (González García et al., 2013). Los microorganismos colonizan la superficie de los polímeros, secretando

despolimerasas, las que hidrolizan los enlaces éster del PHB generando oligómeros y subsecuentemente monómeros (Shirakura et al., 1986). Estos últimos, son suficientemente pequeños para pasar a través de la membrana microbiana semipermeable para ser metabolizados en dióxido de carbono y agua en condiciones aeróbicas (González García et al., 2013). La degradación enzimática causada por los microbios ocurre solo en la superficie del polímero, originando una significativa erosión superficial (Muhammadi et al., 2015).

La degradación hidrolítica del PHB es generalmente un proceso lento que lleva varios meses; esto se debe a la muy alta cristalinidad y a la naturaleza hidrófoba de las largas cadenas colgantes de alquilo (Renard et al., 2004). Por este motivo, se requiere un ambiente microbiano para la degradación del PHB y no se ve afectado solo por la humedad (Shah et al., 2008). El principal mecanismo de biodegradación del PHB es entonces el enzimático, a diferencia del PLA el cual no se biodegrada sin que ocurra previamente un proceso de hidrólisis (Siracusa et al., 2008).

El tiempo que demora la degradación depende de la naturaleza propia del polímero, así como también de las condiciones ambientales a las que sea expuesto. Se ha observado degradación de PHB en condiciones mesófilas y termófilas y en gran cantidad de ambientes incluyendo aerobios, anaerobios, salinos y marinos, entre otros (Serrano Riaño, 2010).

### **1.7.5 Aplicaciones del PHB en el envasado**

En la actualidad, no existen aplicaciones que utilicen PHB en grandes volúmenes principalmente por su elevado costo comparado con polímeros convencionales, por su alta rigidez y fragilidad y su estrecha ventana de procesabilidad (Erceg et al., 2005). Sin embargo, se han desarrollado productos comerciales como botellas biodegradables para

jugos, *shampoo* y aceite para motores, varios contenedores, rastrillos y bandejas para pescado y carne (González García et al., 2013).

En general, el PHB presenta propiedades parecidas a las del PP y supera al PE en algunos parámetros (Chodak, 2008), dos de los plásticos convencionales de la industria petroquímica de mayor uso. La principal desventaja de este polímero es su baja deformación a rotura, ocasionada principalmente por la presencia de grandes cristales en forma de esferulitas. No obstante, muestra una resistencia y un módulo elástico relativamente altos, lo que representa un punto de partida adecuado para posibles modificaciones del polímero ya que existe un gran margen en estos parámetros para aumentar la deformabilidad y la tenacidad. Asimismo, presenta una baja permeabilidad al vapor de agua y gases, lo que es ciertamente una propiedad interesante en posibles aplicaciones para el envasado (Chodak, 2008).

La modificación física del PHB mediante el mezclado con otros polímeros y/o incorporación de plastificantes son formas eficientes para mejorar ciertas propiedades finales del material, intentando conservar a la vez las características positivas inherentes del polímero.

## **1.8 Mezclas de PLA-PHB**

Tanto PLA como PHB, dos poliésteres biodegradables y de origen renovable, poseen características que los convierten en materiales adecuados para determinados usos dentro de la industria del envasado; y efectivamente moderados volúmenes de envases comerciales fabricados a partir de PLA o PHB son hoy una realidad. Sin embargo, sus aplicaciones dentro de este campo aún son limitadas debido a que poseen ciertas propiedades que resultan insuficientes. En este sentido, existen varias estrategias para mejorar o corregir ciertos parámetros de los polímeros y así contrarrestar estas

limitaciones; como por ejemplo la modificación química de la estructura o modificaciones físicas mediante mezclado con otros polímeros y/o aditivos o copolimerización. Desde un punto de vista industrial, la modificación mediante mezclado en fundido de polímeros es particularmente interesante porque es una tecnología de procesamiento moderadamente simple y rentable que permite obtener formulaciones de envasado simples con el rendimiento deseado al variar la composición de la mezcla.

Las mezclas físicas de PLA y PHB se presentan entonces como un método interesante para modificar las propiedades de cada polímero que resultan desfavorables, y aunar aquellas favorables de manera de obtener un resultado sinérgico. Asimismo, ambos poliésteres poseen temperaturas de fusión muy similares por lo que las técnicas de mezclado en fundido son altamente factibles (Khosravi-Darani & Bucci, 2015). En la Tabla 1.2 se resumen las principales ventajas y desventajas de PLA y PHB para aplicaciones en el envasado. La pobre capacidad de procesamiento y conformabilidad de PHB es quizás el principal inconveniente que limita sus usos industriales y su combinación con PLA representa una forma alternativa de introducirlo en el mercado al mismo tiempo que se mejoran las propiedades de PLA (Arrieta et al., 2017b).

**Tabla 1.2** Principales propiedades de PLA y PHB con especial incidencia en su utilización como material para envasado.

	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
PLA	Biodegradable y compostable	Frágil y quebradizo
	Propiedades mecánicas ~ PET y PS	Alta permeabilidad a gases y vapores
	Resistente a grasas	Susceptible de hidrólisis
	Técnicas de procesado convencionales Alta transparencia	
PHB	Biodegradable y compostable	Frágil y quebradizo
	Baja permeabilidad a gases y vapores	Inestabilidad térmica
	Protección UV	Difícil procesado
	Resistente a grasas y a disolventes	Viscosidad en fundido muy baja
	Estable frente a la hidrólisis	

Las mezclas de PLA-PHB han sido estudiadas en los últimos años (Bartczak et al., 2013; Blümm & Owen, 1995; Chang L. & Woo, 2012; Furukawa et al., 2005; Ni et al., 2009; Vogel & Siesler, 2008; Zhang M. & Thomas, 2011), tanto para mejorar las propiedades del PLA, como para mejorar las propiedades del PHB. La miscibilidad entre el PLA y el PHB depende de distintos factores como la masa molar, la temperatura utilizada durante el proceso de mezclado y la proporción de cada biopolímero en la mezcla. Algunos estudios han indicado que el PLA muestra miscibilidad limitada o parcial con PHB de baja masa molar (Bartczak et al., 2013; Hu et al., 2008); otros trabajos han demostrado que las mezclas de PLA-PHB son totalmente miscibles en estado fundido (Blümm & Owen, 1995; Focarete et al., 1998). En este sentido, Zhang et al. (1996) encontraron que las mezclas de PLA-PHB preparadas a alta temperatura exhibieron mayor miscibilidad que las mismas mezclas preparadas con disolvente a temperatura ambiente. Este efecto, de mayor miscibilidad entre el PLA y el PHB en su estado fundido, podría deberse a que ocurre una reacción de transesterificación entre el PLA y las cadenas de PHB a la temperatura de proceso (Zhang L. et al., 1996; Zhang M. & Thomas, 2011). La compatibilidad de los polímeros también depende de la proporción de cada uno en la mezcla; para obtener una compatibilidad óptima entre los dos polímeros es necesario que uno de ellos sea la fase mayoritaria que domine el comportamiento de la mezcla. De esta forma, en el presente trabajo se propone el estudio de un amplio rango de composiciones de mezclas PLA-PHB, donde ambos polímeros sean tanto componente mayoritario como minoritario y así analizar las cantidades adecuadas para optimizar las propiedades finales según la aplicación deseada.

En general, se reportó que las mezclas de PLA-PHB exhiben mejores propiedades de barrera que el PLA puro (Armentano et al., 2015a; Arrieta et al., 2014d) debido a la presencia del PHB semicristalino. No obstante, otras propiedades como la fragilidad de

las mezclas no se vieron mejoradas; los valores de elongación a rotura permanecieron relativamente bajos (mejoras inferiores al 1%) (Abdelwahab et al., 2012; Arrieta et al., 2014c). Por lo tanto, se han propuesto varias estrategias para mejorar su procesabilidad, incluyendo mezclarlas con un tercer componente, como la adición de plastificantes (Abdelwahab et al., 2012; Arrieta et al., 2015, 2014d; Burgos et al., 2017). Se ha demostrado que la plastificación de materiales basados en PLA-PHB es una forma efectiva de aumentar la flexibilidad de la mezcla y de mejorar la compatibilidad entre los biopolímeros (Abdelwahab et al., 2012; Armentano et al., 2015a, 2015b; Arrieta et al., 2015, 2014d). Por ejemplo, valores de elongación a rotura reportados para mezclas PLA-PHB 75:25 plastificadas con diferentes aditivos están en el rango del 6 a 15% para poli(etilenglicol) (PEG) (Arrieta et al., 2014d), D-limoneno (Arrieta et al., 2014c) y Lapol 108 (Abdelwahab et al., 2012), y 90% para el acetiltributilcitrato (ATBC) (Arrieta et al., 2015). Si bien se han obtenido mejoras, aún resultan insuficientes para su uso en aplicaciones como películas flexibles.

En el presente trabajo de tesis se propone el uso de un plastificante alternativo de origen natural como aditivo para las mezclas PLA-PHB, denominado tributirato de glicerol o tributirín (TB). Según la revisión bibliográfica realizada, no se ha informado hasta el momento el uso de dicho plastificante en sistemas PLA-PHB. El TB es un triglicérido hidrófobo de bajo peso molecular presente naturalmente en grasas y aceites. Se ha descrito como un aditivo biodegradable adecuado para poliésteres como PHB, reduciendo su  $T_g$  continuamente con un aumento en el contenido de TB (Yoshie et al., 2000). Asimismo, existe una creciente tendencia industrial a cambiar los plastificantes tradicionales por plastificantes naturales debido al fenómeno de la migración, que podría dar lugar a posibles riesgos para la salud humana y el medio ambiente (Arrieta et al., 2017c; Fenollar et al., 2013). Además, el carácter biodegradable del TB no

comprometería la biodegradabilidad final del material polimérico desarrollado e incluso podría llegar a mejorarla, permitiendo desarrollar un envase 100% de origen renovable y biodegradable.

## 1.9 Plastificantes

La adición de plastificantes es una de las estrategias más empleadas para modificar las propiedades de los polímeros, en concreto para aumentar su ductilidad y facilitar su procesado. Los plastificantes más empleados en la industria son compuestos orgánicos, habitualmente en estado líquido, que se añaden al polímero en cantidades que varían entre el 5 % y el 50 % en peso (Wypych, 2004).

El principal efecto de la incorporación de plastificantes a una matriz polimérica es la disminución de su temperatura de transición vítrea, reduciendo a su vez la rigidez del polímero, su viscosidad en estado fundido y su módulo elástico (Wypych, 2004). El mecanismo de plastificación puede ser explicado mediante la teoría del volumen libre. La misma plantea que la introducción de moléculas pequeñas de plastificante entre las cadenas poliméricas aumenta el volumen libre en dicha estructura facilitando la movilidad de las moléculas del polímero y, de esta manera, reduciendo el valor de Tg del sistema y aumentando su flexibilidad (Jamshidian et al., 2010).

La selección del plastificante para un polímero determinado se basa principalmente en su compatibilidad, en su eficacia para mejorar la ductilidad del material a una cierta concentración, en el menor costo posible y en los requisitos de la aplicación final (Jamshidian et al., 2010).

Existen diferentes formas de determinar la miscibilidad entre dos componentes de un sistema binario; por ejemplo, calculando los parámetros de solubilidad y/o de interacción, utilizando técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para

observar las  $T_g$ , o definiendo una correlación mediante la ecuación de Gordon-Taylor para las  $T_g$  calculadas para sistemas binarios con diferentes composiciones (Pajula et al., 2010).

Teniendo en cuenta que los plastificantes actúan a nivel molecular y son fundamentalmente compuestos en estado líquido, es necesario que los parámetros de solubilidad del aditivo y del polímero presenten una cierta proximidad para que tengan una elevada miscibilidad y, en consecuencia, den lugar a mezclas de alta homogeneidad y estabilidad (Jamshidian et al., 2010). El parámetro de solubilidad ( $\delta$ ) está relacionado con la energía de cohesión entre los componentes de una mezcla y refleja las interacciones intermoleculares de cada sustancia de forma individual. Existen varias aproximaciones para la estimación del  $\delta$ , entre las cuales se destaca la propuesta por Hildebrand (Barton, 1985), como la relación entre la energía de vaporización ( $\Delta E$ ) y el volumen molar ( $V$ ), o lo que es lo mismo “densidad de energía cohesiva”, tal como se define en la Ecuación 1.1.

$$\delta = \left( \frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2} \quad \text{(Ecuación 1.1)}$$

Sin embargo, el cálculo de  $\delta$  para un polímero no es sencillo ya que, en general, estos materiales no se pueden vaporizar sin descomponerse. El método de Small (Small, 1953) es el más utilizado para estimar dichos parámetros y se basa en la contribución que cada átomo o grupo de átomos hace a la estructura global del polímero de acuerdo a sus energías cohesivas, tal como se muestra en la Ecuación 1.2.

$$\delta = \frac{\rho \Sigma F}{M} \quad \text{(Ecuación 1.2)}$$

donde  $\rho$  es la densidad,  $M$  la masa molar de la unidad repetitiva del polímero y  $\Sigma F$  la suma de las constantes de atracción molar de cada grupo presente en la estructura química

del componente. Dichas constantes fueron calculadas por Small en base a datos de presión de vapor y calores latentes de vaporización de líquidos referidos a 25°C, y se encuentran tabuladas en bibliografía (Small, 1953).

El cálculo del parámetro de interacción de Flory-Huggins ( $\chi_{12}$ ) es otra manera de evaluar la miscibilidad termodinámica entre dos componentes. Uno de los métodos más utilizados para estimar  $\chi_{12}$  incluye la determinación de los parámetros de solubilidad utilizando la teoría de la contribución grupal (Pillin et al., 2006; Szabó et al., 2004). El parámetro se define en la Ecuación 1.3, donde  $\delta_1$  y  $\delta_2$  son los parámetros de solubilidad de polímero y plastificante, respectivamente,  $V_r$  es el volumen molar de una unidad repetitiva del polímero,  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta.

$$\chi_{12} = \frac{V_r}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{(Ecuación 1.3)}$$

Valores muy pequeños de  $\chi_{12}$  implican una buena interacción. Las mezclas con  $\chi_{12} < 0.5$  (Pillin et al., 2006) pueden considerarse miscibles y sin separación de fases y, por lo tanto, solo se debe hallar una única temperatura de transición vítrea para la mezcla. Valores altos de  $\chi_{12}$  serán indicativos de interacciones desfavorables.

Dado que la Tg es un indicador de la movilidad de las cadenas de un polímero, la eficacia de un plastificante tras su incorporación a una matriz polimérica se puede evaluar determinando el descenso en la Tg del sistema y el aumento en la ductilidad del material. Dicha eficacia depende de una serie de factores como la estructura química del plastificante, su masa molar, su concentración en la matriz del polímero, su polaridad, densidad y presencia de puentes de hidrógeno. Se suelen emplear modelos matemáticos que describen la interacción entre el polímero y el plastificante a partir del conocimiento de las propiedades de los componentes puros, permitiendo estimar de forma teórica el

valor de la  $T_g$  de un sistema y por tanto la eficacia del proceso de plastificación (Wypych, 2004). Entre ellas, se destacan la ecuación de Fox, utilizada para sistemas en los que dominan las interacciones débiles, y la ecuación de Gordon-Taylor.

Uno de los modelos más simples es el de Fox (Brostow et al., 2008) para mezclas miscibles binarias, cuya ecuación permite calcular el valor teórico de  $T_g$  de una mezcla a partir de la fracción másica de cada componente en la mezcla ( $w_1$  y  $w_2$ ) y de sus valores de  $T_g$  en estado puro ( $T_{g1}$  y  $T_{g2}$ ), según se indica en la Ecuación 1.4.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad \text{(Ecuación 1.4)}$$

Otra ecuación utilizada es la de Gordon-Taylor (GT) (Brostow et al., 2008) (Ecuación 1.5), donde el parámetro  $k_{GT}$  es un parámetro de ajuste de curva que representa la miscibilidad del sistema; tiene que ser evaluado a partir de datos experimentales y representa contribuciones desiguales de cada componentes en la mezcla. El componente con la temperatura de transición vítrea más alta se indica con el número “2”. Es posible expresar a  $k_{GT}$  como  $K(T_{g1}/T_{g2})$ ; cuando  $K=1$  da como resultado la relación simplificada de Fox (Jost & Kopitzky, 2015).

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k_{GT} w_2 T_{g2}}{w_1 + k_{GT} w_2} \quad \text{(Ecuación 1.5)}$$

Según GT, un valor de  $K$  cercano a la unidad indica muy buena miscibilidad entre los componentes de la mezcla, mientras que un valor demasiado alto o bajo indica una miscibilidad limitada (Iannace et al., 1994; Richards et al., 2008).

En el caso del envasado de alimentos, las sustancias que pueden ser utilizadas como plastificantes, además de los requisitos anteriormente mencionados, no deben ser volátiles en las condiciones de procesado y tampoco deben exudar durante su vida útil, ya que además de provocar la pérdida de propiedades del material, el plastificante podría

difundir hacia el alimento y provocar un riesgo para la salud. Es por ello que deben ser sustancias no tóxicas y permitidas por la normativa vigente de aditivos para materiales plásticos destinados a la elaboración de envases y equipamientos en contacto con alimentos (CAC, Código Alimentario Argentino).

### **1.10 Nanocompuestos**

La investigación y el desarrollo de materiales nanocompuestos poliméricos ha tenido un notable crecimiento en el sector del embalaje. La adición de nanopartículas permite modular las propiedades físico-químicas de los polímeros y conducir a mejoras de propiedades específicas como las de barrera, resistencia mecánica y estabilidad térmica de las matrices poliméricas (Arora & Padua, 2010). En particular, en el desarrollo de materiales de embalaje es interesante el uso de nanopartículas para mejorar el rendimiento de barrera ya que las mismas pueden crear caminos más tortuosos y aumentar de esta forma la longitud efectiva del recorrido de moléculas pequeñas, como gases y vapores (Arrieta et al., 2017a).

Un nanocompuesto polimérico es un material caracterizado por la dispersión homogénea de partículas de relleno de dimensiones nanométricas en el interior de una matriz polimérica. Dichas partículas, conocidas como nanocargas o nanorefuerzos, deben tener al menos una de las dimensiones en el orden de los nanómetros (Jamshidian et al., 2010), y no suelen superar el 10% del peso final del material. Las nanopartículas pueden clasificarse según su relación de aspecto y geometría (Chivrac et al., 2009), en nanopartículas isodimensionales con 3 dimensiones nanométricas (ej., sílice) (Jamshidian et al., 2010), nanopartículas aciculares (*whiskers*) con 2 dimensiones nanométricas (ej., nanotubos de carbono o nanocristales de celulosa) (Avérous & Pollet, 2012b) y, por

último, nanopartículas en forma de láminas con 1 dimensión nanométrica (ej., nanoarcillas) (Jamshidian et al., 2010).

Las nanocargas también pueden ser clasificadas según su origen (natural, semisintético o sintético) (Raquez et al., 2013). En este sentido, para formulaciones de nanocompuestos de matriz biopolimérica donde interesa conservar las características de material biobasado y biodegradable se prefiere reforzar la matriz polimérica con nanocargas de origen natural obteniendo así un bio-nanocompuesto.

Las nanopartículas derivadas de los polisacáridos se encuentran entre las más estudiadas para su aplicación en envases debido, entre otras cosas, a que se ha observado una correcta dispersión de las nanocargas mezclando los componentes en su estado fundido lo que permite adaptar el proceso a escala industrial (Chivrac et al., 2009). Los polisacáridos son las macromoléculas más abundantes en la biosfera. Estos carbohidratos complejos constituidos por monosacáridos unidos por enlaces glucosídicos son uno de los principales elementos estructurales de plantas y de exoesqueleto de animales (por ejemplo, celulosa, lignina, quitosano, quitina, etc.) o representan un papel clave en el almacenamiento de energía de plantas (por ejemplo, almidón, paramilo, etc.) (Chivrac et al., 2009).

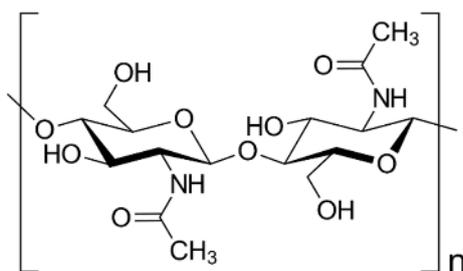
En el caso particular de la producción de películas a base de PLA-PHB, donde se requiere la utilización de plastificantes para modular la compatibilidad y flexibilidad de la mezcla, las mejoras en el rendimiento de barrera impartidas por el PHB semicristalino se ven afectadas por la presencia del plastificante. Por lo tanto, otras estrategias como el desarrollo de nanocompuestos pueden ser utilizadas para obtener materiales que tengan un buen equilibrio entre las propiedades estructurales y funcionales. En este sentido, se han publicado artículos científicos de matrices poliméricas de PLA-PHB reforzadas con nanocristales de celulosa (CNC) (Arrieta et al., 2014a, 2014b, 2016; Kiziltas et al., 2016),

revelando un leve aumento del módulo elástico y tensión última pero sin cambios significativos en las propiedades de barrera a gases o en la estabilidad térmica. Asimismo, se han encontrado muy pocas publicaciones de nanocargas alternativas de origen natural, renovable y biodegradable para estas mezclas. Esto indica que aún queda mucho por investigar en este campo.

### 1.11 Quitina y nanoquitina

La quitina es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza después de la celulosa, con reservas globales de 100 mil millones de toneladas (Kim, 2011). Está ampliamente distribuida en el reino animal y vegetal, constituyendo un importante recurso renovable. Forma parte de la estructura esquelética de muchos invertebrados como artrópodos, moluscos y anélidos. También se encuentra en el tejido estructural de algunas especies de hongos y algas (Peniche et al., 2008).

La quitina es un polímero lineal y semicristalino compuesto de unidades de N-acetilglucosamina unidas entre sí con enlaces  $\beta$ -1,4 (Zeng et al., 2012). Su estructura se muestra en la Figura 1.12. Las cadenas de quitina están organizadas en láminas, y éstas están firmemente unidas entre sí por una serie de enlaces puente de hidrógeno CO  $\cdots$  NH. Existe una gran similitud estructural entre quitina y celulosa; la diferencia entre ellas consiste en que el grupo hidroxilo del carbono C2 en la celulosa está sustituido por un grupo acetamida en la quitina. Ambos biopolímeros juegan roles similares, ya que ambos actúan como soporte estructural y materiales de defensa en organismos vivos (Peniche et al., 2008). Sin embargo, contrariamente a la celulosa, la quitina presenta actividad antimicrobiana gracias a su estructura química (Salaberria et al., 2015a).



**Figura 1.12** Estructura química de la quitina.

La quitina comercial se extrae de los desechos de crustáceos de la industria pesquera, siendo las principales fuentes los exoesqueletos de camarones, cangrejos, langostas, langostinos y krill (Peniche et al., 2008). A nivel global, se descartan aproximadamente 6 millones de toneladas de crustáceos por año (Coltelli et al., 2019). Estos desechos de crustáceos consisten en quitina (20 a 30 por ciento), proteínas (30 a 40 por ciento), sales inorgánicas (30 a 50 por ciento) y lípidos (0 a 14 por ciento); los porcentajes varían considerablemente con la especie y la estación. Las técnicas de extracción se basan principalmente en procesos químicos de hidrólisis de la proteína y la eliminación del material inorgánico (Peniche et al., 2008).

A pesar de su gran abundancia, la quitina fue durante mucho tiempo un recurso subutilizado, en comparación con otros polisacáridos (incluido el quitosano que es un derivado de la quitina), debido a su carácter insoluble. Es una tendencia bastante reciente que la quitina haya ganado importancia como una fuente prometedora de nuevos materiales, especialmente como un material nanoestructurado en forma de nanocristales y/o nanofibras de quitina (Salaberria et al., 2015b), en general llamadas aquí como nanopartículas de quitina (NPQ). Uno de los primeros trabajos científicos en el cual se describió el uso de NPQ como nuevos nanorefuerzos ecológicos en nanocompuestos termoplásticos, fue publicado por Paillet y Dusfresne en 2001 (Paillet & Dufresne, 2001).

Se han reportado distintas técnicas para preparar partículas de quitina de tamaño nanométrico con diferentes morfologías (Salaberria et al., 2015b), aunque la más ampliamente usada es la hidrólisis ácida, generalmente con ácido clorhídrico (HCl). Las importantes ventajas que presenta la nanoquitina como no toxicidad, baja densidad, insolubilidad en agua, biodegradabilidad, biocompatibilidad, fácil modificación superficial y especialmente su actividad antimicrobiana, favorecen su utilización en amplias áreas tales como nanocompuestos, envasado de alimentos, cosméticos, administración de fármacos e ingeniería de tejidos (Oun & Rhim, 2017). No obstante, la explotación de nanopartículas de quitina como una ruta para fabricar nanocompuestos con alto rendimiento y funcionalidades específicas, en particular por sus atractivas propiedades antifúngicas y de barrera, sigue siendo un campo de investigación vasto y bastante inexplorado (Salaberria et al., 2015a). Las NPQ se han usado como nanorefuerzo de varios polímeros como almidón (Chang et al., 2010; Salaberria et al., 2015a), carboximetilcelulosa (Oun & Rhim, 2017), quitosano (Araki et al., 2012), PVOH (Deng et al., 2014), PLA (Coltelli et al., 2019; Herrera et al., 2016a, 2016b) y PBAT (Meng et al., 2020). Sin embargo, hay muy pocos antecedentes publicados sobre el uso de nanoquitina en mezclas de polímeros biodegradables para sistemas similares a los estudiados en esta Tesis (Guan & Naguib, 2014).

## **1.12 Objeto de estudio**

### **1.12.1 Objetivo general**

El objetivo general de este trabajo es el desarrollo y la caracterización de materiales nanocompuestos totalmente biodegradables para su posible utilización en envases y/o embalaje.

### **1.12.2 Objetivos específicos**

- Obtener y caracterizar películas de mezclas de poli (ácido láctico) (PLA) / poli (3-hidroxi-butirato) (PHB) y plastificante, con el fin de obtener una mezcla biodegradable con propiedades mejoradas.
- Determinar la influencia de la mezcla de poliésteres y la morfología obtenida, en las propiedades térmicas, mecánicas, de barrera y en la biodegradación de los materiales obtenidos.
- Obtener y caracterizar nanopartículas de quitina a partir de quitina purificada por medio de hidrólisis ácida.
- Obtener y caracterizar nanocompuestos mediante el agregado de nanoquitina a las mezclas plastificadas de PLA y PHB obtenidas anteriormente y que hayan presentado el mejor balance de propiedades.
- Determinar la influencia de la nanoquitina en las propiedades finales de los nanocompuestos: morfológicas, térmicas, mecánicas, de hidrofobicidad, de barrera y biodegradación.
- Estudiar la factibilidad del uso de los materiales obtenidos para su posible aplicación en envases.

### 1.13 Referencias

- Abdelwahab, M. A., Flynn, A., Chiou, B.-S., Imam, S., Orts, W., & Chiellini, E. (2012). Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends. *Polymer Degradation and Stability*, 97(9), 1822–1828. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.036>
- Álvarez-Chávez, C. R., Edwards, S., Moure-Eraso, R., & Geiser, K. (2012). Sustainability of bio-based plastics: general comparative analysis and recommendations for improvement. *Journal of Cleaner Production*, 23(1), 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.10.003>
- Amass, W., Amass, A., & Tighe, B. (1998). A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polymer International*, 47(2), 89–144. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199810\)47:2<89::AID-PI86>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199810)47:2<89::AID-PI86>3.0.CO;2-F)
- Araki, J., Yamanaka, Y., & Ohkawa, K. (2012). Chitin-chitosan nanocomposite gels: reinforcement of chitosan hydrogels with rod-like chitin nanowhiskers. *Polymer Journal*, 44(7), 713–717. <https://doi.org/10.1038/pj.2012.11>
- Armentano, I, Fortunati, E., Burgos, N., Dominici, F., Luzi, F., Fiori, S., Jimenez, A., Yoon, K., Ahn, J., Kang, S., & Kenny, J. M. (2015a). Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems. *Express Polymer Letters*, 9(7), 583–596. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.55>
- Armentano, Ilaria, Fortunati, E., Burgos, N., Dominici, F., Luzi, F., Fiori, S., Jiménez, A., Yoon, K., Ahn, J., Kang, S., & Kenny, J. M. (2015b). Bio-based PLA\_PHB plasticized blend films: Processing and structural characterization. *LWT - Food Science and Technology*, 64(2), 980–988. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.06.032>
- Arora, A., & Padua, G. W. (2010). Review: Nanocomposites in food packaging. *Journal of Food Science*, 75(1), 43–49. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01456.x>
- Arrieta, M. ., Peponi, L., López, D., López, J., & Kenny, J. M. (2017a). An overview of nanoparticles role in the improvement of barrier properties of bioplastics for food packaging applications. In *Food Packaging* (pp. 391–424). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804302-8.00012-1>
- Arrieta, M. P., Fortunati, E., Dominici, F., López, J., & Kenny, J. M. (2015). Bionanocomposite films based on plasticized PLA-PHB/cellulose nanocrystal blends. *Carbohydrate Polymers*, 121, 265–275. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.12.056>
- Arrieta, M. P., Fortunati, E., Dominici, F., Rayón, E., López, J., & Kenny, J. M. (2014a). Multifunctional PLA-PHB/cellulose nanocrystal films: Processing, structural and thermal properties. *Carbohydrate Polymers*, 107(1), 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.044>
- Arrieta, M. P., Fortunati, E., Dominici, F., Rayón, E., López, J., & Kenny, J. M. (2014b). PLA-PHB/cellulose based films: Mechanical, barrier and disintegration properties. *Polymer Degradation and Stability*, 107, 139–149. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.010>

- Arrieta, M. P., López, J., Hernández, A., & Rayón, E. (2014c). Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. *European Polymer Journal*, 50(1), 255–270. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.11.009>
- Arrieta, M. P., López, J., López, D., Kenny, J. M., & Peponi, L. (2016). Biodegradable electrospun bionanocomposite fibers based on plasticized PLA-PHB blends reinforced with cellulose nanocrystals. *Industrial Crops and Products*, 93, 290–301. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.058>
- Arrieta, M. P., Samper, M., Aldas, M., & López, J. (2017b). On the use of PLA-PHB blends for sustainable food packaging applications. *Materials*, 10(9), 1–26. <https://doi.org/10.3390/ma10091008>
- Arrieta, M. P., Samper, M. D., Jiménez-López, M., Aldas, M., & López, J. (2017c). Combined effect of linseed oil and gum rosin as natural additives for PVC. *Industrial Crops and Products*, 99, 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.02.009>
- Arrieta, M. P., Samper, M. D., López, J., & Jiménez, A. (2014d). Combined Effect of Poly(hydroxybutyrate) and Plasticizers on Polylactic acid Properties for Film Intended for Food Packaging. *Journal of Polymers and the Environment*, 22(4), 460–470. <https://doi.org/10.1007/s10924-014-0654-y>
- Auras, R. A., Harte, B., Selke, S., & Hernandez, R. (2003). Mechanical, Physical, and Barrier Properties of Poly(Lactide) Films. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 19(2), 123–135. <https://doi.org/10.1177/8756087903039702>
- Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, 4(9), 835–864. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>
- Averous, L. (2004). Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews*, 44(3), 231–274.
- Avérous, L. (2008). Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. In N. Belgacem & A. Gandini (Eds.), *Monomers, Polymers and Composites from renewable resources* (pp. 433–450). Elsevier Limited Publication.
- Avérous, L., & Pollet, E. (2012a). Biodegradable Polymers. In *Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology* (Vol. 50). <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4108-2>
- Avérous, L., & Pollet, E. (2012b). Green Nano-Biocomposites. In Luc Avérous & E. Pollet (Eds.), *Green Energy and Technology* (Vol. 50). Springer London. <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4108-2>
- Barham, P. J., Keller, A., Otun, E. L., & Holmes, P. A. (1984). Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. *Journal of Materials Science*, 19(9), 2781–2794. <https://doi.org/10.1007/BF01026954>
- Bartczak, Z., Galeski, A., Kowalczyk, M., Sobota, M., & Malinowski, R. (2013). Tough blends of poly(lactide) and amorphous poly([R,S]-3-hydroxy butyrate) - Morphology and properties. *European Polymer Journal*, 49(11), 3630–3641. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.07.033>

- Barton, A. F. M. (1985). Applications of solubility parameters and other cohesion parameters in polymer science and technology. *Pure and Applied Chemistry*, 57(7), 905–912. <https://doi.org/10.1351/pac198557070905>
- Bhattacharya, S., Dubey, S., Singh, P., Shrivastava, A., & Mishra, S. (2016). Biodegradable polymeric substances produced by a marine bacterium from a surplus stream of the biodiesel industry. *Bioengineering*, 3(4). <https://doi.org/10.3390/bioengineering3040034>
- Blümm, E., & Owen, A. J. (1995). *Miscibility, crystallization and melting of poly (3-hydroxybutyrate) / poly (L-lactide) blends*. 36(21), 4077–4081.
- Bordes, P., Pollet, E., & Avérous, L. (2009). Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*, 34, 125–155.
- Braunegg, G., Lefebvre, G., & Genser, K. F. (1998). Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: Physiological and engineering aspects. *Journal of Biotechnology*, 65(2–3), 127–161. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(98\)00126-6](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(98)00126-6)
- Brostow, W., Chiu, R., Kalogeras, I. M., & Vassilikou-Dova, A. (2008). Prediction of glass transition temperatures: Binary blends and copolymers. *Materials Letters*, 62(17–18), 3152–3155. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.02.008>
- Bugnicourt, E., Cinelli, P., Lazzeri, A., & Alvarez, V. (2014). Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. *Express Polymer Letters*, 8(11), 791–808. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.82>
- Burgos, N., Armentano, I., Fortunati, E., Dominici, F., Luzi, F., Fiori, S., Cristofaro, F., Visai, L., Jimenez, A., & Kenny, J. M. (2017). Functional Properties of Plasticized Bio-Based Poly(Lactic Acid)\_Poly(Hydroxybutyrate) (PLA\_PHB) Films for Active Food Packaging. *Food and Bioprocess Technology*, 10(4), 770–780. <https://doi.org/10.1007/s11947-016-1846-3>
- Carrasco, F., Pagès, P., Gámez-Pérez, J., Santana, O. O., & MasPOCH, M. L. (2010). Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability*, 95(2), 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045>
- Chang, L., & Woo, E. M. (2012). Crystallization of poly(3-hydroxybutyrate) with stereocomplexed polylactide as biodegradable nucleation agent. *Polymer Engineering & Science*, 52(7), 1413–1419. <https://doi.org/10.1002/pen.23081>
- Chang, P. R., Jian, R., Yu, J., & Ma, X. (2010). Starch-based composites reinforced with novel chitin nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 80(2), 420–425. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.11.041>
- Chivrac, F., Pollet, E., & Avérous, L. (2009). Progress in nano-biocomposites based on polysaccharides and nanoclays. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 67(1), 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.09.002>
- Chodak, I. (2008). Polyhydroxyalkanoates: Origin, Properties and Applications. In N. Belgacem & A. Gandini (Eds.), *Monomers, Polymers and Composites from renewable resources* (pp. 451–477). Elsevier Limited Publication.

- Coltelli, M.-B., Cinelli, P., Gigante, V., Aliotta, L., Morganti, P., Panariello, L., & Lazzeri, A. (2019). Chitin Nanofibrils in Poly(Lactic Acid) (PLA) Nanocomposites: Dispersion and Thermo-Mechanical Properties. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(3), 504. <https://doi.org/10.3390/ijms20030504>
- Conn, R. E., Kolstad, J. J., Borzelleca, J. F., Dixler, D. S., Filer, L. J., Ladu, B. N., & Pariza, M. W. (1995). Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer. *Food and Chemical Toxicology*, 33(4), 273–283. [https://doi.org/10.1016/0278-6915\(94\)00145-E](https://doi.org/10.1016/0278-6915(94)00145-E)
- Deng, Q., Li, J., Yang, J., & Li, D. (2014). Optical and flexible  $\alpha$ -chitin nanofibers reinforced poly(vinyl alcohol) (PVA) composite film: Fabrication and property. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 67, 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.08.013>
- Emblem, A. (2012). *Packaging Technology: Fundamentals, Materials and Processes, 1st Edition, Ch. 13: Plastics properties for packaging materials*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9780857095701.2.287>
- Erceg, M., Kovačić, T., & Klarić, I. (2005). Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. *Polymer Degradation and Stability*, 90(2), 313–318. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.048>
- European Bioplastics. (2019). *Bioplastics market data*. <https://www.european-bioplastics.org/market/>
- Fenollar, O., Garcia-Sanoguera, D., Sanchez-Nacher, L., Boronat, T., López, J., & Balart, R. (2013). Mechanical and Thermal Properties of Polyvinyl Chloride Plasticized with Natural Fatty Acid Esters. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52(8), 761–767. <https://doi.org/10.1080/03602559.2013.763352>
- Focarete, M. L., Ceccorulli, G., Scandola, M., & Kowalczyk, M. (1998). Further Evidence of Crystallinity-Induced Biodegradation of Synthetic Atactic Poly(3-hydroxybutyrate) by PHB-Depolymerase A from *Pseudomonas lemoignei*. Blends of Atactic Poly(3-hydroxybutyrate) with Crystalline Polyesters. *Macromolecules*, 31(24), 8485–8492. <https://doi.org/10.1021/ma981115e>
- Furukawa, T., Sato, H., Murakami, R., Zhang, J., Duan, Y. X., Noda, I., Ochiai, S., & Ozaki, Y. (2005). Structure, dispersibility and crystallinity of poly (hydroxybutyrate)/ poly(l-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry. *Macromolecules*, 38(15), 6445–6454. <https://doi.org/10.1021/ma0504668>
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- Gontard, N., Bruzaud, S., & Ghiglione, J.-F. (2019). *Biodegradable and Compostable Bioplastics*. <https://www.sphere.eu/fr/les-bioplastiques-biodegradables-et-compostables/>
- González García, Y., Meza Contreras, J. C., González Reynoso, O., & Córdova López, J. A. (2013). Síntesis y biodegradación de polihidroxialcanoatos: Plásticos de origen microbiano. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 29(1), 77–115.
- Gonzalez, M. F., Ruseckaite, R. A., & Cuadrado, T. R. (1999). Structural changes of polylactic-acid (PLA) microspheres under hydrolytic degradation. *Journal of Applied Polymer*

- Science*, 71(8), 1223–1230. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990222\)71:8<1223::AID-APP2>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990222)71:8<1223::AID-APP2>3.0.CO;2-I)
- Grijpma, D. W., Altpeter, H., Bevis, M. J., & Feijen, J. (2002). Improvement of the mechanical properties of poly(D,L-lactide) by orientation. *Polymer International*, 51(10), 845–851. <https://doi.org/10.1002/pi.988>
- Grizzi, I., Garreau, H., Li, S., & Vert, M. (1995). Hydrolytic degradation of devices based on poly(dl-lactic acid) size-dependence. *Biomaterials*, 16(4), 305–311. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(95\)93258-F](https://doi.org/10.1016/0142-9612(95)93258-F)
- Guan, Q., & Naguib, H. E. (2014). Fabrication and Characterization of PLA/PHBV-Chitin Nanocomposites and Their Foams. *Journal of Polymers and the Environment*, 22(1), 119–130. <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0625-8>
- Herrera, N., Roch, H., Salaberria, A. M., Pino-Orellana, M. A., Labidi, J., Fernandes, S. C. M., Radic, D., Leiva, A., & Oksman, K. (2016a). Functionalized blown films of plasticized polylactic acid/chitin nanocomposite: Preparation and characterization. *Materials and Design*, 92, 846–852. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.083>
- Herrera, N., Salaberria, A. M., Mathew, A. P., & Oksman, K. (2016b). Plasticized polylactic acid nanocomposite films with cellulose and chitin nanocrystals prepared using extrusion and compression molding with two cooling rates: Effects on mechanical, thermal and optical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 83, 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.05.024>
- Hu, Y., Sato, H., Zhang, J., Noda, I., & Ozaki, Y. (2008). Crystallization behavior of poly(l-lactic acid) affected by the addition of a small amount of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer*, 49(19), 4204–4210. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.07.031>
- Huang, S. J. (1995). Polymer waste management-biodegradation, incineration and recycling. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 32(4), 593–597. <https://doi.org/10.1080/10601329508010272>
- Iannace, S., Ambrosio, L., Huang, S. J., & Nicolais, L. (1994). Poly(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)/Poly-L-lactide blends: Thermal and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 54(10), 1525–1535. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070541017>
- Inkinen, S., Hakkarainen, M., Albertsson, A.-C., & Södergård, A. (2011). From Lactic Acid to Poly(lactic acid) (PLA): Characterization and Analysis of PLA and Its Precursors. *Biomacromolecules*, 12(3), 523–532. <https://doi.org/10.1021/bm101302t>
- Jamshidian, M., Tehrany, E. A., Imran, M., Jacquot, M., & Desobry, S. (2010). Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9(5), 552–571. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>
- John, R. P., Nampoothiri, K. M., & Pandey, A. (2007). Fermentative production of lactic acid from biomass: an overview on process developments and future perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 74(3), 524–534. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0779-6>

- Jost, V., & Kopitzky, R. (2015). Blending of Polyhydroxybutyrate-co-valerate with Polylactic Acid for Packaging Applications – Reflections on Miscibility and Effects on the Mechanical and Barrier Properties. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 29(2), 221–246. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.2257>
- Kasemsap, C., & Wantawin, C. (2007). Batch production of polyhydroxyalkanoate by low-polyphosphate-content activated sludge at varying pH. *Bioresource Technology*, 98(5), 1020–1027. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.04.035>
- Khosravi-Darani, K., & Bucci, D. Z. (2015). Application of poly(hydroxyalkanoate) in food packaging: Improvements by nanotechnology. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 29(2), 275–285. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.2260>
- Kim, S.-K. (Ed.). (2011). *Chitin, Chitosan, Oligosaccharides and Their Derivatives. Biological Activities and Applications*. CRC Press. Taylor & Francis Group.
- Kiziltas, A., Nazari, B., Erbas Kiziltas, E., Gardner, D. J., Han, Y., & Rushing, T. S. (2016). Method to reinforce polylactic acid with cellulose nanofibers via a polyhydroxybutyrate carrier system. *Carbohydrate Polymers*, 140, 393–399. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.059>
- Koller, M., Salerno, A., Dias, M., Reiterer, A., & Braunege, G. (2010). Modern biotechnological polymer synthesis: A review. *Food Technology and Biotechnology*, 48(3), 255–269.
- Kolstad, J. J. (1996). Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactide). *Journal of Applied Polymer Science*, 62(7), 1079–1091. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19961114\)62:7<1079::AID-APP14>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19961114)62:7<1079::AID-APP14>3.0.CO;2-1)
- Kopinke, F.-D., Remmler, M., & Mackenzie, K. (1996). Thermal decomposition of biodegradable polyesters—I: Poly( $\beta$ -hydroxybutyric acid). *Polymer Degradation and Stability*, 52(1), 25–38. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00221-9](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00221-9)
- Lemos Delgado, A. C., & Mina Cordoba, A. (2015). Polihidroxialcanoatos (PHA) producidos por bacterias y su posible aplicación a nivel industrial. *Informador Técnico*, 79(1), 93–101. [http://revistas.sena.edu.co/index.php/inf\\_tec/article/view/139/195](http://revistas.sena.edu.co/index.php/inf_tec/article/view/139/195)
- Lenz, R. W., & Marchessault, R. H. (2005). Bacterial polyesters: Biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. *Biomacromolecules*, 6(1), 1–8.
- Lim, L.-T., Auras, R., & Rubino, M. (2008). Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33(8), 820–852. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>
- Marsh, K., & Bugusu, B. (2007). Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary. *Journal of Food Science*, 72(3). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x>
- Mehta, R., Kumar, V., Bhunia, H., & Upadhyay, S. N. (2005). Synthesis of Poly(Lactic Acid): A Review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 45(4), 325–349. <https://doi.org/10.1080/15321790500304148>
- Meng, D., Xie, J., Waterhouse, G. I. N., Zhang, K., Zhao, Q., Wang, S., Qiu, S., Chen, K., Li, J., Ma, C., Pan, Y., & Xu, J. (2020). Biodegradable Poly(butylene adipate-co-terephthalate)

- composites reinforced with bio-based nanochitin: Preparation, enhanced mechanical and thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(12), 48485. <https://doi.org/10.1002/app.48485>
- Moire, L., Rezzonico, E., & Poirier, Y. (2003). Synthesis of novel biomaterials in plants. *Journal of Plant Physiology*, 160(7), 831–839. <https://doi.org/10.1078/0176-1617-01030>
- Muhammadi, Shabina, Afzal, M., & Hameed, S. (2015). Bacterial polyhydroxyalkanoates-eco-friendly next generation plastic: Production, biocompatibility, biodegradation, physical properties and applications. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 8(3–4), 56–77. <https://doi.org/10.1080/17518253.2015.1109715>
- Nampoothiri, K. M., Nair, N. R., & John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, 101(22), 8493–8501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>
- Ni, C., Luo, R., Xu, K., & Chen, G.-Q. (2009). Thermal and crystallinity property studies of poly (L-lactic acid) blended with oligomers of 3-hydroxybutyrate or dendrimers of hydroxyalkanoic acids. *Journal of Applied Polymer Science*, 111(4), 1720–1727. <https://doi.org/10.1002/app.29182>
- Oun, A. A., & Rhim, J.-W. (2017). Preparation of multifunctional chitin nanowhiskers/ZnO-Ag NPs and their effect on the properties of carboxymethyl cellulose-based nanocomposite film. *Carbohydrate Polymers*, 169, 467–479. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.042>
- Ozkoc, G., & Kemaloglu, S. (2009). Morphology, biodegradability, mechanical, and thermal properties of nanocomposite films based on PLA and plasticized PLA. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(4), 2481–2487. <https://doi.org/10.1002/app.30772>
- Page, W. (1989). Production of poly- $\gamma$ -hydroxybutyrate by *Azotobacter vinelandii* strain UWD during growth on molasses and other complex carbon sources. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 31(4), 329–333. <https://doi.org/10.1007/BF00257598>
- Paillet, M., & Dufresne, A. (2001). Chitin Whisker Reinforced Thermoplastic Nanocomposites. *Macromolecules*, 34(19), 6527–6530. <https://doi.org/10.1021/ma002049v>
- Pajula, K., Taskinen, M., Lehto, V. P., Ketolainen, J., & Korhonen, O. (2010). Predicting the formation and stability of amorphous small molecule binary mixtures from computationally determined flory-huggins interaction parameter and phase diagram. *Molecular Pharmaceutics*, 7(3), 795–804. <https://doi.org/10.1021/mp900304p>
- Park, S. D., Todo, M., Arakawa, K., & Koganemaru, M. (2006). Effect of crystallinity and loading-rate on mode I fracture behavior of poly(lactic acid). *Polymer*, 47(4), 1357–1363. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.12.046>
- Peniche, C., Argüelles-Monal, W., & Goycoolea, F. M. (2008). Chitin and Chitosan: Major Sources, Properties and Applications. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (Vol. 1, pp. 517–542). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00025-9>
- Pillin, I., Montrelay, N., & Grohens, Y. (2006). Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor? *Polymer*, 47(13), 4676–4682. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.04.013>

- Purushothaman, M., Anderson, R., Narayana, S., & Jayaraman, V. (2001). Industrial byproducts as cheaper medium components influencing the production of polyhydroxyalkanoates (PHA) - biodegradable plastics. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 24(3), 131–136. <https://doi.org/10.1007/s004490100240>
- Raquez, J.-M., Habibi, Y., Murariu, M., & Dubois, P. (2013). Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38(10–11), 1504–1542. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014>
- Rasal, R. M., Janorkar, A. V., & Hirt, D. E. (2010). Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*, 35(3), 338–356. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>
- Renard, E., Walls, M., Guérin, P., & Langlois, V. (2004). Hydrolytic degradation of blends of polyhydroxyalkanoates and functionalized polyhydroxyalkanoates. *Polymer Degradation and Stability*, 85(2), 779–787. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.11.019>
- Richards, E., Rizvi, R., Chow, A., & Naguib, H. (2008). Biodegradable composite foams of PLA and PHBV using subcritical CO<sub>2</sub>. *Journal of Polymers and the Environment*, 16(4), 258–266. <https://doi.org/10.1007/s10924-008-0110-y>
- Salaberria, A. M., Diaz, R. H., Labidi, J., & Fernandes, S. C. M. M. (2015a). Role of chitin nanocrystals and nanofibers on physical, mechanical and functional properties in thermoplastic starch films. *Food Hydrocolloids*, 46, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.12.016>
- Salaberria, A. M., Labidi, J., & Fernandes, S. C. M. M. (2015b). Different routes to turn chitin into stunning nano-objects. *European Polymer Journal*, 68, 503–515. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.005>
- Sanchez-Garcia, M. D., Gimenez, E., & Lagaron, J. M. (2008). Morphology and barrier properties of nanobiocomposites of poly(3-hydroxybutyrate) and layered silicates. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(5), 2787–2801. <https://doi.org/10.1002/app.27622>
- Sarasua, J. R., Arraiza, A. L., Balerdi, P., & Maiza, I. (2005). Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends. *Polymer Engineering & Science*, 45(5), 745–753. <https://doi.org/10.1002/pen.20331>
- Serrano Riaño, J. (2010). Polihidroxicanoatos (PHAs): Biopolímeros producidos por microorganismos.: Una solución frente a la contaminación del medio ambiente. *Teoría y Praxis Investigativa*, 5(2), 79–84.
- Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., & Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26(3), 246–265. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.12.005>
- Shirakura, Y., Fukui, T., Saito, T., Okamoto, Y., Narikawa, T., Koide, K., Tomita, K., Takemasa, T., & Masamune, S. (1986). Degradation of poly(3-hydroxybutyrate) by poly(3-hydroxybutyrate) depolymerase from *Alcaligenes faecalis* T1. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 880(1), 46–53. [https://doi.org/10.1016/0304-4165\(86\)90118-2](https://doi.org/10.1016/0304-4165(86)90118-2)

- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., & Rosa, M. D. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science and Technology*, 19(12), 634–643. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.07.003>
- Small, P. A. (1953). Some factors affecting the solubility of polymers. *Journal of Applied Chemistry*, 3(2), 71–80. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010030205>
- Son, H., Park, G., & Lee, S. (1996). Growth-associated production of poly- $\beta$ -hydroxybutyrate from glucose or alcoholic distillery wastewater by *Actinobacillus* sp. EL-9. *Biotechnology Letters*, 18(11), 1229–1234. <https://doi.org/10.1007/BF00129945>
- Song, J. H., Murphy, R. J., Narayan, R., & Davies, G. B. H. (2009). Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2127–2139. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0289>
- Sudesh, K., Abe, 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)
- Szabó, P., Epacher, E., Földes, E., & Pukánszky, B. (2004). Miscibility, structure and properties of PP/PIB blends. *Materials Science and Engineering A*, 383(2), 307–315. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.04.035>
- Tharanathan, R. N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: Past, present and future. *Trends in Food Science and Technology*, 14(3), 71–78. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(02\)00280-7](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(02)00280-7)
- Thompson, R. C., Moore, C. J., Saal, F. S. V., & Swan, S. H. (2009). Plastics, the environment and human health: Current consensus and future trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2153–2166. <https://doi.org/10.1098/rstb.2009.0053>
- Vogel, C., & Siesler, H. W. (2008). Thermal degradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone), poly(L-lactic acid) and their blends with poly(3-hydroxybutyrate) studied by TGA/FT-IR spectroscopy. *Macromolecular Symposia*, 265(1), 183–194. <https://doi.org/10.1002/masy.200850520>
- Wypych, G. (2004). Plasticizers in Polymer Blends. In *Handbook of Plasticizers* (p. 381). ChemTec Publishing.
- Yoshie, N., Nakasato, K., Fujiwara, M., Kasuya, K., Abe, H., Doi, Y., & Inoue, Y. (2000). Effect of low molecular weight additives on enzymatic degradation of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer*, 41(9), 3227–3234. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00547-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00547-9)
- Zeng, J.-B., He, Y.-S., Li, S.-L., & Wang, Y.-Z. (2012). Chitin Whiskers: An Overview. *Biomacromolecules*, 13(1), 1–11. <https://doi.org/10.1021/bm201564a>
- Zhang, L., Xiong, C., & Deng, X. (1996). Miscibility, crystallization and morphology of poly( $\beta$ -hydroxybutyrate)/poly(d,l-lactide) blends. *Polymer*, 37(2), 235–241.

Zhang, M., & Thomas, N. L. (2011). Blending Polylactic Acid with Polyhydroxybutyrate: The Effect on Thermal, Mechanical, and Biodegradation Properties. *Advances in Polymer Technology*, 30(2013), 67–79. <https://doi.org/10.1002/adv.20235>

# *Capítulo 2*

Materiales y Técnicas Experimentales



## **CAPÍTULO 2. Materiales y Técnicas Experimentales**

*En este Capítulo se presentan, en primer lugar, los materiales de partida que se utilizaron para el desarrollo de esta Tesis. A continuación, se detallan las técnicas de preparación de los distintos materiales. Por último, se realiza una descripción de las distintas técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de las distintas películas obtenidas a lo largo del presente trabajo (Capítulos 3, 4 y 5) y de las técnicas utilizadas para los ensayos de aplicación de algunas de ellas (Capítulo 6).*

## 2.1 Materiales

### 2.1.1 Materiales de partida

Todos los materiales obtenidos se prepararon utilizando como matrices dos polímeros biodegradables y derivados de la biomasa: poli (ácido láctico) y poli (3-hidroxibutirato). Se utilizó tributirato de glicerilo, también conocido como tributirin, como plastificante. Se obtuvieron nanopartículas de quitina mediante hidrólisis ácida de quitina purificada.

El proceso de elaboración de los materiales se llevó a cabo en fundido para reducir el impacto ambiental derivado del uso de solventes.

#### 2.1.1.1 Poli (ácido láctico) (PLA)

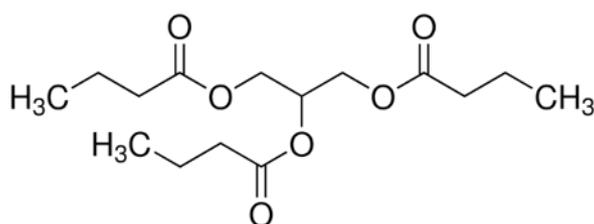
El polímero poli (ácido láctico) (PLA) utilizado fue proporcionado por NatureWorks, Estados Unidos, en forma de pellets, originalmente denominado NatureWorks® PLA Polymer 2003D (96% ácido L-láctico). Conforme las características proporcionadas por el fabricante, el biopolímero es de alto peso molecular, presenta una densidad de  $1.24 \text{ g cm}^{-3}$  y fue diseñado específicamente para su uso en el envasado de alimentos.

#### 2.1.1.2 Poli (3-hidroxibutirato) (PHB)

El polímero poli (3-hidroxibutirato) (PHB) fue suministrado en forma de gránulos por la empresa PHB Industrial SA, Brasil, bajo la denominación Biocycle® L-61. Presenta una densidad de  $1.20 \text{ g cm}^{-3}$ .

### 2.1.1.3 Tributirin (TB)

Se seleccionó el tributirato de glicerilo o tributirin (TB) como plastificante, con el propósito de incrementar la flexibilidad y mejorar la manipulación de los materiales procesados. El TB fue adquirido en Fluka Sigma-Aldrich ( $\geq 98.5\%$ ). A temperatura ambiente es un líquido incoloro e insoluble en agua. Presenta una densidad de  $1.03 \text{ g cm}^{-3}$  y una masa molar de  $302 \text{ g mol}^{-1}$ . Su estructura química se muestra en la Figura 2.1.



**Figura 2.1** Estructura química del tributirin (TB).

### 2.1.1.4 Quitina

La quitina fue adquirida en Sigma-Aldrich. La misma es obtenida a partir de exoesqueletos de camarones y posteriormente purificada; su presentación es en polvo. Sometiéndola a un proceso de hidrólisis ácida, se obtuvieron nanopartículas de quitina (NPQ) en forma de fibrillas. El ácido clorhídrico (37 % p/p) utilizado fue proporcionado por Anedra, Research AG.

## 2.2 Obtención de los materiales

### 2.2.1 Nanopartículas de quitina (NPQ)

Las nanopartículas de quitina (NPQ) fueron obtenidas a partir de quitina purificada en polvo mediante un proceso de hidrólisis utilizando una solución de ácido clorhídrico (HCl) de concentración 3M, a  $90^\circ\text{C}$  durante 90 min con agitación constante, en base al procedimiento de Gopalan Nair (2003). Inmediatamente después, la suspensión

resultante se diluyó con agua bidestilada en cinco veces su volumen para detener la reacción, conservándola posteriormente a 5°C durante 12 horas. El exceso de solución ácida acuosa sobrenadante fue eliminado de la suspensión y a continuación el precipitado remanente se transfirió a bolsas de diálisis. Se dializó en agua destilada durante 4 días hasta alcanzar un pH neutro.

Luego del proceso de diálisis, las NPQ en suspensión acuosa se dispersaron con ultrasonido, utilizando un sonicador de punta *Cole Parmer* (Laboratorio de Caracterización de Polímeros, INTEMA, Mar del Plata, Argentina), durante 5 minutos por cada alícuota de 30mL. Finalmente, las nanopartículas sintetizadas se liofilizaron durante 3 días, en un liofilizador *VirTis 2KBTES-SS benchtop SLC* (Laboratorio de Caracterización de Polímeros, INTEMA, Mar del Plata, Argentina), para obtener el polímero de tamaño nanométrico seco. La Figura 2.2 muestra las NPQ luego del proceso de liofilización.



**Figura 2.2** Nanopartículas de quitina liofilizadas.

### **2.2.2 Películas a base de mezclas PLA/PHB-TB**

Todas las películas poliméricas a base de PLA y PHB se obtuvieron mediante mezclado en fundido y posterior prensado.

Previo al proceso de fundido, los gránulos de PLA y PHB fueron secados a 40°C en una estufa de vacío *Cole Parmer* (Laboratorio de Caracterización de Polímeros, INTEMA, Mar del Plata, Argentina), durante 12 horas para eliminar las posibles trazas de humedad adsorbidas. Luego, los polímeros fueron mezclados en estado fundido en diferentes proporciones en un mezclador *Haake* (Planta Piloto, INTEMA, Mar del Plata, Argentina) de doble tornillo a 185°C, siguiendo el siguiente procedimiento: en primer lugar se introdujeron los pellets de PLA hasta que se observó fusión completa, seguidamente se incorporaron los gránulos de PHB junto al plastificante TB en la proporción adecuada para cada formulación; a partir de ese instante se comenzó a mezclar a una velocidad de 50 rpm durante 3 minutos. Finalmente, se retiraron las mezclas obtenidas y se dejaron enfriar a temperatura ambiente.

En una etapa posterior, las mezclas se moldearon por compresión a 190°C en una prensa hidráulica *EMS, AMS 160/335DE* (Laboratorio de Materiales, INTEMA, Mar del Plata, Argentina). Para ello, se utilizó un marco cuadrado de aluminio de 12 cm de lado interno y 1mm de espesor, obteniéndose así películas de espesor  $110 \pm 10 \mu\text{m}$ . Para evitar la adhesión del material a las placas de la prensa se utilizaron dos planchas de aluminio colocando la mezcla polimérica en el centro del marco entre ambas placas. Los platos de la prensa se mantuvieron a la temperatura seleccionada y sin aplicar presión durante 2 minutos hasta completar la fusión del material. Seguidamente, se aumentó la presión hasta 5 MPa para moldear las películas y eliminar las burbujas de aire atrapadas durante la fusión; se mantuvieron estas condiciones durante 3 minutos. Transcurrido el tiempo, se retiró la presión aplicada y las películas obtenidas, aún dentro del molde, se dejaron enfriar a temperatura ambiente.

Se prepararon diferentes formulaciones de mezclas PLA/PHB con diversas relaciones másicas entre ambos polímeros (PLA/PHB) y distintos porcentajes de

plastificante. Además, se procesaron películas de los polímeros puros (PLA y PHB) y de los polímeros plastificados individualmente para ser utilizados como materiales de referencia.

### **2.2.3 Películas nanocompuestas a base de mezclas PLA/PHB-TB-NPQ**

La preparación de los nanocompuestos basados en mezclas de PLA/PHB plastificadas y nanopartículas de quitina se realizó utilizando mezclado en fundido y posterior moldeo por compresión.

La primera etapa en la preparación de los nanocompuestos consistió en el completo secado de todos los materiales, incluidas las NPQ, en estufa de vacío a 40 °C durante 12 horas. Posteriormente, se llevó a cabo una mezcla manual del plastificante líquido con las NPQ, a la que se le aplicó un tratamiento ultrasónico a temperatura ambiente durante 1 hora, parando cada 20 minutos para homogeneizar la mezcla, con el objetivo de facilitar la dispersión de las nanopartículas en el plastificante.

Seguidamente, los materiales fueron mezclados en estado fundido en un mezclador *Haake* de doble tornillo. Es conocido que para la preparación de nanocompuestos se requiere aumentar el tiempo de mezclado y el esfuerzo de corte aplicado con el fin de conseguir una dispersión más efectiva de la nanocarga y una mayor homogeneidad de la mezcla, a pesar de que esto suponga un cierto riesgo de degradación de las cadenas del polímero. Es por ello que para asegurar una buena dispersión de la carga en la matriz polimérica se eligió una velocidad de rotor de 60 rpm, una temperatura de 185°C para la cámara de mezclado y 5 minutos como tiempo de mezclado. El proceso se realizó bajo atmósfera inerte de nitrógeno para evitar posibles oxidaciones de las NPQ. El orden de incorporación de los materiales al mezclador fue la siguiente: en primer lugar, se introdujeron los pellets de PLA hasta fusión completa, luego se incorporaron los

gránulos de PHB y por último las NPQ embebidas en el plastificante. Finalizado el tiempo de mezclado, se retiraron las mezclas obtenidas y se dejaron enfriar a temperatura ambiente.

La etapa final del procesado consistió en la preparación de películas de espesor  $150 \pm 10 \mu\text{m}$  mediante moldeo por compresión a  $190^\circ\text{C}$  siguiendo el mismo procedimiento descrito en la Sección 2.2.2.

En la Tabla 2.1 se enumeran todas las formulaciones de los materiales procesados durante el desarrollo de este trabajo de Tesis.

**Tabla 2.1** Nombre y descripción de la composición de todos los materiales estudiados.

Material	Composición (% p/p)			
	PLA	PHB	TB	NPQ
PLA	100			
PLA-10TB	90		10	
PLA-15TB	85		15	
PLA-20TB	80		20	
PHB		100		
PHB-10TB		90	10	
PHB-15TB		85	15	
PHB-20TB		80	20	
PLA/PHB(70/30)-0TB	70	30		
PLA/PHB(70/30)-10TB	63	27	10	
PLA/PHB(70/30)-15TB	59.5	25.5	15	
PLA/PHB(70/30)-20TB	56	24	20	
PLA/PHB(70/30)-15TB-2NPQ	58.1	24.9	15	2
PLA/PHB(60/40)-0TB	60	40		
PLA/PHB(60/40)-10TB	54	36	10	
PLA/PHB(60/40)-15TB	51	34	15	
PLA/PHB(60/40)-20TB	48	32	20	
PLA/PHB(60/40)-15TB-2NPQ	49.8	33.2	15	2
PLA/PHB(50/50)-20TB	40	40	20	
PLA/PHB(40/60)-20TB	32	48	20	
PLA/PHB(30/70)-20TB	24	56	20	

## 2.3 Técnicas experimentales

### 2.3.1 Técnicas de caracterización estructural y morfológica

#### 2.3.1.1 Cromatografía de exclusión molecular (SEC)

La cromatografía de exclusión molecular (*Size Exclusion Chromatography*, SEC) es una técnica de cromatografía líquida en columna que separa las moléculas de acuerdo a su tamaño molecular en solución. La columna se encuentra rellena con partículas porosas de estructura rígida que forman una red de poros donde quedan atrapadas las moléculas de soluto (muestra) al ser transportadas en solución a través de la columna. Los rellenos empleados en cromatografía de exclusión por tamaño deben ser inertes, estables, resistentes y con un tamaño de partícula y de poro uniformes. Los analitos de mayor tamaño no son retenidos por lo que son excluidos y eluyen con rapidez. Los que tienen tamaños menores que los de los poros pueden penetrar en ellos y son retenidos por más tiempo. A la salida de la columna se sitúa un detector que permite medir la concentración en función del volumen de elución. Para obtener valores de pesos moleculares se debe realizar una calibración previa midiendo los volúmenes de elución de muestras de polímeros de pesos moleculares conocidos, permitiendo convertir los volúmenes de elución en pesos moleculares.

En el presente trabajo, la técnica SEC fue empleada para determinar los pesos moleculares promedio en peso ( $\overline{M}_w$ ) y en número ( $\overline{M}_n$ ), y el índice de polidispersidad ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ) de los polímeros puros PLA y PHB antes y después de haber sido procesados y moldeados en forma de películas, para evaluar la eventual degradación del material durante su procesado a altas temperaturas.

Se utilizó un equipo de cromatografía líquida *LKB-2249* (INIFTA, La Plata, Argentina) con una serie de cuatro columnas de exclusión molecular  $\mu$ -*Styragel* que cubren un rango de pesos moleculares promedio entre  $1.6 \times 10^6$  y  $10^3$  g/mol, basada en

una calibración con muestras de polimetilmetacrilatos estándar. Se utilizó cloroformo como solvente de corrida a temperatura ambiente y detección a 5,75 mm (Detector de Infrarrojo, Miram 1A).

### ***2.3.1.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)***

La espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) implica la interacción de la radiación infrarroja con la materia; las moléculas absorben las frecuencias que son características de su estructura al hacer pasar un haz de luz infrarroja a través de ellas. La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide generalmente en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, llamado así por su relación con el espectro visible. El infrarrojo medio, aproximadamente entre 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  se puede utilizar para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional-vibratoria asociada. La espectroscopia IR se usa a menudo para identificar estructuras porque los grupos funcionales dan lugar a bandas características tanto en términos de intensidad como de posición (frecuencia).

Una forma no destructiva de analizar muestras sólidas es mediante el método de espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR). El sustrato a analizar se presiona en contacto íntimo con un prisma de material óptico denso, que es transparente sobre el rango de longitudes de onda IR a estudiar. El haz IR incide en la superficie del prisma, produciéndose una reflexión interna múltiple; la superficie de la muestra absorbe parte de la radiación a frecuencias características.

Las películas procesadas a lo largo de este trabajo fueron caracterizadas mediante espectroscopia FTIR-ATR utilizando un espectrofotómetro FT-IR *Nicolet 6700 Thermo Scientific Instrument* (Laboratorio de Caracterización de Polímeros, INTEMA, Mar del Plata, Argentina). Los espectros se obtuvieron en el rango de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ , realizando

32 barridos superpuestos con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

### **2.3.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X permite obtener información sobre la estructura cristalina, el grado de cristalinidad, y la morfología de las muestras. El fenómeno de difracción tiene lugar cuando un haz de rayos X, con longitud de onda del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas, interacciona con un material cristalino en el que sus átomos están dispuestos de forma ordenada. La dispersión de parte del haz en determinadas direcciones es interceptada y amplificada por los detectores dando lugar a un patrón de difracción característico del material analizado.

Las caracterizaciones mediante DRX de las películas y las nanopartículas de quitina se realizaron en un difractómetro *PANalytical X'PERT PRO* (INTEMA, Mar del Plata, Argentina) y un difractómetro *PANalytical X'PERT* (Dipartimento di Chimica 'Giacomo Ciamician' de la UNIBO, Bolonia, Italia) usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ), una tensión del generador de 40 kV y una corriente de 40 mA. El perfil de difracción se detectó de  $5$  a  $60^\circ$  a una velocidad de barrido de  $2^\circ/\text{min}$ .

### **2.3.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Emisión de Campo (FESEM)**

La microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) es una técnica que permite obtener imágenes de una región microscópica de la superficie o de la sección transversal de un polímero y estudiar así su morfología. La técnica está basada en el bombardeo de un fino haz de electrones de alta energía (entre  $5 - 30 \text{ kV}$  y de  $5 - 10 \text{ nm}$  de diámetro) que barre la superficie del material, generando de esta manera

fenómenos de dispersión o absorción de electrones, emisión de rayos X o luz visible. La medida continua de estas señales por métodos adecuados permite reconstruir electrónicamente la imagen bidimensional de la superficie de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*, FESEM) es un microscopio avanzado que ofrece una mayor resolución que los microscopios electrónicos de barrido convencionales. La mayor diferencia entre un FESEM y un SEM reside en el sistema generación de electrones. El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, (0.02 - 5 kV). Esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico.

Para obtener las micrografías de las superficies transversales de las películas se utilizaron un microscopio electrónico de barrido *SEM JEOL JSM-6460 LV* (Laboratorio de Microscopia de la UNMDP, Mar del Plata, Argentina) y un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo *FESEM Supra 25-Zeiss* (Polo Scientifico Didattico de la UNIPG, Terni, Italia). Las películas fueron sometidas a fractura frágil por inmersión en nitrógeno líquido para observar el interior del material no sometido a esfuerzo. Previamente a ser observadas en el microscopio, las muestras se colocaron sobre un soporte y fueron recubiertas con una delgada capa de oro (metalización) utilizando un pulverizador automático de Agar. De esta forma se consigue evitar la distorsión de la imagen, aumentar la reflectividad electrónica, minimizar el daño causado por el bombardeo electrónico y eliminar la electricidad estática de la superficie del material.

Para caracterizar el tamaño y distribución de las nanopartículas de quitina sintetizadas se empleó un microscopio *FESEM Carl Zeiss NTS SUPRA 40* (CMA de la

UBA, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina). Las nanopartículas fueron dispersadas en agua bidestilada en una concentración de 0.05% p/p y sonicadas durante 2 horas. Las muestras se prepararon sembrando una gota de dicha suspensión sobre un sustrato de silicio dejando evaporar el líquido; posteriormente las muestras fueron metalizadas con una delgada capa oro. Las imágenes obtenidas se analizaron usando el software Image-Pro Plus.

### **2.3.2 Técnicas de caracterización térmica**

#### **2.3.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

La calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante en un determinado intervalo de temperaturas. En dicha técnica se registran los cambios de energía que experimenta una muestra en relación a un material inerte de referencia al aplicar un programa de temperaturas.

En el presente trabajo la técnica ha sido empleada para el estudio y determinación de diversas propiedades térmicas de los materiales obtenidos: temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ), de cristalización ( $T_c$ ) y de fusión ( $T_m$ ), entalpías de cristalización ( $\Delta H_c$ ) y de fusión ( $\Delta H_m$ ), y cálculo del grado de cristalinidad ( $X_c$ ) de los materiales. En particular, el valor de la  $T_g$  se determinó como el punto de inflexión en la región donde se produce un cambio en la capacidad calorífica del material, identificado como un salto en la línea base de la señal. El grado de cristalinidad se calculó usando la Ecuación 2.1, que considera las áreas de los picos de cristalización y de fusión de cada polímero:

$$Xc_i = \frac{\Delta H_{m,i} - \Delta H_{c,i}}{\Delta H_{m,i}^0 \cdot \phi_i} \quad \text{(Ecuación 2.1)}$$

donde el subíndice  $i$  indica cada polímero en la mezcla,  $\phi$  es la fracción másica del polímero en la mezcla,  $\Delta H_{m,i}$  y  $\Delta H_{c,i}$  son las entalpías de fusión y cristalización de cada fase en la muestra, y  $\Delta H_m^0$  es el calor de fusión de equilibrio asociado a un cristal perfecto de PLA (93 J/g) (Abdelwahab et al., 2012) o de PHB (146 J/g) (Barham et al., 1984).

El equipo utilizado en el presente trabajo fue un DSC *Perkin Elmer Pyris 1* (Laboratorio de Caracterización de Polímeros, INTEMA, Mar del Plata, Argentina), trabajando en atmósfera inerte de nitrógeno con un caudal de 20 mL min<sup>-1</sup>. Las muestras se colocaron en crisoles de aluminio, utilizando masas entre 7 y 10 mg.

El programa de temperaturas aplicado para el análisis DSC de los materiales consistió de tres pasos: un primer calentamiento desde -50°C hasta 195°C a una velocidad de 10°C min<sup>-1</sup>, manteniendo la temperatura máxima constante durante 1 min para borrar completamente la historia térmica del material. Luego se realizó un enfriamiento rápido hasta -50°C, a 80°C min<sup>-1</sup>. Finalmente, se realizó un segundo calentamiento desde -50°C hasta 195°C a 10°C min<sup>-1</sup>.

A partir del primer calentamiento se obtuvieron los valores de Tg, Tc, Tm y Xc de cada material permitiendo de esta forma la determinación de los parámetros teniendo en cuenta los diferentes cambios sufridos durante su procesado. Del segundo calentamiento, luego de eliminar por completo la historia térmica del material, se obtuvieron los valores de Tg y Tc de las fases poliméricas que no resultaron visibles en el primer barrido térmico debido al alto grado de cristalinidad de las mismas.

### 2.3.2.2 *Análisis Termogravimétrico (TGA)*

La técnica de análisis termogravimétrico (*Thermal Gravimetric Analysis*, TGA) permite conocer la resistencia a la degradación térmica de los materiales a altas temperaturas en atmósfera oxidativa o inerte. Se basa en la determinación de la pérdida de masa de una muestra mediante una microbalanza de alta sensibilidad cuando se la somete a un programa de temperaturas controlado.

El análisis mediante TGA proporciona para cada material sus curvas características de cambio de masa frente a la temperatura (TG) y sus correspondientes curvas derivadas (DTG), lo que permite asociar dichos cambios a determinados procesos de degradación.

A partir de este análisis es posible determinar los siguientes parámetros: la temperatura inicial de degradación,  $T_{5\%}$ , definida como aquella a la cual se ha perdido el 5% de la masa inicial; y la temperatura de máxima velocidad de degradación,  $T_{\max}$ , determinada como el pico máximo de la curva DTG.

El equipo utilizado en el presente trabajo para el análisis de la estabilidad térmica de los materiales obtenidos fue un instrumento *TGA-50 SHIMADZU* (Laboratorio de Caracterización de Polímeros, INTEMA, Mar del Plata, Argentina). Se llevaron a cabo ensayos dinámicos en un intervalo de temperaturas de 30°C a 700°C y a una velocidad de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup>, en atmósfera inerte de nitrógeno (con un caudal de 50 mL min<sup>-1</sup>) para prevenir reacciones termo-oxidativas. Las muestras se pesaron en microbalanza, seleccionando valores entre 8 – 10 mg.

### 2.3.3 Técnicas de caracterización mecánica

#### 2.3.3.1 Ensayos de tracción uniaxial

Una de las formas de evaluar las características mecánicas de un material a bajas velocidades de deformación es someterlo a la acción de un esfuerzo unidireccional a velocidad de desplazamiento controlada y uniforme mediante un ensayo de tracción. De esta manera se obtienen curvas de carga aplicada vs. deformación inducida y a partir de ellas se puede evaluar la capacidad del material para soportar una fuerza externa en sentido longitudinal y determinar la deformación que sufre antes de romperse.

Los ensayos en tracción de las películas preparadas en este estudio se llevaron a cabo a temperatura ambiente ( $18 \pm 2^\circ\text{C}$ ) en una máquina universal de ensayos *INSTRON 4467* (Laboratorio de Materiales, INTEMA, Mar del Plata, Argentina) con celda de carga de 500 N. Se utilizaron probetas en forma de hueso de 30 mm x 5 mm según la norma ASTM D 1708 (2002), con un espesor promedio de  $110 \pm 10 \mu\text{m}$ , aplicando una velocidad de travesa de  $1 \text{ mm min}^{-1}$ . Para cada formulación ensayada se llevaron a cabo al menos cinco determinaciones calculando el valor promedio en todos los casos y la desviación estándar como medida de la dispersión.

Los registros de carga ( $P$ ) vs. desplazamiento ( $L$ ) se convirtieron a tensión nominal ( $\sigma$ ) vs. deformación nominal ( $\varepsilon$ ) según las siguientes expresiones:

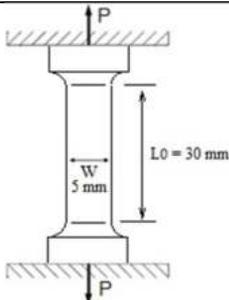
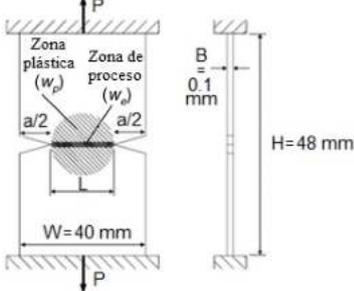
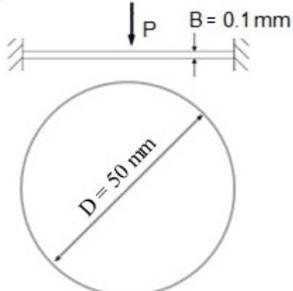
$$\sigma = \frac{P}{A} \quad \text{(Ecuación 2.2)}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad \text{(Ecuación 2.3)}$$

siendo  $A$  el área transversal inicial de la probeta (calculada como el ancho por el espesor) y  $L_0$  la distancia inicial entre mordazas.

A partir de las curvas resultantes se determinaron los siguientes parámetros: módulo elástico o de Young ( $E$ ), como la pendiente de la curva tensión-deformación en la región elástica y lineal; resistencia a la tracción o tensión máxima ( $\sigma_{\max}$ ), como la máxima tensión soportada por la probeta; deformación a rotura ( $\varepsilon_b$ ), como la deformación nominal de la probeta en el punto de rotura. Dependiendo del comportamiento del material ensayado, la tensión máxima soportada coincide con la tensión de fluencia ( $\sigma_y$ ) o con la tensión a rotura ( $\sigma_b$ ).

En la Figura 2.3 se muestran las distintas geometrías y dimensiones de las probetas que se utilizaron para todos los ensayos de caracterización mecánica.

Ensayo de Caracterización Mecánica		Dimensiones de probeta	Tipo de entalla	Velocidad de ensayo
Tracción uniaxial			no	1 mm min <sup>-1</sup>
Fractura	frágil & semi-frágil		aguda $a/W = 0.5$	1 mm min <sup>-1</sup>
	dúctil		agua $3B < L < W/3$	10 mm min <sup>-1</sup>
Impacto instrumentado			no	0.5 m s <sup>-1</sup>

**Figura 2.3** Geometrías y dimensiones de experimentos de caracterización mecánica.

### 2.3.3.2 Ensayos de fractura en condiciones cuasi-estáticas

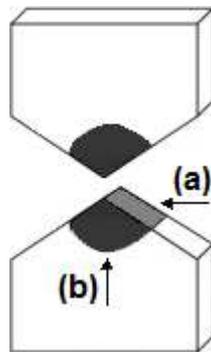
La tenacidad a la fractura es usualmente usada como un término genérico para medir la resistencia de un material a la propagación de una fisura. Mediante ensayos de fractura en condiciones de carga cuasi-estáticas se estudia la respuesta del material ante la presencia de una entalla aguda, es decir bajo un estado severo de sollicitación. A partir de estos, se obtienen curvas de carga aplicada vs. desplazamiento, que permiten evaluar la tenacidad a la fractura del material.

Se realizaron pruebas exploratorias de fractura, bajo el modo I de fractura (en tracción), en una máquina universal de ensayos *INSTRON 4467* (Laboratorio de Materiales, INTEMA, Mar del Plata, Argentina) a temperatura ambiente ( $18 \pm 2^\circ\text{C}$ ) y a una velocidad de desplazamiento de mordazas de  $1 \text{ mm min}^{-1}$ . Se utilizaron probetas de forma rectangular de  $50 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$  con doble entalla aguda (*Double-Edge Notched-Tension*, DENT). Las entallas fueron introducidas con una cuchilla afilada utilizando un dispositivo construido a tal propósito que permitió una alineación perfecta. La longitud de los ligamentos ( $L$ ) generados se midió con precisión utilizando un proyector de perfiles *PRAZIS PO-360-VD* (Laboratorio de Mecánica, INTEMA, Mar del Plata, Argentina). En la Figura 2.4 se muestra la geometría adoptada para las probetas DENT. La relación entre la longitud de la entalla ( $a$ ) y el ancho de la probeta ( $W$ ) fue  $a/W=0.5$  para todos los ensayos exploratorios.

Se aplicaron diferentes metodologías de la Mecánica de Fractura (MF) para evaluar la tenacidad a la fractura de las películas, dependiendo del comportamiento mostrado por las muestras DENT durante los ensayos exploratorios. El comportamiento frente a la fractura se identificó por el aspecto de la superficie de la fractura y por la forma de la curva de carga-desplazamiento junto con el concepto de nivel de ductilidad ( $D$ ) introducido por Martínez et al. (2009). Para muestras DENT,  $D$  se define como la relación

entre el desplazamiento a rotura y la longitud inicial del ligamento ( $L$ ). De acuerdo con el valor  $D$ , el comportamiento a la fractura se clasifica como fractura frágil ( $D < 0.1$ ), inestabilidad dúctil ( $0.1 < D < 0.15$ ), post-fluencia ( $0.15 < D < 1$ ), post-fluencia y desgarre secuencial ( $1 < D < 1.5$ ) y formación de cuello ( $D > 1.5$ ).

El estudio de la topología de la superficie de fractura de las muestras DENT se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo *FESEM Supra 25-Zeiss* (Polo Scientifico Didattico de la UNIPG, Terni, Italia). Previa a su inspección, las muestras fueron recubiertas con una delgada capa de oro (metalización). Se examinaron dos regiones diferentes de las probetas: la superficie transversal de fractura (región (a) en la Figura 2.4) y la zona plástica desarrollada paralelamente a la dirección de la línea de carga (región (b) en la Figura 2.4) para aquellos materiales que presentaron emblanquecimiento por deformación.



**Figura 2.4** Esquema de los diferentes planos de las probetas DENT post mortem examinados por FESEM: **(a)** superficie transversal de fractura y **(b)** zona superficial de deformación plástica.

Las distintas metodologías de la MF usadas en el presente trabajo, se describen a continuación.

### 2.3.3.2.1 Comportamiento frágil

La Mecánica de Fractura Elástica Lineal (MFEL) caracteriza la resistencia al crecimiento de fisura de materiales que tienen un comportamiento lineal elástico y que generalmente exhiben fractura frágil (Anderson, 1995). Los criterios de fractura de la MFEL se basan o bien en el campo tensional generado en el vértice de una fisura (factor de intensidad de tensiones,  $K_c$ ) o en la liberación de energía durante el crecimiento de la fisura (tasa de liberación de energía,  $G_c$ ).

Por lo tanto, para las películas que mostraron una respuesta elástica lineal y una fractura frágil se evaluó la tenacidad mediante el Factor crítico de Intensidad de Tensiones,  $K_{Iq}$ , de acuerdo con la Ecuación 2.4 (ASTM.D5045, 1999; Williams & Cawood, 1990).

$$K_{Iq} = \frac{P_q}{B\sqrt{\frac{W}{2}}} f\left(\frac{a}{W}\right) \quad \text{(Ecuación 2.4)}$$

donde  $P_q$  es la carga máxima del registro carga-desplazamiento,  $B$  y  $W$  son el espesor y el ancho de la probeta, respectivamente,  $a$  es la longitud de la entalla y para probetas DENT  $f(a/W)$  está dado por la siguiente expresión (Costantino et al., 2015):

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{\sqrt{\frac{\pi a}{2W}}}{1 - \frac{a}{W}} \left[ 1.122 - 0.561\left(\frac{a}{W}\right) - 0.205\left(\frac{a}{W}\right)^2 + 0.471\left(\frac{a}{W}\right)^3 + 0.19\left(\frac{a}{W}\right)^4 \right] \quad \text{(Ecuación 2.5)}$$

Existe una relación directa entre el factor de intensidad de tensiones,  $K_c$ , y la tasa de liberación de energía,  $G_c$ , dada por la Ecuación 2.6 (Anderson, 1995).

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E} \quad \text{(Ecuación 2.6)}$$

donde  $E$  es el módulo elástico del material obtenido en tracción.

Las unidades en las que se expresa el parámetro  $K_c$  son  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , y las unidades para  $G_c$  son  $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ . Se ensayaron al menos cinco muestras válidas con  $a/W = 0.5$  a una velocidad de  $1 \text{ mm min}^{-1}$  para cada material que presentó comportamiento frágil.

### 2.3.3.2.2 Comportamiento semi-frágil

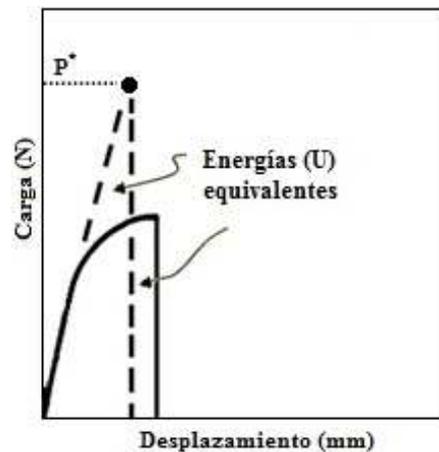
En este régimen la fractura inestable suele estar precedida por una considerable cantidad de flujo plástico. Este régimen es característico de los materiales en la transición dúctil-frágil. Si bien no existe una metodología normalizada para evaluar este tipo de comportamiento, se han propuesto modificaciones del método MFEL y también se han utilizado metodologías basadas en la Mecánica de Fractura Elástica No Lineal (MFENL) para evaluar la resistencia a la fractura: el método de energía equivalente (Witt, 1981) y el método de la Integral-J (ASTM.E1820, 1996; Plati & Williams, 1975), respectivamente.

Witt (1981) propuso el concepto de Energía Equivalente para extender la MFEL a materiales más dúctiles o a probetas de menor espesor, en base a un análisis dimensional. El Factor de Intensidad de Tensiones Equivalente,  $K_c^E$ , se evaluó reemplazando  $P_q$  de la Ecuación 2.4 por una carga pseudoelástica,  $P^*$ , dando lugar a la Ecuación 2.7.

$$K_c^E = \frac{P^*}{B\sqrt{W}} f\left(\frac{a}{W}\right) \quad \text{(Ecuación 2.7)}$$

La carga pseudoelástica representa la carga máxima alcanzada por un material elástico lineal que exhibe la misma energía de deformación ( $U$ ) que el material original ensayado, y se obtiene al extender la recta de la zona lineal de la curva de carga-desplazamiento del material original hasta alcanzar el mismo valor de  $U$  (ASTM.E992-

89, 1997), tal como se indica en la Figura 2.5.  $U$  se calculó integrando el área bajo la curva de carga-desplazamiento real hasta el punto de fractura.



**Figura 2.5** Esquema para calcular la carga pseudoelástica  $P^*$  para el método de energía equivalente.

El valor de la Integral-J en la inestabilidad,  $J_C$  (ASTM.E1820, 1996; Plati & Williams, 1975), basado en los principios de la Mecánica de Fractura Elástica No Lineal (MFENL), se utilizó para evaluar la tenacidad de los materiales que presentaron fractura semi-frágil (curvas de carga-desplazamiento con caída de carga brusca en el punto de fractura) o en el régimen de transición dúctil-frágil, según la Ecuación 2.8 (Fasce et al., 2008).

$$J_C = \frac{\eta U}{B(W-a)} \quad \text{(Ecuación 2.8)}$$

donde  $U$  es la energía de fractura (área total bajo la curva carga-desplazamiento),  $B$ ,  $W$  y  $a$  son espesor, ancho y longitud de entalla de la probeta, respectivamente, y  $\eta$  es un factor geométrico que para las muestras DENT se expresa mediante la Ecuación 2.9 (Fasce et al., 2008).

$$\eta = -0.06 + 5.99 \left(\frac{a}{W}\right) - 7.42 \left(\frac{a}{W}\right)^2 + 3.29 \left(\frac{a}{W}\right)^3 \quad \text{(Ecuación 2.9)}$$

Las unidades en las que se expresa el parámetro  $K_c^E$  son  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , y las unidades para  $J_c$  son  $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ . Se ensayaron al menos cinco muestras válidas con  $a/W = 0.5$  a una velocidad de  $1 \text{ mm min}^{-1}$  para cada material que presentó comportamiento semi-frágil.

### 2.3.3.2.3 Comportamiento post-fluencia

Para las películas que exhibieron un comportamiento a la fractura de post-fluencia, la resistencia a la fractura se evaluó mediante el método de Trabajo Esencial de Fractura (*Essential Work of Fracture*, EWF) que pertenece a la Mecánica de Fractura Post-Fluencia (MFPF) (Báránya et al., 2010; Clutton, 2000; Ferrer-Balas et al., 2002; Gámez-Pérez et al., 2011; Karger-Kocsis & Moskala, 2000; Martinez et al., 2009).

La teoría EWF proporciona una técnica para evaluar la tenacidad de los polímeros dúctiles sometidos al proceso de fractura bajo condiciones de tracción (modo de fractura I) (Gámez-Pérez et al., 2011). En este método se propone que cuando una fisura de un sólido dúctil está siendo sometida a una carga en tracción, el proceso de fractura y la deformación plástica se llevan a cabo en dos regiones diferentes, las cuales son la zona de proceso y la zona de deformación plástica (en la Figura 2.3 se presenta un esquema de ambas zonas para una mejor comprensión). Durante la propagación de la fisura gran parte del trabajo de fractura disipado en la zona plástica no se asocia directamente con el proceso de fractura, es decir, con la creación de nuevas superficies. Sólo aquel trabajo que se emplea en el proceso de fractura es una constante del material.

Por lo tanto, el Trabajo Total de Fractura ( $W_f$ ) puede ser dividido en dos partes: el Trabajo Esencial de Fractura ( $W_e$ ) es la energía disipada para fracturar el polímero en su zona de proceso y el Trabajo No-Esencial de Fractura ( $W_p$ ) es la energía disipada por diversos mecanismos de deformación en la zona donde ocurre la deformación plástica (Karger-Kocsis & Moskala, 2000). De este modo,  $W_f$  (calculado como la integral del área

bajo la curva de carga-desplazamiento hasta el punto de fractura) puede expresarse mediante la Ecuación 2.10.

$$W_f = W_e + W_p \quad \text{(Ecuación 2.10)}$$

Teniendo en cuenta que  $W_e$  está relacionado con la superficie y  $W_p$  está relacionado con el volumen, entonces  $W_f$  también puede escribirse mediante los términos de trabajo específicos (designados con la letra  $w$  en minúscula):

$$W_f = w_e LB + \beta w_p L^2 B \quad \text{(Ecuación 2.11)}$$

$$w_f = \frac{W_f}{LB} = w_e + \beta w_p L \quad \text{(Ecuación 2.12)}$$

donde  $w_e$  es el Trabajo Esencial Específico de Fractura (por unidad de área del ligamento),  $w_p$  es el Trabajo No-Esencial Específico de Fractura (por unidad de volumen),  $L$  la longitud del ligamento,  $B$  el espesor de la muestra y  $\beta$  el factor de forma de la zona plástica (D. Ferrer-Balas et al., 2006).

De acuerdo con la Ecuación 2.12,  $w_e$  y  $\beta w_p$  pueden determinarse como la ordenada al origen y la pendiente, respectivamente, de la correlación lineal de un conjunto de valores representados en un diagrama de  $w_f$  en función de  $L$  (Báránya et al., 2010; Clutton, 2000; Martinez et al., 2009).

Sin embargo, para considerar la aplicación del método EWF como válido, se deben cumplir las siguientes condiciones: fluencia completa del ligamento antes que ocurra la propagación de la fisura (para lograr este requisito, el parámetro  $D$  debe estar en el rango de  $0.15 < D < 1$ ), auto-similitud en las curvas de carga-desplazamiento para las distintas longitudes de ligamento para asegurar una geometría idéntica de fractura, y por último debe prevalecer la condición de tensión plana en el proceso de fractura (Báránya et al., 2010).

Para evitar la aparición de estados de tensión en modo mixto, los ensayos de EWF se limitan a las longitudes de ligamento que se encuentran en el rango:  $3B < L < W/3$  (Clutton, 2000). Además, Clutton (2000) propuso un criterio por el cual es posible identificar cuándo ocurre la transición de una condición de tensión plana a un estado de tensión mixta, de acuerdo a los valores máximos de tensión ( $\sigma_{max} = P_{max}/L.B$ ) soportados por las probetas DENT. De acuerdo con este protocolo, se debe calcular el valor promedio de todos los esfuerzos máximos registrados ( $\sigma_m = \sum_i (\sigma_{max})/i$ ), denotado como  $\sigma_m$ , y luego verificar que los valores se encuentren en el rango a  $0.9\sigma_m < \sigma_{max} < 1.1\sigma_m$  para que prevalezca la condición de tensión plana. Se deberán eliminar los datos de trabajo esencial que se encuentran fuera de estos límites.

Las unidades en las que se expresa el parámetro  $w_e$  son  $\text{kJ.m}^{-2}$ , y las unidades para  $\beta w_p$  son  $\text{MJ/m}$ . Se ensayaron al menos veinte muestras con nueve longitudes de ligamento diferentes pertenecientes al rango  $3B \leq L \leq W/3$ , a una velocidad de  $10 \text{ mm min}^{-1}$  para cada material que presentó comportamiento dúctil.

### ***2.3.3.3 Ensayos de impacto en condiciones de carga biaxial***

Las pruebas de impacto biaxial son pruebas en muestras representativas en lugar de mediciones de las propiedades básicas del material en piezas de prueba estándar. Éstas brindan una visión realista de las situaciones de impacto en servicio (cercano a las condiciones de la vida real) con la ventaja adicional de que proporcionan un método conveniente para estudiar los cambios inducidos por la morfología en el desempeño final (Bucknall & Paul, 2000).

Se evaluó el comportamiento en impacto de las distintas películas utilizando una máquina de impacto instrumentado *Fractovis Gravity Drop CEAST 6789 4467* (Laboratorio de Materiales, INTEMA, Mar del Plata, Argentina). El ensayo de impacto

de dardo sobre disco ofrece una visión realista de la respuesta del material sometido a una sollicitación biaxial mediante la aplicación de una carga súbita en dirección paralela a su espesor (Mouzakis et al., 2000).

Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente ( $18 \pm 2^\circ\text{C}$ ), utilizando un dardo instrumentado con extremo semi-esférico de 12.7 mm sobre probetas con geometría de disco de 50 mm de diámetro, a una velocidad de incidencia de  $0.5 \text{ m s}^{-1}$  y una masa de 23.49 kg. Se ensayaron un mínimo de 3 muestras de cada película de aproximadamente  $110 \mu\text{m}$  de espesor, las cuales se sujetaron mediante un soporte de 40 mm de diámetro.

De los registros carga-desplazamiento obtenidos, se determinaron los siguientes parámetros: la energía relacionada con el espesor ( $U/B$ ), la cual se calculó como la energía total para romper la muestra ( $U$ , área total bajo la curva de carga-desplazamiento) dividida por el espesor ( $B$ ); y la resistencia máxima ( $\sigma_d$ ), que está relacionada con la iniciación de la fisura y se calcula según la Ecuación 2.13 (Jones et al., 1985):

$$\sigma_d = 2.5 \frac{P_{max}}{B^2} \quad \text{(Ecuación 2.13)}$$

donde  $P_{max}$  es la carga máxima aplicada durante el ensayo y  $B$  es el espesor de la muestra.

### **2.3.4 Técnicas de caracterización específicas para aplicaciones en envases**

#### ***2.3.4.1 Espectro de absorción UV-visible***

Se midió la absorción de luz en el rango de longitudes de onda desde 250 hasta 900 nm para las distintas películas procesadas utilizando un espectrofotómetro UV-visible *AGILENT 8453* (Laboratorio de Caracterización de Polímeros, INTEMA, Mar del Plata, Argentina) para investigar las propiedades ópticas de los materiales producidos. Se

colocaron tiras rectangulares de material directamente en la celda de cuarzo del espectrofotómetro y se utilizó la absorción de luz en el aire como referencia.

Los resultados de absorbancia ( $A$ ) obtenidos fueron expresados como porcentaje de transmitancia ( $T$ ) utilizando la expresión de la Ecuación 2.14.

$$A = -\log T \quad \text{(Ecuación 2.14)}$$

#### 2.3.4.2 Parámetros de color - Propiedades de barrera a la luz

Se determinaron los parámetros de color de CIE  $L^*a^*b^*$  en las superficies de las películas utilizando un colorímetro *LOViBond RT500* (Laboratorio de caracterización de Polímeros, INTEMA, Mar del Plata, Argentina) con área de medición de 8 mm. Se utilizaron estándares blancos y negros para calibrar el instrumento. Se midieron las coordenadas de color  $L^*$  (luminosidad),  $a^*$  (rojo-verde) y  $b^*$  (amarillo-azul). Se calcularon los valores promedio de tres mediciones en posiciones aleatorias sobre las superficies de las muestras. Los parámetros de color medidos fueron usados para calcular la diferencia de color total ( $\Delta E$ ) (Ecuación 2.15) con respecto a los valores estándar de la base del instrumento, los cuales son:  $L_0^* = 92.28$ ,  $a_0^* = 1.38$  y  $b_0^* = -0.86$ .

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{(Ecuación 2.15)}$$

donde:  $\Delta L^* = L^* - L_0^*$ ;  $\Delta a^* = a^* - a_0^*$  y  $\Delta b^* = b^* - b_0^*$ .

Un valor de  $\Delta E$  de alrededor de 2.3 corresponde a una diferencia apenas perceptible (*just noticeable difference*, JND), es decir que las diferencias de color totales por debajo de este valor no pueden ser percibidas por el ojo humano. La luminosidad de la muestra puede tomar valores entre:  $L^*=0$  que representa el negro más oscuro y  $L^*=100$ , el blanco más brillante. El parámetro de color  $a^*$  representa la escala de colores entre rojo y verde, con tonos rojos en valores positivos y verdes en valores negativos. De manera

similar, el parámetro  $b^*$  representa el carácter del color entre amarillo y azul, siendo los valores positivos coincidentes con los tonos amarillos y los negativos con el azul. En  $a^*=0$  y  $b^*=0$  se indican los valores de gris neutro.

La opacidad se determinó utilizando el colorímetro *LOViBond RT500* en modo opacidad siguiendo el procedimiento descrito en ASTM D 523-14 con una fuente de luz D65. El porcentaje de opacidad de las muestras se calculó mediante la medición de la reflectancia de cada muestra con los fondos blanco y negro de acuerdo a:

$$Op(\%) = 100 \frac{Y_{negro}}{Y_{blanco}} \quad \text{(Ecuación 2.16)}$$

donde  $Y_{negro}$  y  $Y_{blanco}$  son las opacidades de la muestra con el estándar negro y blanco, respectivamente.

#### ***2.3.4.3 Determinación del ángulo de contacto estático***

La hidrofobicidad de la superficie de las películas se evaluó usando un goniómetro. Este instrumento es usado para medir el ángulo de contacto ( $\theta$ ) entre la interfase líquido-vapor y la superficie sólida, al alcanzar el equilibrio. El ángulo de contacto se define como el ángulo que forma una gota de un líquido puro en contacto con un sustrato. La medida y el valor de dicho ángulo indica el grado de mojabilidad y por lo tanto el grado de afinidad entre el líquido y el sustrato. Ángulos de contacto superiores o iguales a  $90^\circ$  indican que el líquido no moja al sustrato, indicando la poca afinidad entre ellos. En cambio, si el ángulo de contacto es inferior a  $90^\circ$ , el líquido moja el sustrato mostrando mayor afinidad entre ambos materiales.

Las mediciones de ángulo de contacto estático sobre las películas procesadas en esta Tesis se realizaron utilizando un instrumento *KSV CAM101* (DICAM de la UNIBO, Bolonia, Italia). El equipo incluye una fuente de luz y una cámara fotográfica equipada

con lentes de aumento, conectada a una computadora; las imágenes se capturan mediante un software *ad hoc*. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente; se registraron los perfiles laterales de gotas de agua des-ionizada (solvente polar) y mediante un analizador de imágenes se midió el ángulo entre la base de la película, que soportaba la gota, y la tangente a la gota de líquido. Cada gota de 4  $\mu\text{L}$  de volumen se depositó sobre las películas colocándola en contacto con la superficie polimérica utilizando una jeringa dispensadora automática a una velocidad de 100  $\mu\text{L}/\text{min}$ .

Previo a los ensayos, se eliminaron las posibles trazas de suciedad y grasa de las superficies de todas las películas, de manera de asegurar reproducibilidad en los resultados, mediante inmersión durante 30 segundos en una solución 70% v/v de etanol; posteriormente las mismas fueron secadas bajo una campana de laboratorio con circulación de aire a temperatura ambiente por 24 horas. Los valores de ángulos de contacto que se reportan en el presente trabajo son un promedio de diez mediciones realizadas en diferentes áreas para cada película.

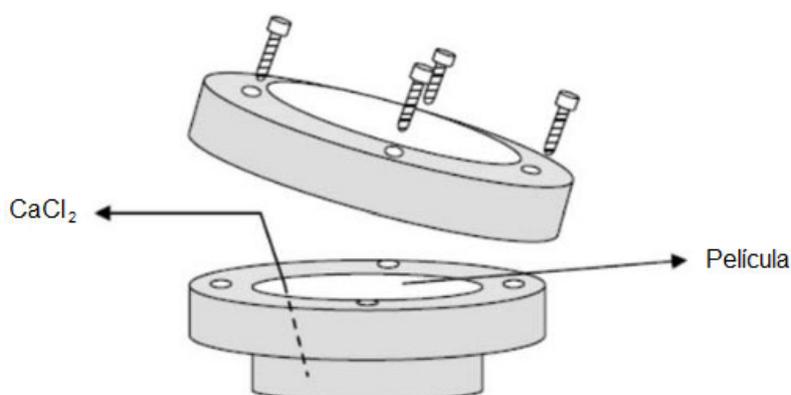
#### ***2.3.4.4 Propiedades de barrera al vapor de agua (WVP)***

La permeabilidad al vapor de agua (*Water Vapour Permeability*, WVP) es una medida de la facilidad que tiene la humedad para penetrar y atravesar un material.

Para la determinación de este parámetro se usó la norma ASTM E96-95 (ASTM, 1993) para determinar la velocidad de transmisión de vapor de agua (*Water Vapour Transmission Rate*, WVTR), que indica la cantidad de vapor de agua que penetra por unidad de tiempo y área a través de un material.

En este trabajo se utilizó el método del desecante indicado en dicha norma. Cada película circular de material polimérico (de espesor uniforme y 70 mm de diámetro) fue sellada con grasa siliconada al borde de una cápsula con desecante en su interior (cloruro

de calcio anhidro en forma de gránulos y previamente secado a 200°C durante 2 h) para evitar pérdidas de humedad. El desecante debe cubrir toda la superficie interna de la cápsula dejando un espacio encima de él de 0.5 cm de altura. La cápsula, de teflón de 50 mm de diámetro libre (diámetro disponible para el transporte de masa), se fabricó siguiendo las dimensiones especificadas por la norma (Figura 2.6). Una vez sellada la película utilizando además un aro atornillado, la cápsula se guardó dentro de una cámara climática de humedad controlada, a 65% HR y temperatura de  $18 \pm 2^\circ\text{C}$ .



**Figura 2.6** Esquema de las cápsulas utilizadas para el ensayo de WVP (Martucci, 2008).

Las cápsulas se pesaron en períodos regulares durante 35 días para obtener la variación de masa en función del tiempo. Una vez alcanzado el estado estacionario, la velocidad de transmisión del vapor de agua a través de la muestra hacia el desecante se mantiene constante, obteniéndose una recta en el gráfico masa-tiempo. A partir de la relación entre el valor de la pendiente de dicha recta y el área de la película disponible para el transporte de masa se puede calcular el valor de WVTR.

Finalmente, la permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas se calculó de acuerdo con la siguiente Ecuación 2.17:

$$WVP = \frac{WVTR \cdot d}{\Delta P} \quad \text{(Ecuación 2.17)}$$

donde  $WVP$  está expresada en (g/s.m.Pa),  $WVTR$  es la velocidad de transmisión de vapor de agua a través de la película (g/m<sup>2</sup>.s),  $d$  es el espesor promedio de la película (m) y  $\Delta P$  es la diferencia en la presión de vapor parcial (Pa) entre ambos lados de la película.

Los valores de WVP que se reportan en el presente trabajo son un promedio de tres mediciones realizadas con diferentes muestras de cada material.

#### ***2.3.4.5 Propiedades de barrera a los gases (GTR)***

El análisis de la velocidad de transmisión de gases (*Gas Transmission Rate*, GTR) a través de las películas formuladas en el presente trabajo se realizó mediante un método manométrico utilizando un dispositivo de prueba de permeabilidad, tipo GDP-C *Brugger Feinmechanik GmbH*, München, Germany (Universidad de Bolonia, sede de Cesena, Italia) según la norma ASTM.D1434-82 y de acuerdo con el Manual de Pruebas de Permeabilidad al Gas del equipo utilizado (Registergericht München HRB 77020, *Brugger Feinmechanik GmbH*).

El instrumento cuenta con una celda de permeación que consiste en dos cámaras, una superior y otra inferior. Cada película muestra fue colocada entre la parte superior y la parte inferior de la celda de permeación. La cámara superior se llena con el gas utilizado en la prueba (oxígeno o dióxido de carbono), a una presión de 1 atm. Un transductor de presión, colocado en la cámara inferior, registra el aumento de la presión del gas en función del tiempo. A partir del gráfico de presión-tiempo, el software calcula automáticamente la permeación, que se puede convertir en permeabilidad conociendo el espesor de la película. La tasa de transmisión de gas (GTR), es decir, el valor de la permeabilidad de la película al gas, se determinó considerando el aumento de la presión en relación con el tiempo y el volumen del dispositivo.

La temperatura de la muestra se ajustó mediante un termostato externo, tipo *HAAKE-Circulator DC10-K15* (Universidad de Bolonia, sede de Cesena, Italia). La fluctuación de la temperatura ambiente durante la prueba se controló mediante un software especial con una compensación automática de temperatura, que minimiza las desviaciones de la tasa de transmisión de gas.

Las condiciones operativas fueron las siguientes: temperatura de 23°C, flujo de gas de 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, 0% de humedad relativa en cualquier gas penetrante, área de muestra de 0.785 cm<sup>2</sup>. Todas las mediciones de permeabilidad se realizaron al menos tres veces y se reportó el valor medio.

#### ***2.3.4.6 Estudios de migración global en simulantes alimentarios***

En los sistemas de envasado de alimentos el término migración se define como la transferencia de sustancias de baja masa molar desde el material de envase hacia el alimento que contiene o hacia el medio, debido a efectos de naturaleza físico-química. Se trata de un proceso de difusión a través de la fase amorfa de la matriz polimérica, cuya fuerza impulsora es la diferencia de potenciales químicos de cada especie. Entre los factores que influyen en el proceso de migración se encuentran la temperatura y tiempo de contacto, el tipo de alimento y la estructura química y polaridad, tanto de los compuestos que pueden migrar como del material polimérico que forma el envase. El riesgo potencial para la salud de los consumidores proviene de la eventual contaminación de los alimentos debida a la migración de monómeros u otras sustancias de partida del polímero, o bien de aditivos de baja masa molar o compuestos de degradación que se pueden formar durante el procesado del propio polímero.

La evaluación de los procesos de migración global comprende la totalidad de compuestos del material de envase que son transferidos al alimento. El estudio de la

migración global de los materiales formulados en el presente trabajo se basó en la aplicación de la Norma Europea EN 1186-1, 2002 (*Materiales y artículos en contacto con alimentos: Guía de plásticos para la selección de condiciones y métodos de prueba para la migración global*) y en el Reglamento Europeo (EU) N.10/2011 de la Comisión, de 14 de enero de 2011, sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos. En los mismos se establecen las condiciones para llevar a cabo los ensayos de migración y la lista de sustancias permitidas para la fabricación de materiales y objetos plásticos aptos para entrar en contacto con alimentos. Además, se establece un límite de migración global de 10 miligramos de material migrado por decímetro cuadrado de superficie de material ( $\text{mg dm}^{-2}$ ), valor que se debe tener en cuenta en el análisis posterior de los resultados.

Los ensayos de migración global se llevaron a cabo por inmersión total de las muestras en dos tipos de simulantes alimentarios: una solución de etanol al 10% (v/v) como simulante alimentario acuoso (simulante A) e isooctano como simulante alternativo de alimentos grasos (simulante D1). Se cortaron películas de  $25 \text{ cm}^2$  de superficie (5 cm x 5 cm) y fueron sumergidas en 25 mL de simulante alimentario contenido en un tubo de vidrio (Figura 2.7). Se mantuvieron en una estufa a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 días en etanol al 10% (v/v) o en una cámara climática a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 días en isooctano. Estas condiciones de prueba fueron las más restrictivas entre las indicadas en la legislación actual para materiales destinados a estar en contacto con alimentos a temperatura igual o inferior a la  $T$  ambiente por más de 24 h.



**Figura 2.7** Preparación de muestras para los ensayos de migración global.

Una vez que se alcanzó el tiempo máximo de contacto, se retiraron las películas. Las cápsulas se colocaron bajo campana en una placa calefactora a unos 70°C para evaporar el simulante y se llevaron a sequedad total en estufa a 105°C durante 30 minutos hasta peso constante. El residuo no volátil se determinó utilizando una balanza analítica *Mettler Toledo modelo AB* (Universidad de Perugia, sede de Terni, Italia) con un grado de precisión de 0.1 mg. Asimismo, se realizaron ensayos en blanco por duplicado para cada simulante alimentario (tubo sin muestra conteniendo 25 mL de simulante). Finalmente, la cantidad de sustancias migradas se calculó por diferencia de pesada entre la masa de residuo tras la evaporación ( $m_1$ ) y la masa de residuo del ensayo en blanco ( $m_2$ ), en miligramos. Los valores de migración global ( $MG$ ) se expresaron en miligramos de sustancias migradas por superficie ( $S$ ) de la muestra original en contacto con el simulante ( $\text{mg dm}^{-2}$ ), según la Ecuación 2.18. Los ensayos se realizaron por triplicado y se utilizó la desviación estándar como medida de la dispersión de los valores respecto al valor promedio.

$$MG = \frac{m_1 - m_2}{S} \quad \text{(Ecuación 2.18)}$$

#### **2.3.4.7 Análisis cualitativo de la conservación de alimentos**

Se realizó un ensayo cualitativo de la conservación de alimentos perecederos contenidos en envoltorios fabricados a partir de los materiales desarrollados en el presente trabajo de Tesis, con el objetivo de determinar la factibilidad de su uso como potenciales envases en contacto con alimentos. Para el experimento se seleccionaron dos tipos de alimentos distintos: manzana (alimento acuoso) y panceta (alimento graso). Cada muestra fue cortada en rodajas de 1.5 x 1.5 cm de lado y 2 mm de espesor, aproximadamente.

Las películas de cada uno de los distintos materiales fueron cortadas por duplicado en cuadrados de 4 cm de lado y luego superpuestas para fabricar envoltorios mediante sellado a temperatura (termosellado) en tres lados. Las rodajas de los alimentos fueron introducidas en las bolsas por el lateral abierto remanente, se generó vacío dentro de la misma utilizando una bomba de vacío, y finalmente se selló la abertura. Los alimentos envueltos se almacenaron en heladera durante tres semanas.

Se utilizaron dos controles: (a) rodajas de alimento fresco sin envoltorio y (b) rodajas de alimento fresco en envoltorio de polietileno (PE); sujetas a las mismas condiciones de ensayo.

Finalmente se realizó un examen visual de cada muestra conservada en los distintos materiales a diferentes intervalos de tiempo y se tomaron fotografías. Se prestó especial atención al oscurecimiento por oxidación y a la aparición de hongos.

#### **2.3.5 Ensayos de biodegradación en compostaje**

Tal como fue mencionado en el Capítulo 1 del presente trabajo, la norma IRAM 29421:2018 (*Calidad ambiental. Materiales y productos plásticos biodegradables y compostables. Requisitos para su valoración mediante compostaje*), define a un material plástico como “compostable” cuando se cumplen las siguientes condiciones:

biodegradación en condición aeróbica y termófila en un mínimo del 90% del material en un plazo máximo de 6 meses, desintegración en un mínimo del 90% del material con ausencia de contaminación visual en un plazo máximo de 3 meses durante el tratamiento biológico; compost final obtenido libre de tóxicos y metales pesados.

El estudio de la biodegradación en compostaje de los materiales formulados en el presente trabajo se centró en el análisis de la desintegración de los mismos en condiciones de compostaje en medio aeróbico y termófilo mediante ensayos a escala de laboratorio. Como medio de degradación y fuente de microorganismos se utilizó compost maduro proporcionado por HerAmbiente S.P.A. (Bologna, Italia). Para llevar a cabo los ensayos se utilizaron recipientes de vidrio de 7 cm de alto y 6 cm de diámetro semi-abiertos (no herméticos) para asegurar las condiciones aeróbicas (Figura 2.8).

En primer lugar, las muestras (cortadas en 15 mm x 15 mm) fueron acondicionadas en una estufa a vacío hasta peso constante y luego fueron pesadas para obtener la masa inicial de cada una. Seguidamente, cada muestra se colocó por duplicado en un recipiente en medio de dos capas de compost maduro con un contenido de agua del 40% en peso. Cada réplica de material estaba separada una de otra mediante papel aluminio, tal como se indica en la Figura 2.8. Los recipientes se incubaron en un baño de agua *SW22 Julabo* (DICAM de la UNIBO, Bologna, Italia) a 58 °C y 90% de humedad relativa, manteniéndose constante durante todo el período de incubación.



**Figura 2.8** Preparación de muestras para los ensayos de desintegración bajo condiciones de compostaje.

A diferentes intervalos de tiempo (3, 7, 14, 21, 28 y 35 días), se recuperaron muestras por duplicado de cada material, se lavaron por inmersión en una solución de etanol al 70% (v/v), se secaron a vacío hasta peso constante y se pesaron. El grado de desintegración ( $D$ ) se determinó gravimétricamente comparando el peso seco residual ( $m_r$ ) a diferentes tiempos de incubación con el valor inicial ( $m_i$ ), en porcentaje, según la Ecuación 2.19.

$$D = \frac{m_i - m_r}{m_i} \times 100 \quad \text{(Ecuación 2.19)}$$

Además de las muestras expuestas a condiciones de compostaje, se incubaron muestras de cada formulación a 58°C y 90% de HR en recipientes en ausencia de compost maduro, para estudiar de forma independiente el efecto de la temperatura y la humedad (responsables de la degradación hidrolítica de los poliésteres) sobre los materiales. De esta manera, fue posible evaluar efectivamente la contribución de cada mecanismo (degradación enzimática e hidrolítica) en el proceso de degradación de las muestras. Estas muestras fueron llamadas "Muestras Control" en el presente trabajo, diferenciándolas de las "Muestras Biodegradadas" en condiciones de compostaje.

### 2.3.5.1 Técnicas de caracterización

Los cambios de las propiedades físicas y estructurales de las Muestras Biodegradadas se monitorearon a distintos intervalos de tiempo.

Se tomaron fotografías de los especímenes extraídos del compost a diferentes días para realizar una comparación macroscópica visual. Se estudió la microestructura superficial de las películas utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo *FESEM Supra 25-Zeiss* (Polo Scientifico Didattico de la UNIPG, Terni, Italia). Se estudió el comportamiento térmico de las películas a través de ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizando un instrumento *Perkin Elmer DSC7* (DICAM de la UNIBO, Bologna, Italia), en el rango de temperaturas desde -70 a 200°C, a una velocidad de calentamiento de 20°C/min bajo atmósfera de nitrógeno. La degradación térmica de las películas se estudió a través de medidas termogravimétricas realizadas en un equipo *Perkin Elmer TGA7* (DICAM de la UNIBO, Bologna, Italia) bajo atmósfera de nitrógeno (40 mL min<sup>-1</sup>). El programa de temperatura fue desde 30°C hasta 700°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Los cambios de las propiedades térmicas y estructurales de las Muestras Control se monitorearon en los mismos intervalos de tiempo que las Muestras Biodegradadas, mediante ensayos de DSC y TGA.

## 2.4 Referencias

- Abdelwahab, M. A., Flynn, A., Chiou, B.-S., Imam, S., Orts, W., & Chiellini, E. (2012). Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends. *Polymer Degradation and Stability*, 97(9), 1822–1828. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.036>
- Anderson, T. (1995). *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, Ch. 2: Linear Elastic Fracture Mechanics. CRC Press.
- ASTM.D1434-82. (1982). Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting.

- ASTM.D1708. (2002). Standard Test Method for Tensile Properties of Plastic By Use of Microtensile Specimens.
- ASTM.D5045. (1999). Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials.
- ASTM.E1820. (1996). Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness.
- ASTM.E992-89. (1997). Practice for Determination of Fracture Toughness of Steels Using Equivalent Energy Methodology.
- Báranya, T., Czigánya, T., & Karger-Kocsis, J. (2010). Application of the essential work of fracture (EWF) concept for polymers, related blends and composites: A review. *Progress in Polymer Science*, 35(10), 1257–1287. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.001>
- Barham, P. J., Keller, A., Otun, E. L., & Holmes, P. A. (1984). Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. *Journal of Materials Science*, 19(9), 2781–2794. <https://doi.org/10.1007/BF01026954>
- Bucknall, C. B., & Paul, D. R. (2000). Characterizing toughness using standard empirical tests. *Polymer Blends*, 2, 25–27.
- Clutton, E. Q. (2000). ESIS TC4 experience with the essential work of fracture method. *European Structural Integrity Society*, 27, 187–199. [https://doi.org/10.1016/S1566-1369\(00\)80018-7](https://doi.org/10.1016/S1566-1369(00)80018-7)
- Costantino, M. A., Pettarin, V., Pontes, A. J., & Frontini, P. M. (2015). Mechanical performance of double gated injected metallic looking polypropylene parts. *Express Polymer Letters*, 9(11), 1040–1051. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.93>
- Fasce, L. A., Costamagna, V., Pettarin, V., Strumia, M., & Frontini, P. M. (2008). Poly ( acrylic acid ) surface grafted polypropylene films : Near surface and bulk mechanical response, 2(11), 779–790. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.91>
- Ferrer-Balas, D., MasPOCH, M. L., Martinez, A. B., Ching, E., Li, R. K. Y., & Mai, Y.-W. (2006). Fracture behaviour of polypropylene films at different temperatures: assessment of the EWF parameters. *Polymer*, 42(6), 2665–2674. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXW-41TMM6G-1F2/577220ae54b03c28930e5d9657f126d6>
- Ferrer-Balas, D., MasPOCH, M. L., & Mai, Y. W. (2002). Fracture behaviour of polypropylene films at different temperatures: Fractography and deformation mechanisms studied by SEM. *Polymer*, 43(10), 3083–3091. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00102-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00102-7)
- Gámez-Pérez, J., Velazquez-Infante, J. C., Franco-Urquiza, E., Pages, P., Carrasco, F., Santana, O. O., & MasPOCH, M. L. (2011). Fracture behavior of quenched poly(lactic acid). *Express Polymer Letters*, 5(1), 82–91. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2011.9>
- Gopalan Nair, K., & Dufresne, A. (2003). Crab Shell Chitin Whisker Reinforced Natural Rubber Nanocomposites. 1. Processing and Swelling Behavior, 4(May), 657–665. <https://doi.org/10.1021/bm020127b>
- Jones, D. P., Leach, D. C., & Moore, D. R. (1985). The application of instrumented falling weight impact techniques to the study of toughness in thermoplastics. *Deformation, Yield and*

*Fracture of Polymers VI, 27.*

- Karger-Kocsis, J., & Moskala, E. J. (2000). Molecular dependence of the essential and non-essential work of fracture of amorphous films of poly (ethylene-2, 6-naphthalate)(PEN). *Polymer*, *41*(16), 6301–6310.
- Martinez, A. B., Gamez-Perez, J., Sanchez-Soto, M., Velasco, J. I., Santana, O. O., & Li Maspoch, M. (2009). The Essential Work of Fracture (EWF) method - Analyzing the Post-Yielding Fracture Mechanics of polymers. *Engineering Failure Analysis*, *16*(8), 2604–2617. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2009.04.027>
- Martucci, J. F. (2008). *Relación estructura propiedades en materiales basados en gelatina*. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Mar del Plata, INTEMA.
- Mouzakis, D. E., Harmia, T., & Karger-Kocsis, J. (2000). Fracture behaviour of discontinuous long glass fibre reinforced injection moulded polypropylene. *Polymers and Polymer Composites*, *8*(3), 167–175.
- Plati, E., & Williams, J. G. (1975). The Determination of the Fracture Parameters for Polymers in Impact. *Polymer Engineering & Science*, *15*(6), 470–477. <https://doi.org/10.1002/pen.760150611>
- Wang, Y., Qin, Y., Zhang, Y., Yuan, M., Li, H., & Yuan, M. (2014). Effects of N-octyl lactate as plasticizer on the thermal and functional properties of extruded PLA-based films. *International Journal of Biological Macromolecules*, *67*, 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.02.048>
- Williams, J. G., & Cawood, M. J. (1990). European group on fracture: Kc and Gc methods for polymers. *Polymer Testing*, *9*(1), 15–26. [https://doi.org/10.1016/0142-9418\(90\)90045-F](https://doi.org/10.1016/0142-9418(90)90045-F)
- Witt, F. J. (1981). The equivalent energy method: An engineering approach to fracture. *Engineering Fracture Mechanics*, *14*(1), 171–187. [https://doi.org/10.1016/0013-7944\(81\)90026-6](https://doi.org/10.1016/0013-7944(81)90026-6)
- Zembouai, I., Kaci, M., Bruzaud, S., Benhamida, A., Corre, Y. M., & Grohens, Y. (2013). A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing. *Polymer Testing*, *32*(5), 842–851. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.04.004>



# *Capítulo 3*

Evaluación de la compatibilidad del plastificante con Poli (ácido láctico) y Poli (3-hidroxibutirato)



### **CAPÍTULO 3. Evaluación de la compatibilidad del plastificante con Poli (ácido láctico) y Poli (3-hidroxitirato)**

*El objetivo del presente Capítulo es evaluar la capacidad del tributirín (TB) como plastificante tanto del poli (ácido láctico) (PLA) como del poli (3-hidroxitirato) (PHB). Para tal fin, se estudió la compatibilidad teórica del aditivo con cada poliéster mediante el cálculo de sus parámetros de solubilidad e interacción.*

*Asimismo, se prepararon una serie de películas de PLA-TB y PHB-TB mediante mezclado en fundido y posterior prensado, y se realizó una caracterización completa de cada sistema. Además, se emplearon modelos matemáticos para estimar el valor de la temperatura de transición vítrea de cada sistema a partir de las propiedades de los componentes puros y, por lo tanto, evaluar la eficacia del proceso de plastificación.*

### 3.1 Poli (ácido láctico) y Poli (3-hidroxi-butirato)

Los polímeros empleados en este trabajo como base para la obtención de películas capaces de ser utilizadas en el envasado de alimentos son el poli (ácido láctico) (PLA) y el poli (3-hidroxi-butirato) (PHB), ambos polímeros comerciales.

En primera instancia se procesaron películas de ambos polímeros puros, tal como se describió en la sección 2.2 del Capítulo 2, y se realizó la caracterización de las mismas.

#### 3.1.1 Caracterización estructural

Se llevó a cabo un análisis mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), según el procedimiento experimental planteado en la sección 2.3 (Capítulo 2), determinando las masas molares promedio en peso y en número ( $\overline{M}_w$  y  $\overline{M}_n$ , respectivamente) y el índice de polidispersidad ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ) para cada polímero antes y después de haber sido procesado y moldeado en forma de película. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 3.1. En ambos casos se observó una disminución del peso molecular del polímero debido a degradación térmica típica de procesamientos a altas temperaturas.

**Tabla 3.1** Pesos moleculares para PLA y PHB obtenidos mediante SEC.

Muestra	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
<sup>(a)</sup> PLANatureWorks®	235,700	71,500	3.3
<sup>(b)</sup> PLA	208,050	63,400	3.3
<sup>(a)</sup> PHBBiocycle®	492,330	78,170	6.3
<sup>(b)</sup> PHB	308,650	77,500	3.9

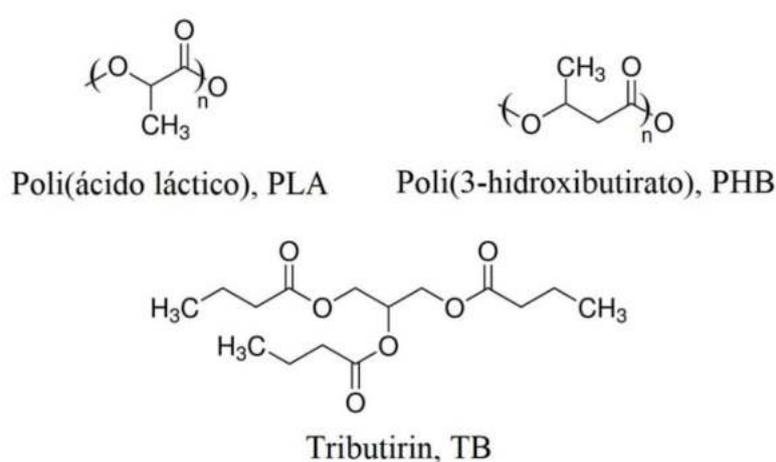
<sup>(a)</sup> Polímero comercial recibido en gránulos

<sup>(b)</sup> Polímero procesado en forma de películas

Se obtuvieron los espectros de las películas mediante Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). La espectroscopia IR permite explorar la estructura

y la interacción de las moléculas a nivel de grupo funcional y es utilizada para analizar las estructuras cristalinas y amorfas de ciertos polímeros.

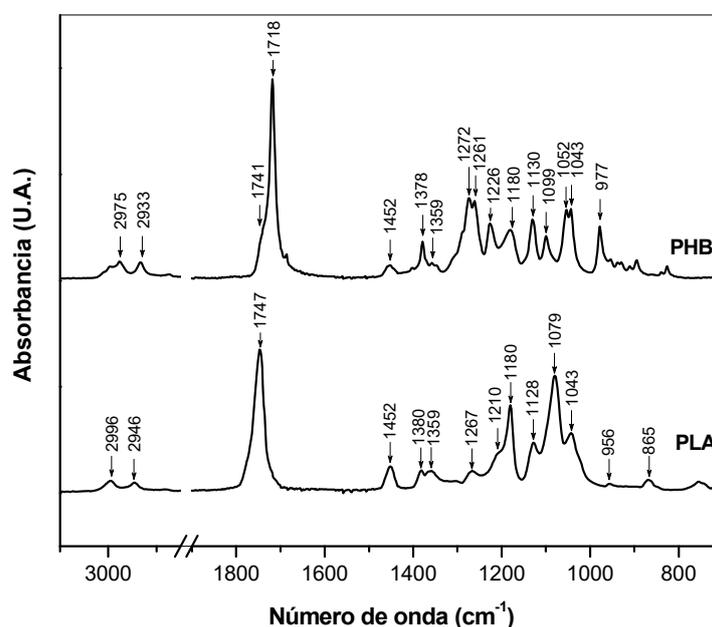
En la Figura 3.1 se muestran las estructuras químicas de los poliésteres estudiados y en la Figura 3.2, los respectivos espectros infrarrojos. La Tabla 3.2 resume las bandas de absorción FTIR características para cada polímero, según bibliografía (Arrieta et al., 2013, 2014; Auras et al., 2004; Furukawa et al., 2005; Siracusa et al., 2012; Xu et al., 2002).



**Figura 3.1** Estructuras químicas de PLA, PHB y TB.

Las asignaciones de banda para PLA y PHB son semejantes ya que las estructuras químicas de ambos polímeros son muy similares (Figura 3.1). La región del espectro entre  $3000$  y  $2900\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces C–H debido a la presencia de los grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ) (Siracusa et al., 2012). Las bandas más destacadas para la identificación de PLA y PHB se deben al estiramiento asimétrico del grupo carbonilo ( $\text{C=O}$ ). El PHB muestra dos bandas principales de estiramiento  $\text{C=O}$  a  $1741$  y  $1718\text{ cm}^{-1}$  debido a los estados amorfo y cristalino, respectivamente. En cambio, las bandas de estiramiento  $\text{C=O}$  amorfo y cristalino para el PLA deberían encontrarse a  $1747$  y  $1752\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. De esta forma, el espectro de la Figura 3.2 sugiere que el PHB se encuentra principalmente en estado cristalino con una menor proporción

de componente amorfo, y el PLA se halla primordialmente en estado amorfo, sin la aparición de la banda a  $1752\text{ cm}^{-1}$  (Furukawa et al., 2005).



**Figura 3.2** Espectros FTIR para las películas de PLA y PHB.

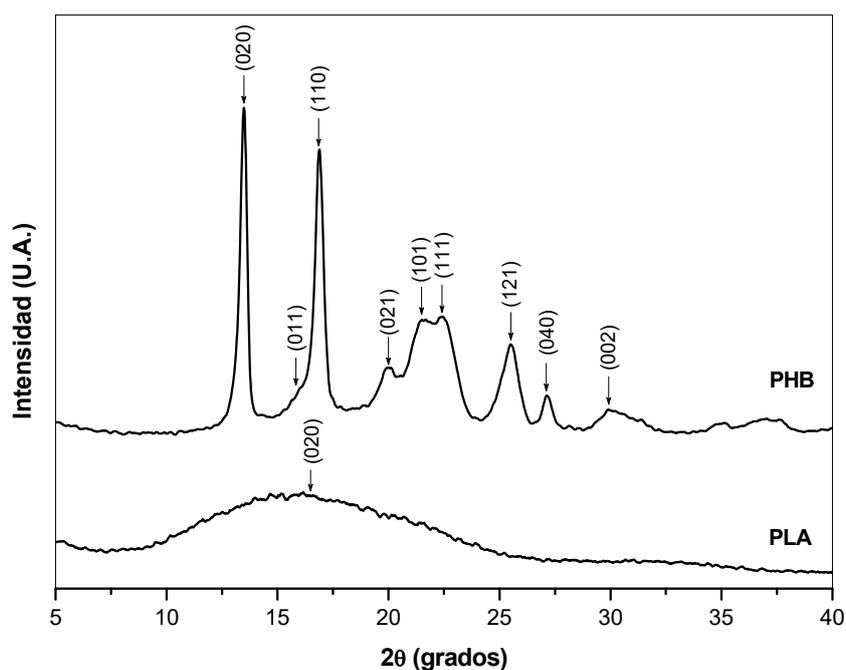
Las bandas a  $1452$  y  $1380\text{-}1378\text{ cm}^{-1}$  corresponden al movimiento del grupo metilo  $\text{CH}_3$  asimétrico y simétrico, respectivamente, para PLA y PHB; la banda a  $1359\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la deformación del enlace CH y la deformación simétrica del grupo metilo (Furukawa et al., 2005). Las bandas en la región del espectro entre  $1272$  y  $1052\text{ cm}^{-1}$  son características de estiramientos C-O-C de los grupos éster; la banda centrada en  $1043\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la deformación del enlace  $\text{-OH}$  (Siracusa et al., 2012; Xu et al., 2002). Entre  $1000$  y  $800\text{ cm}^{-1}$ , se pueden observar picos a  $956$  y  $977\text{ cm}^{-1}$  que se pueden atribuir a las vibraciones del grupo metilo características de la cadena principal helicoidal. Finalmente, el pico a  $865\text{ cm}^{-1}$  puede asignarse a la fase amorfa de PLA correspondiente a la vibración de deformación de los enlaces C-C (Auras et al., 2004).

**Tabla 3.2** Asignaciones de banda de los picos principales de los espectros FTIR de PLA y PHB

Asignación	PLA	PHB
	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>
Estiramiento C–H	2996 ( <i>asim</i> ), 2946 ( <i>sim</i> )	2975 ( <i>asim</i> ), 2933 ( <i>sim</i> )
Estiramiento C=O	1747 ( <i>asim</i> ) (A)	1741 ( <i>asim</i> ) (A), 1718 ( <i>asim</i> ) (C)
Deformación –CH <sub>3</sub>	1452 ( <i>asim</i> ), 1380 ( <i>sim</i> )	1452 ( <i>asim</i> ), 1378 ( <i>sim</i> )
Deformación C–H y –CH <sub>3</sub>	1359 ( <i>sim</i> )	1359 ( <i>sim</i> )
Deformación C=O	1267 (A)	
Estiramiento C–O–C	1210 (C), 1180 ( <i>asim</i> ), 1128 ( <i>asim</i> ), 1079	1272 (C), 1261 (C), 1226 (C), 1180 ( <i>sim</i> ) (A), 1130 ( <i>asim</i> ), 1099, 1052
Deformación –OH	1043	1043
Deformación –CH <sub>3</sub>	956	977 (C)
Estiramiento –C–C–	865 (A)	

*sim*: simétrico; *asim*: asimétrico, A: amorfo, C: cristalino.

Se realizaron ensayos de difracción de rayos X (DRX) de los materiales con el fin de estudiar la estructura cristalina de los mismos. Tanto el PLA como el PHB tienen la capacidad de cristalizar desde el estado fundido en forma de celda ortorrómbica. El PLA puede formar dos tipos de cristales distintos, dependiendo de las condiciones de cristalización, y en su estado cristalino presenta dos picos característicos de difracción a 16.5 y 19° asociados a los planos (020) y (010), respectivamente (Abdelwahab et al., 2012; Zhang M. & Thomas, 2011). La Figura 3.3 muestra los patrones de difracción para las películas de los polímeros puros. La película de PLA analizada en el presente trabajo exhibe un único pico ancho de difracción (halo) a 2θ entre 10 y 25°, típico de un polímero amorfo. El máximo de intensidad se registró en 2θ=16.5° correspondiente al plano (020). En cambio, la película de PHB estudiada resultó encontrarse en un estado altamente ordenado, presentando dos picos intensos de difracción característicos a 13.5 y 16.9°, correspondientes a los planos (020) y (110) de la celda unitaria ortorrómbica, y seis picos más débiles en 19.9, 21.5, 22.4, 25.5, 27.1 y 30.4° correspondientes a los planos (021), (101), (111), (121), (040) y (002), respectivamente (Oliveira et al., 2006).



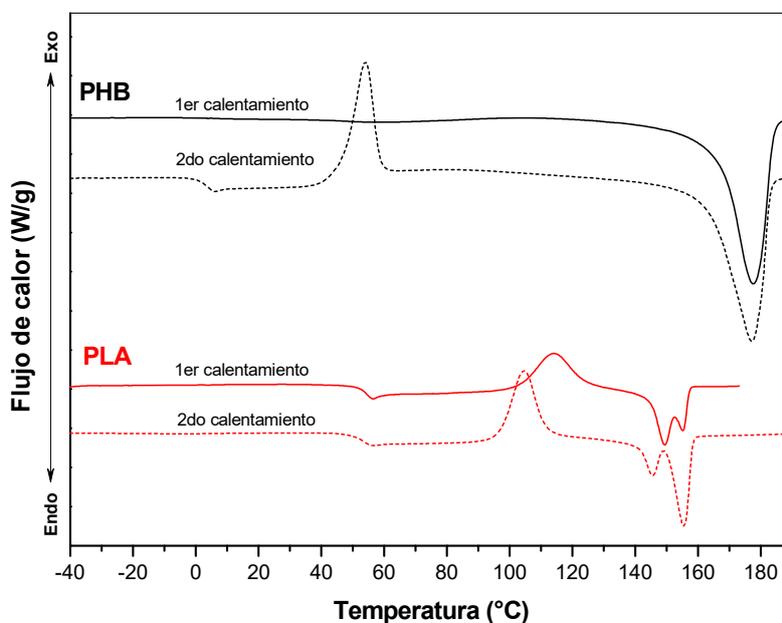
**Figura 3.3** Espectros DRX para las películas de PLA y PHB.

### 3.1.2 Caracterización térmica

La caracterización térmica de las películas se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) aplicando las condiciones de ensayo detalladas en el Capítulo 2.

El análisis mediante DSC permitió estudiar las propiedades térmicas del PLA y PHB. La Figura 3.4 muestra las curvas obtenidas para los materiales durante el primer y segundo calentamiento del ciclo térmico realizado. De las curvas del primer calentamiento se registraron la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y de cristalización ( $T_c$ ) del PLA, y las temperaturas de fusión ( $T_m$ ) de PLA y PHB. Por otro lado, a partir del segundo calentamiento fue posible observar la  $T_c$  y  $T_g$  del PHB. Esta última no fue detectada durante la primera corrida térmica porque el PHB es un polímero muy cristalino y la pequeña proporción de las zonas amorfas no permite visualizar fácilmente la transición de la  $T_g$  en el ensayo (Ferreira et al., 2002).

Se obtuvieron los siguientes datos térmicos de las muestras de PLA y PHB, mencionadas en este orden: las  $T_g$  se registraron a 53 y 2.2°C; las  $T_c$ , a 114 y 54°C; las  $T_m$ , a 155 y 176°C. El desdoblamiento del pico de fusión del PLA es debido probablemente a la fusión de distintos tipos de cristales ya que éstos presentan polimorfismo (Zhang J. et al., 2008). Además, cabe destacar que durante el primer calentamiento no se detectó ningún pico exotérmico para el PHB, lo que indica que no se formaron cristales durante el calentamiento en el ensayo de DSC y, por lo tanto, el pico endotérmico identifica la fusión de los cristales presentes en la estructura original del polímero.



**Figura 3.4** Curvas DSC durante el primer y segundo calentamiento para las películas de PLA y PHB.

El análisis mediante TGA de PLA y PHB puros (Figura 3.5) reveló que la degradación térmica en atmósfera inerte de nitrógeno tuvo lugar en una única etapa para cada polímero. El PHB degradó en un intervalo de temperaturas entre 267–322 °C, con una velocidad máxima de degradación térmica a 306°C; mientras que el PLA lo hizo en el intervalo de temperaturas 315–400°C presentando una  $T_{max}$  a 382°C. Estos resultados

confirmaron que el PLA es más térmicamente estable que el PHB debido a que cuanto mayor es la temperatura correspondiente a la máxima velocidad de degradación, mayor es la estabilidad térmica del material (Nanda et al., 2011).

La diferencia en la estabilidad térmica de PHB y PLA se debe a los distintos mecanismos de degradación que sufre cada polímero debido a diferencias en sus estructuras. La degradación térmica de PLA tiene lugar mediante la escisión de enlaces de la cadena principal del polímero para formar oligómeros cíclicos (producto principal), lactida, acetaldehído y monóxido de carbono como productos. Además el PLA contiene grupos terminales hidroxilos y la acetilación de ellos conduce a la estabilización del polímero (McNeill & Leiper, 1985). En cambio, el mecanismo de degradación térmica del PHB sigue una escisión de cadena aleatoria en grupos ésteres, que implica un proceso de eliminación de hidrógenos en la posición  $\beta$  (proceso de descomposición de ésteres de anillo de seis miembros) para formar olefinas sustituidas y oligómeros (Kunioka & Doi, 1990).

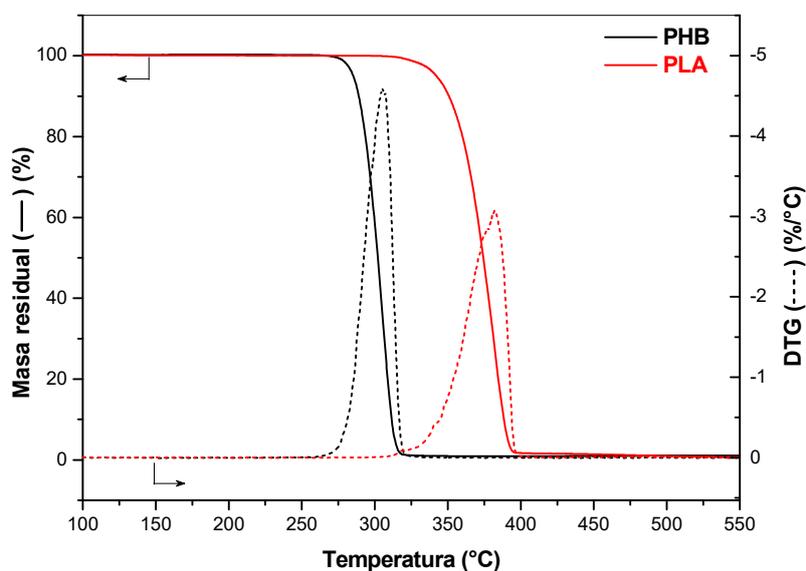


Figura 3.5 Curvas TGA y DTG para las películas de PLA y PHB.

### 3.2 Plastificante: estudio de compatibilidad

El PLA y el PHB a temperatura ambiente se comportan como polímeros rígidos y quebradizos, lo cual limita su capacidad de ser procesados en forma de películas flexibles (Avérous, 2008; Chodak, 2008). Existen diversas estrategias en la práctica para obtener materiales a partir de PLA y/o PHB con propiedades modificadas respecto de las propiedades de los polímeros puros, pero sin alterar considerablemente las buenas características que cada uno posee. En el presente Trabajo de Tesis, se propusieron las siguientes estrategias: incorporar plastificantes a los homopolímeros, y realizar mezclas en fundido de ambos polímeros plastificados. En esta sección del Trabajo nos centraremos en estudiar la factibilidad de la primera estrategia.

Se seleccionó el tributirín (tributirato de glicerilo, TB) como plastificante de bajo peso molecular para el procesamiento de las películas, en base a estudios realizados previamente por otros miembros del grupo de investigación (Puglia et al., 2016; Seoane et al., 2018), donde se verificó la capacidad del TB como plastificante del PHB.

Para que un plastificante resulte eficaz, uno de los requisitos fundamentales que se debe cumplir es que sea compatible con el polímero al cual se adiciona; en este caso en particular debe ser compatible tanto con el PLA como con el PHB. La compatibilidad se relaciona principalmente con las respectivas estructuras químicas de los compuestos y con la interacción entre el plastificante y la matriz polimérica (Murariu et al., 2008). Aquellos compuestos que presenten una estructura química más similar a la del propio polímero serán los más efectivos. En principio, se podría esperar que el TB sea altamente compatible con ambos poliésteres ya que presentan una estructura química muy similar (Figura 3.1). Sin embargo, esta compatibilidad puede ser cuantificada en forma teórica mediante la determinación de los parámetros de solubilidad ( $\delta$ ) de los polímeros y del aditivo, y del parámetro de interacción ( $\chi_{12}$ ) entre polímero-plastificante.

Los valores de  $\delta$  se determinaron en base a la contribución de cada uno de los grupos funcionales a la estructura química de cada compuesto, de acuerdo a las energías cohesivas tabuladas por Small (Small, 1953) según la Ecuación 1.2 (Capítulo 1). Posteriormente a partir de los valores obtenidos, se calcularon los parámetros de interacción de Flory-Huggins ( $\chi_{12}$ ) acuerdo a la Ecuación 1.3 (Capítulo 1). Los valores de los volúmenes molares de PLA y PHB utilizados para los cálculos de los parámetros de interacción fueron  $57.7$  y  $75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente (Al-Rawajfeh et al., 2006; Martínez de Arenaza et al., 2012). Los valores de  $\delta$  y  $\chi_{12}$  calculados para los dos polímeros y el plastificante utilizados en este trabajo se muestran en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3** Parámetros de solubilidad ( $\delta$ ) calculados para TB, PLA y PHB, y parámetros de interacción ( $\chi_{12}$ ) entre PLA o PHB y TB.

Material	$\delta \text{ (J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2})$ <sup>(a)</sup>	$\chi_{\text{polimero-TB}}$ <sup>(b)</sup>
TB	18.59	
PLA	19.56	0.03
PHB	19.45	0.02

<sup>(a)</sup> Calculados a partir de las constantes de atracción molar de Small (Small 1953)

<sup>(b)</sup> Parámetro de interacción calculado usando la Ec. de Flory-Huggins

En general, cuanto más próximos sean los valores de solubilidad de los componentes, mayor será la compatibilidad entre ellos (Jamshidian et al., 2010). Los valores obtenidos de  $\delta$  para PLA y PHB coinciden con los calculados por otros autores (Jost & Kopitzky, 2015). A su vez, valores de  $\chi_{12}$  pequeños y menores a 0.5 implican una buena interacción (Pillin et al., 2006). Los resultados presentados en la Tabla 3.3 confirman la buena compatibilidad entre el plastificante escogido y cada uno de los polímeros.

## 3.2 Caracterización de los sistemas PLA o PHB plastificados

Luego de haber confirmado teóricamente la compatibilidad de los componentes mediante el cálculo de sus parámetros de solubilidad e interacción, se procedió a evaluar experimentalmente la capacidad del TB como plastificante. Para tal fin, se procesaron distintos sistemas de películas de PLA-TB y PHB-TB, variando el porcentaje másico de plastificante de 0 a 20%, mediante mezclado en fundido y posterior prensado tal como se describió en el Capítulo 2. Las muestras estudiadas en el presente Capítulo se indican en la Tabla 3.4.

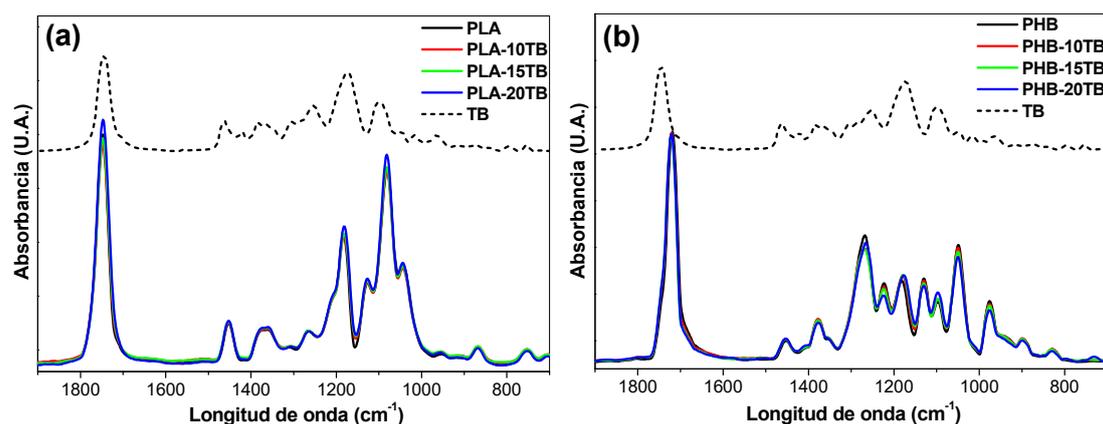
Tras su procesado todas las películas fueron caracterizadas mediante técnicas de análisis estructural (FTIR y DRX), térmico (DSC y TGA) y mecánico (ensayos de tracción).

**Tabla 3.4** Nombre y composición de los materiales estudiados en el Capítulo 3.

Material	Composición (% p/p)		
	PLA	PHB	TB
PLA	100		
PLA-10TB	90		10
PLA-15TB	85		15
PLA-20TB	80		20
PHB		100	
PHB-10TB		90	10
PHB-15TB		85	15
PHB-20TB		80	20

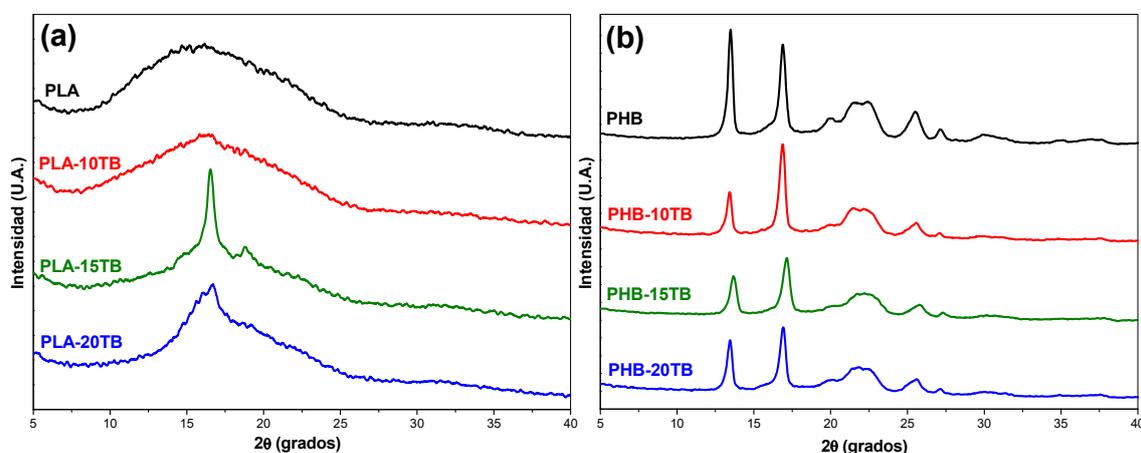
### 3.2.1 Caracterización estructural

Se registraron los espectros FTIR de las distintas películas plastificadas y del plastificante TB para su comparación (Figura 3.6). No se observaron diferencias significativas entre los espectros de las muestras plastificadas y sin plastificar, observándose los picos característicos de los poliésteres descriptos anteriormente en este Capítulo.



**Figura 3.6** Espectros FTIR en el rango  $1900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  para las películas de (a) PLA-TB y (b) PHB-TB.

La estructura cristalina de las películas plastificadas se investigó mediante pruebas de difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas se muestran en la Figura 3.7. La incorporación de TB a las películas de PLA generó un claro aumento en la cristalinidad del polímero, revelado por la aparición de dos picos de difracción a  $16.5$  y  $18.8^\circ$  que se observan más claramente en la muestra PLA-15TB. En cuanto a las películas de PHB plastificadas, no se observó la aparición de nuevos picos con respecto al difractograma del PHB puro. Sin embargo, como se puede ver en la Figura 3.7-b, la relación entre las intensidades  $I_{(020)}/I_{(110)}$  es diferente en las muestras plastificadas. Esto indicaría que la estructura cristalina original de PHB se ve levemente alterada por la presencia del plastificante (Abdelwahab et al., 2012; Zhang M. & Thomas, 2011).



**Figura 3.7** Espectros DRX para las películas de (a) PLA-TB y (b) PHB-TB.

### 3.2.2 Caracterización térmica

Se llevaron a cabo ensayos mediante DSC (Figura 3.8) para investigar las propiedades térmicas de las películas, y adicionalmente se evaluó el grado de cristalinidad de los materiales utilizando la Ecuación 2.1 (Capítulo 2). Los principales resultados fueron recopilados en la Tabla 3.5.

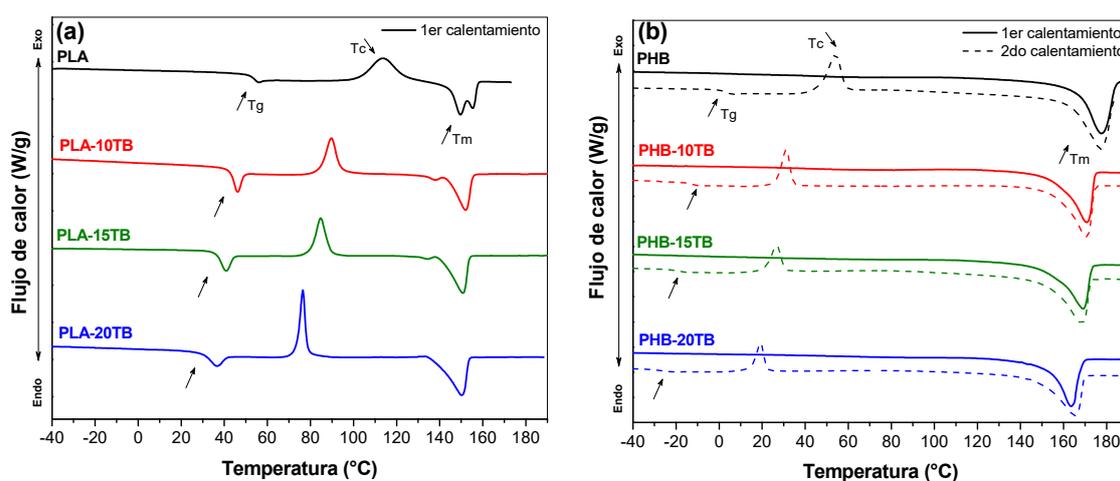


Figura 3.8 Curvas DSC para las películas de (a) PLA-TB y (b) PHB-TB.

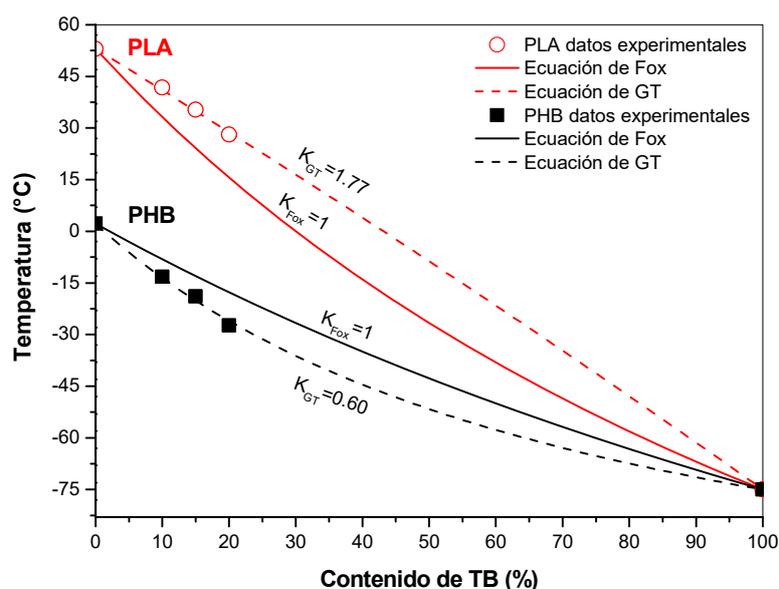
Tabla 3.5 Propiedades térmicas obtenidas mediante DSC y TGA para las películas de PLA-TB y PHB-TB.

Material	DSC						TGA	
	Tg (°C)	Tc (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	Tm (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	Xc (%)	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)
PLA	53	114	24.9	155	27.4	2.7	342	382
PLA-10TB	42	90	18.9	152	21.7	3.4	265	379
PLA-15TB	35	85	18.8	151	23.3	5.6	256	371
PLA-20TB	28	76	18.1	150	28.2	13.5	232	376
PHB	<sup>(a)</sup> 2	<sup>(a)</sup> 53		178	90.6	62.0	285	305
PHB-10TB	<sup>(a)</sup> -13	<sup>(a)</sup> 31		171	77.6	57.0	246	304
PHB-15TB	<sup>(a)</sup> -19	<sup>(a)</sup> 27		169	73.0	58.8	224	304
PHB-20TB	<sup>(a)</sup> -27	<sup>(a)</sup> 19		163	70.2	60.1	213	304

<sup>(a)</sup> Valores obtenidos del 2do calentamiento

El análisis del valor de la  $T_g$  en función de la composición, en una mezcla binaria, permite predecir si la misma es miscible, parcialmente miscible o inmisible. La miscibilidad total se caracteriza por una única temperatura de transición vítrea para todas las composiciones de la mezcla (Brostow et al., 2008). Los sistemas parcialmente miscibles se caracterizan por dos valores de  $T_g$  que dependen de la composición, mientras que en las mezclas inmiscibles los valores de  $T_g$  de los polímeros puros no cambian con la composición. Para todos los casos los termogramas mostraron un único valor de  $T_g$ , indicando la buena miscibilidad del TB tanto con PLA como con PHB en todo el rango de concentraciones estudiado. Este resultado concuerda con la similitud entre sus respectivos parámetros de solubilidad (Tabla 3.3). Al ser el valor de  $T_g$  un indicador de la movilidad de las cadenas del polímero, se evaluó la eficacia del TB como plastificante a partir del cálculo de la disminución del valor de  $T_g$  en cada sistema en comparación con el valor para el polímero puro. La dependencia de la composición con la temperatura de transición vítrea en una mezcla de compuestos se puede modelar utilizando la ecuación de Gordon-Taylor (GT) (Ecuación 1.5, Capítulo 1). Usualmente, el parámetro  $k_{GT}$  se usa como parámetro de ajuste y es posible expresarlo como  $K(T_{g1}/T_{g2})$ . En el presente caso,  $T_{g1}$  corresponde a la temperatura de transición vítrea del plastificante TB, para la cual se ha utilizado un valor de  $-75^{\circ}\text{C}$  (Phuong & Lazzeri, 2012), y  $T_{g2}$  corresponde en cada caso a las temperaturas de transición vítrea de los polímeros puros, siendo  $53$  y  $2^{\circ}\text{C}$  para PLA y PHB respectivamente (Tabla 3.5). Un valor de  $K$  cercano a la unidad indica muy buena miscibilidad y la ecuación de GT resulta en la ecuación simplificada de Fox (Ecuación 1.4, Capítulo 1) (Jost & Kopitzky, 2015). La dependencia de  $T_g$  con el contenido de plastificante para ambos sistemas poliméricos se representó gráficamente en la Figura 3.9, y se compararon los datos experimentales con los modelos de GT y Fox.

Como muestra la Figura 3.9, existe una buena correlación de las Tg medidas experimentalmente con el modelo de GT para  $K= 1.77$  y  $0.60$  para PLA y PHB, respectivamente. Ambos valores son cercanos a la unidad, presentando solo una pequeña desviación de la ecuación ideal de Fox. Estos resultados indican nuevamente una alta compatibilidad entre plastificante y polímero, resultando levemente más compatible con el PHB. Se observó un descenso de la Tg del PLA en 11, 18 y 25°C con la adición de 10, 15 y 20% de TB respectivamente; mientras que para el PHB se registró una disminución en la Tg de 15, 21 y 29°C para las películas con los mismos porcentajes de TB. Este comportamiento demostró el efecto plastificante del TB sobre las matrices poliméricas, aumentando la movilidad de las cadenas.



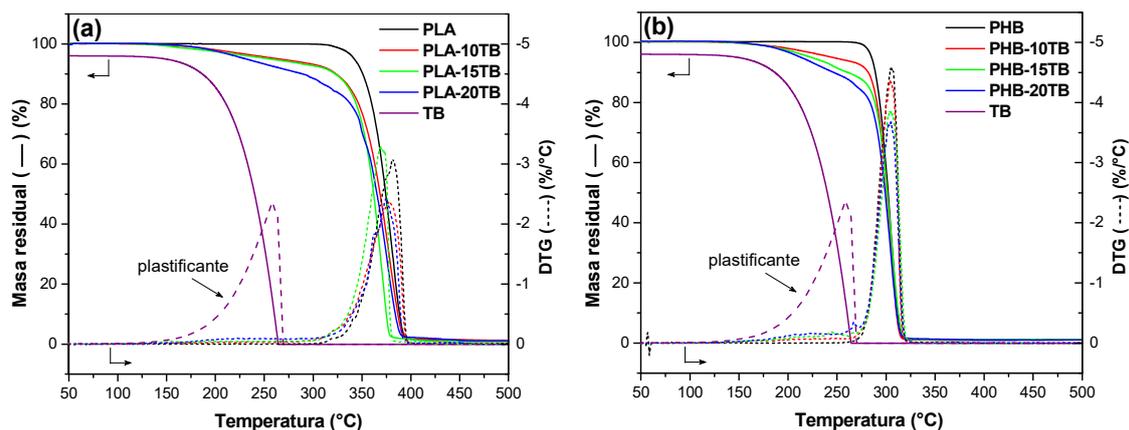
**Figura 3. 9** Temperaturas de transición vítrea para los sistemas PLA-TB y PHB-TB en función del contenido de TB. Las líneas llenas representan la ecuación de Fox y las líneas punteadas la ecuación de Gordon-Taylor.

Si los polímeros son parcialmente cristalinos, entonces no solo los valores de Tg sino también los de las temperaturas de cristalización y de fusión son pertinentes a la hora de evaluar el efecto plastificante (Brostow et al., 2008). Se encontró que para PLA y PHB plastificados, las Tc y Tm disminuían conforme se incrementaba el contenido del

plastificante; el efecto fue más marcado en los valores de  $T_c$ . Además, el incremento en la movilidad de las cadenas del polímero favoreció el proceso de cristalización. A partir de los resultados obtenidos del primer barrido de calentamiento de DSC y utilizando la Ecuación 2.1 (Capítulo 2), se calcularon los porcentajes de cristalinidad de cada material (Tabla 3.5). La película de PLA-20TB presentó una cristalinidad 5 veces superior a la del polímero puro, mientras que la  $X_c$  del PHB se mantuvo prácticamente constante en todo el rango de plastificación.

El efecto de la incorporación de TB sobre la estabilidad térmica del PLA y PHB se evaluó a partir de los resultados obtenidos mediante termogravimetría. Las curvas de porcentaje de masa residual (TG) y de su primera derivada (DTG) en función de la temperatura para todas las formulaciones se muestran en la Figura 3.10, mientras que los resultados de los principales parámetros térmicos se resumen en la Tabla 3.5.

En todas las curvas se observó una única etapa de degradación. Para el sistema de PLA se registraron valores de  $T_{max}$  muy similares entre las películas plastificadas y ligeramente inferiores respecto al polímero puro; en cambio las formulaciones plastificadas de PHB presentaron valores de  $T_{max}$  iguales a la del polímero puro. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por otros autores para PLA (Burgos et al., 2013; Martino et al., 2006) y PHB (Erceg et al., 2005) con la incorporación de distintos plastificantes.

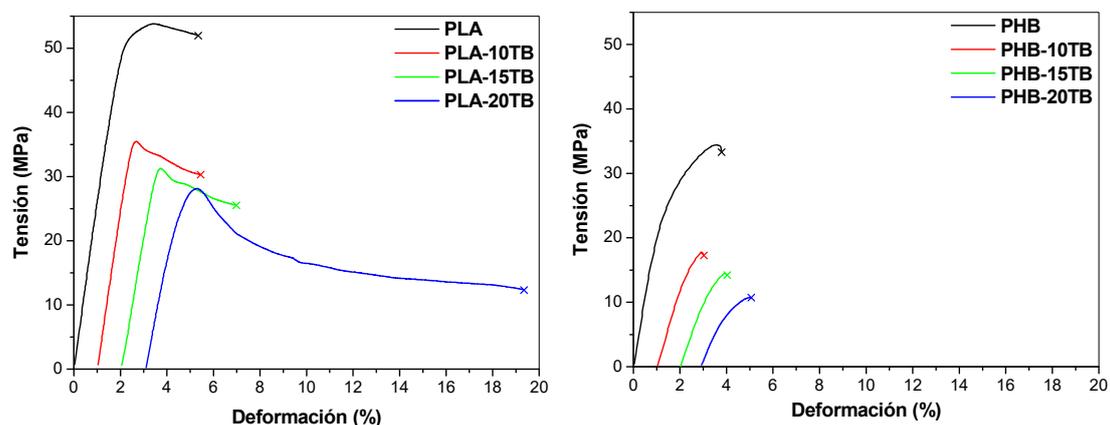


**Figura 3.10** Curvas TGA y DTG para las películas de (a) PLA-TB y (b) PHB-TB.

La estabilidad térmica asociada al inicio de la degradación de los materiales se vio reducida debido a la presencia del plastificante de bajo peso molecular en las formulaciones. Las curvas TGA de las películas plastificadas muestran la presencia de otro evento térmico solapado a la propia degradación del PLA y PHB entre 140 y 270°C, que supone la degradación del plastificante, evidenciado por una disminución en las temperaturas  $T_{5\%}$  de los sistemas PLA-TB y PHB-TB. Las curvas TG y DTG para el TB puro también fueron graficadas junto al resto para su comparación. Los resultados son consistentes con la temperatura de vaporización del TB (~305°C) y se puede observar una clara evolución constante en la disminución de  $T_{5\%}$  correlacionada con la cantidad de plastificante de cada formulación. Este comportamiento también fue encontrado por Burgos et al. (2013) al estudiar películas de PLA plastificadas con oligómeros de ácido láctico, donde la estabilidad térmica del PLA disminuía con la presencia del oligómero; y por Erceg et al. (2005) al analizar la plastificación de PHB con citrato de acetil tributilo (ATBC) en diferentes proporciones.

### 3.2.2 Caracterización mecánica

Mediante ensayos mecánicos de tracción uniaxial se estudió el efecto plastificante del TB. Las curvas de tensión–deformación representativas de las películas se presentan en la Figura 3.11, desplazadas a lo largo del eje de deformación (cada 1% de incremento) para mayor claridad de visualización, y a partir de ellas se determinaron el módulo elástico o de Young (E), la máxima tensión soportada por el material ( $\sigma_{\max}$ ) y la deformación a rotura ( $\epsilon_b$ ) (Tabla 3.6). Para aquellos materiales que presentaron punto de fluencia, la máxima tensión coincidió con la tensión de fluencia ( $\sigma_y$ ) y para los que rompieron de manera frágil la tensión máxima coincidió con la tensión a rotura ( $\sigma_b$ ).



**Figura 3.11** Curvas de tensión-deformación para las películas de (a) PLA-TB y (b) PHB-TB.

**Tabla 3.6** Propiedades mecánicas en tracción para las películas de PLA-TB y PHB-TB.

Material	E (GPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)
PLA	2.7±0.3	<sup>(b)</sup> 55±4	5±2
PLA-10TB	2.6±0.4	<sup>(a)</sup> 39±3	7±2
PLA-15TB	2.3±0.4	<sup>(a)</sup> 31±0	6±3
PLA-20TB	1.8±0.2	<sup>(a)</sup> 27±4	11±6
PHB	2.2±0.2	<sup>(b)</sup> 34±2	4±2
PHB-10TB	1.1±0.1	<sup>(b)</sup> 17±2	2±0
PHB-15TB	0.9±0.2	<sup>(b)</sup> 15±0	2±1
PHB-20TB	0.8±0.1	<sup>(b)</sup> 11±1	2±0

<sup>(a)</sup> $\sigma_{\max}$  coincide con la tensión de fluencia ( $\sigma_y$ )

<sup>(b)</sup> $\sigma_{\max}$  coincide con la tensión a rotura ( $\sigma_b$ )

Como ha sido mencionado anteriormente, uno de los objetivos de la adición de plastificantes a una matriz polimérica es aumentar su ductilidad para obtener películas más flexibles. Ambos polímeros puros, PLA y PHB, son materiales rígidos y quebradizos a temperatura ambiente, con bajos valores de elongación a la rotura ( $\varepsilon_b = 5$  y  $4$  %) y valores altos de módulo elástico ( $E = 2.7$  y  $2.2$  GPa) y de resistencia a la tracción ( $\sigma_{\max} = 55$  y  $34$  MPa), respectivamente.

En todos los casos, la adición del plastificante condujo a la disminución progresiva de los valores de resistencia máxima a la tracción soportada y de módulo elástico de los polímeros con el aumento del porcentaje de TB incorporado. Esto podría deberse a la menor cohesión entre las cadenas de los polímeros que se produce cuando las moléculas de TB penetran e interaccionan con ellas (Lemmouchi et al., 2009). La reducción de los módulos elásticos es un indicativo de la disminución de la rigidez de los materiales.

Sin embargo, no se observaron cambios significativos en los valores de elongación a rotura de las películas, a excepción de la muestra de PLA con un contenido del 20% en peso de TB en la que se observó un aumento en la deformación última. En general, para alcanzar una elevada  $\varepsilon_b$  y flexibilidad debe reducirse la  $T_g$  del material (El-Hadi et al., 2002). No obstante, las propiedades mecánicas no solo dependen del cambio en  $T_g$  sino también de la morfología final del material. El PHB es un polímero altamente cristalino, morfología que prevalece aún al plastificarlo, predominando este efecto en las propiedades mecánicas finales. Por otra parte, el PLA puro es esencialmente amorfo y al ser plastificado su  $T_g$  disminuye progresivamente. Sin embargo, en todo el rango de concentraciones de TB estudiado, los valores de  $T_g$  se mantienen por encima de la temperatura del ensayo (Tabla 3.5), es decir que el polímero se encuentra en estado vítreo. Además, sufre un aumento en el grado de cristalinidad debido a la mayor movilidad de las cadenas. Estas propiedades podrían explicar el leve aumento de la ductilidad del PLA.

### 3.3 Conclusión parcial

Fue posible evaluar teórica y experimentalmente la compatibilidad del tributirín con los poliésteres, mediante la obtención y caracterización de películas PLA-TB y PHB-TB. Los estudios mostraron que la incorporación de TB a las películas impactó directamente en la estabilidad térmica, la Tg y las propiedades mecánicas en tracción.

El TB mostró buena compatibilidad con el PLA y el PHB. El aumento de su concentración en la matriz de cada polímero dio lugar a la disminución gradual de la Tg del sistema y de la rigidez, de acuerdo con la reducción de los módulos elásticos. Se comprobó de esta manera, que la plastificación resultó efectiva y que ambos compuestos son completamente miscibles con el TB, al menos hasta el 20% en peso del aditivo. Además, mejoró la capacidad del PLA para cristalizar debido al aumento en la movilidad de las cadenas.

De acuerdo a estos resultados obtenidos, se seleccionó un contenido del 20% en peso de TB para la realización de la siguiente etapa de trabajo que consiste en la preparación de películas a base de mezclas PLA/PHB, cuya caracterización se realizará en el Capítulo 4. Este porcentaje de plastificante fue elegido luego de la evaluación conjunta de las propiedades térmicas y mecánicas de todas las formulaciones de los polímeros plastificados.

### 3.4 Referencias

- Abdelwahab, M. A., Flynn, A., Chiou, B.-S., Imam, S., Orts, W., & Chiellini, E. (2012). Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends. *Polymer Degradation and Stability*, 97(9), 1822–1828. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.036>
- Al-Rawajfeh, A. E., Al-Salah, H. A., & Al-Rhael, I. (2006). Miscibility, crystallinity and morphology of polymer blends of polyamide-6/poly( $\beta$ -hydroxybutyrate). *Jordan Journal of Chemistry*, 1(2), 155–170.
- Arrieta, M. P., López, J., Ferrándiz, S., & Peltzer, M. A. (2013). Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications. *Polymer Testing*, 32(4), 760–768.

<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.03.016>

- Arrieta, M. P., López, J., Hernández, A., & Rayón, E. (2014). Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. *European Polymer Journal*, *50*(1), 255–270. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.11.009>
- Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, *4*(9), 835–864. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>
- Avérous, L. (2008). Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. In N. Belgacem & A. Gandini (Eds.), *Monomers, Polymers and Composites from renewable resources* (pp. 433–450). Elsevier Limited Publication.
- Brostow, W., Chiu, R., Kalogeras, I. M., & Vassilikou-Dova, A. (2008). Prediction of glass transition temperatures: Binary blends and copolymers. *Materials Letters*, *62*(17–18), 3152–3155. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.02.008>
- Burgos, N., Martino, V. P., & Jiménez, A. (2013). Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid. *Polymer Degradation and Stability*, *98*(2), 651–658. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.009>
- Chodak, I. (2008). Polyhydroxyalkanoates: Origin, Properties and Applications. In N. Belgacem & A. Gandini (Eds.), *Monomers, Polymers and Composites from renewable resources* (pp. 451–477). Elsevier Limited Publication.
- El-Hadi, A., Schnabel, R., Straube, E., Müller, G., & Henning, S. (2002). Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. *Polymer Testing*, *21*(6), 665–674. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00142-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00142-8)
- Erceg, M., Kovačić, T., & Klarić, I. (2005). Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. *Polymer Degradation and Stability*, *90*(2), 313–318. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.048>
- Ferreira, B. M. P., Zavaglia, C. A. C., & Duck, E. A. R. (2002). Films of PLLA/PHBV: Thermal, morphological, and mechanical characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, *86*(11), 2898–2906. <https://doi.org/10.1002/app.11334>
- Furukawa, T., Sato, H., Murakami, R., Zhang, J., Duan, Y. X., Noda, I., Ochiai, S., & Ozaki, Y. (2005). Structure, dispersibility and crystallinity of poly (hydroxybutyrate)/ poly(l-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry. *Macromolecules*, *38*(15), 6445–6454. <https://doi.org/10.1021/ma0504668>
- Jamshidian, M., Tehrany, E. A., Imran, M., Jacquot, M., & Desobry, S. (2010). Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *9*(5), 552–571. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>
- Jost, V., & Kopitzky, R. (2015). Blending of Polyhydroxybutyrate-co-valerate with Polylactic Acid for Packaging Applications – Reflections on Miscibility and Effects on the Mechanical and Barrier Properties. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, *29*(2), 221–246. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.2257>

- Kunioka, M., & Doi, Y. (1990). Thermal degradation of microbial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules*, 23(7), 1933–1936. <https://doi.org/10.1021/ma00209a009>
- Lemmouchi, Y., Murariu, M., Santos, A. M. Dos, Amass, A. J., Schacht, E., & Dubois, P. (2009). Plasticization of poly(lactide) with blends of tributyl citrate and low molecular weight poly(d,l-lactide)-b-poly(ethylene glycol) copolymers. *European Polymer Journal*, 45(10), 2839–2848. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.07.006>
- Martínez de Arenaza, I., Meaurio, E., & Sarasua, J. (2012). Analysis of the miscibility of polymer blends through molecular dynamics simulations. *Polymerization*, 29–46. <https://doi.org/10.5772/51327>
- Martino, V. P., Ruseckaite, R. A., & Jiménez, A. (2006). Thermal and mechanical characterization of plasticized poly (L-lactide-co-D,L-lactide) films for food packaging. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 86(3), 707–712. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7897-3>
- McNeill, I. C., & Leiper, H. A. (1985). Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—2. Polylactide: Degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer. *Polymer Degradation and Stability*, 11(4), 309–326. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(85\)90035-7](https://doi.org/10.1016/0141-3910(85)90035-7)
- Murariu, M., Da Silva Ferreira, A., Pluta, M., Bonnaud, L., Alexandre, M., & Dubois, P. (2008). Polylactide (PLA)-CaSO<sub>4</sub> composites toughened with low molecular weight and polymeric ester-like plasticizers and related performances. *European Polymer Journal*, 44(11), 3842–3852. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.07.055>
- Nanda, M. R., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2011). The effects of process engineering on the performance of PLA and PHBV blends. *Macromolecular Materials and Engineering*, 296(8), 719–728. <https://doi.org/10.1002/mame.201000417>
- Oliveira, L. M., Araújo, E. S., & Guedes, S. M. L. (2006). Gamma irradiation effects on poly(hydroxybutyrate). *Polymer Degradation and Stability*, 91(9), 2157–2162. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.01.008>
- Phuong, V. T., & Lazzeri, A. (2012). “Green” biocomposites based on cellulose diacetate and regenerated cellulose microfibrils: Effect of plasticizer content on morphology and mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(12), 2256–2268. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.08.008>
- Pillin, I., Montrelay, N., & Grohens, Y. (2006). Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor? *Polymer*, 47(13), 4676–4682. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.04.013>
- Puglia, D., Fortunati, E., D’Amico, D. A., Miri, V., Stoclet, G., Manfredi, L. B., Cyras, V. P., & Kenny, J. M. (2016). Influence of Processing Conditions on Morphological, Thermal and Degradative Behavior of Nanocomposites Based on Plasticized Poly(3-hydroxybutyrate) and Organo-Modified Clay. *Journal of Polymers and the Environment*, 24(1), 12–22. <https://doi.org/10.1007/s10924-015-0744-5>
- Seoane, I. T., Cerrutti, P., Vazquez, A., Cyras, V. P., & Manfredi, L. B. (2018). Ternary nanocomposites based on plasticized poly(3-hydroxybutyrate) and nanocellulose. *Polymer*

---

*Bulletin*, 0123456789, 1–22. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2421-z>

- Siracusa, V., Blanco, I., Romani, S., Tylewicz, U., Rocculi, P., & Dalla Rosa, M. (2012). Poly(lactic acid)-Modified Films for Food Packaging Application: Physical, Mechanical, and Barrier Behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 390–401. <https://doi.org/10.1002/app.36829>
- Small, P. A. (1953). Some factors affecting the solubility of polymers. *Journal of Applied Chemistry*, 3(2), 71–80. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010030205>
- Xu, J., Guo, B. H., Yang, R., Wu, Q., Chen, G. Q., & Zhang, Z. M. (2002). In situ FTIR study on melting and crystallization of polyhydroxyalkanoates. *Polymer*, 43(25), 6893–6899. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00615-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00615-8)
- Zhang, J., Tashiro, K., Tsuji, H., & Domb, A. J. (2008). Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(L-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules*, 41(4), 1352–1357. <https://doi.org/10.1021/ma0706071>
- Zhang, M., & Thomas, N. L. (2011). Blending Polylactic Acid with Polyhydroxybutyrate: The Effect on Thermal, Mechanical, and Biodegradation Properties. *Advances in Polymer Technology*, 30(2013), 67–79. <https://doi.org/10.1002/adv.20235>



# *Capítulo 4*

Estudio de mezclas de  
Poli (ácido láctico) / Poli (3-hidroxibutirato)



---

## **CAPÍTULO 4. Estudio de mezclas de Poli (ácido láctico) / Poli (3-hidroxibutirato)**

*En este Capítulo se presenta la caracterización de distintas películas poliméricas procesadas a partir de mezclas de poli (ácido láctico) y poli (3-hidroxibutirato) (PLA/PHB), utilizando tributirin (TB) como plastificante.*

*El Capítulo se encuentra estructurado en cuatro secciones. En la Sección I, se estudió el comportamiento de las mezclas en función de la variación de la relación en peso entre PLA/PHB, manteniendo constante el porcentaje de TB en las formulaciones. Por el contrario, en la Sección II se evaluó el efecto de la variación del porcentaje másico de TB en los materiales, manteniendo constante la relación entre PLA/PHB. La Sección III del Capítulo se centró en el estudio detallado de las propiedades mecánicas de algunos materiales seleccionados, bajo un estado severo de sollicitación. Finalmente, en la Sección IV se resumieron las principales propiedades de los materiales obtenidos y estudiados en este trabajo y se realizó una breve comparación de los mismos con “commodities” y envases biodegradables actualmente comercializados.*



## **SECCIÓN I. Estudio del efecto de la variación de la relación másica PLA/PHB en las propiedades finales de las películas**

Se obtuvieron distintas películas poliméricas delgadas basadas en mezclas de PLA/PHB plastificadas con tributirin (TB), siguiendo la metodología descrita en el Aparato 2.2.2 del Capítulo 2.

Se mezclaron PLA y PHB en diversas relaciones másicas con el objetivo de estudiar la compatibilidad entre ambos polímeros y seleccionar las cantidades adecuadas de cada uno en la mezcla para obtener un material con propiedades mejoradas. De este modo se procesaron mezclas con las siguientes relaciones en peso PLA/PHB: 70/30, 60/40, 50/50, 40/60 y 30/70.

Al mismo tiempo, los materiales fueron plastificados con TB para facilitar la procesabilidad y obtener películas más flexibles. La proporción de plastificante se mantuvo constante e igual a un 20% en peso de mezcla final en todas las formulaciones procesadas; los materiales aquí estudiados se presentan en la Tabla 4.1. El contenido de TB fue elegido en base a los resultados obtenidos en el Capítulo 3 para los polímeros puros plastificados, de acuerdo a la evaluación conjunta de las propiedades térmicas y mecánicas de todas las formulaciones estudiadas.

Todas las películas fueron caracterizadas mediante técnicas de análisis estructural (FTIR y DRX), morfológico (SEM), térmico (DSC y TGA) y mecánico (ensayos de tracción). Además, se investigó la permeabilidad al vapor de agua (WVP), una propiedad funcional importante a la hora de diseñar materiales aptos para envases.

**Tabla 4.1** Nombre y composición de los materiales estudiados en el Capítulo 4 – Sección I.

Material	Nombre	Composición (% p/p)		
		PLA	PHB	TB
PLA	PLA	100		
PLA-20TB	PLA-20TB	80		20
PHB	PHB		100	
PHB-20TB	PHB-20TB		80	20
PLA/PHB(70/30)-20TB	(70/30)-20TB	56	24	20
PLA/PHB(60/40)-20TB	(60/40)-20TB	48	32	20
PLA/PHB(50/50)-20TB	(50/50)-20TB	40	40	20
PLA/PHB(40/60)-20TB	(40/60)-20TB	32	48	20
PLA/PHB(30/70)-20TB	(30/70)-20TB	24	56	20

## 4.1 Caracterización de las películas

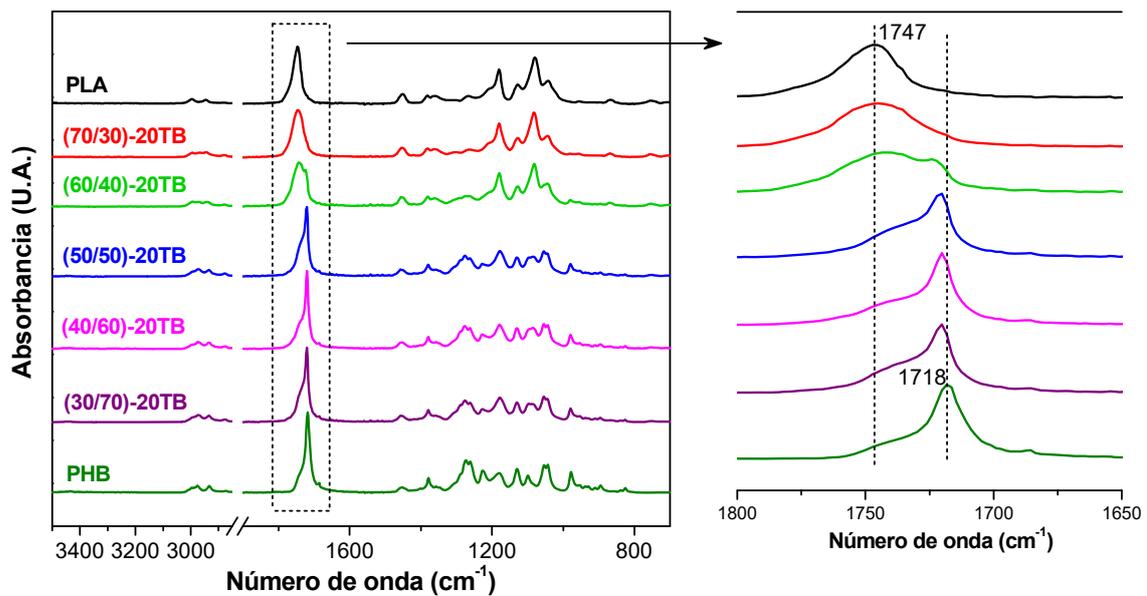
### 4.1.1 Caracterización estructural y morfológica

La Figura 4.1 muestra los espectros infrarrojos para PLA, PHB y mezclas PLA/PHB-20TB. Las bandas FTIR características para la identificación de PLA y PHB se deben al estiramiento asimétrico del grupo carbonilo (C=O) en las longitudes de onda 1747 y 1718  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (Furukawa et al., 2005), como ya fue mencionado en el Capítulo 3.

Se encontró que los espectros FTIR de las mezclas PLA/PHB-20TB presentaron las dos bandas principales de estiramiento de los grupos carbonilo debido a cada polímero, y que la intensidad relativa entre estos picos cambió progresivamente conforme variaba la composición de las mezclas. Esto se puede ver claramente en la Figura 4.1 en el rango de 1800-1650  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de las mezclas PLA/PHB (30/70), (40/60) y (50/50)-20TB fueron muy similares al espectro del PHB, sin embargo, el pico característico a 1718  $\text{cm}^{-1}$  muestra un ligero corrimiento hacia longitudes de onda mayores. Las mezclas PLA/PHB (60/40) y (70/30)-20TB presentaron espectros que se asemejan más al del PLA puro, nuevamente con un leve corrimiento del centro de la banda a 1747  $\text{cm}^{-1}$  hacia números de onda menores. Esto indicaría, por un lado, que PLA y PHB son prácticamente inmiscibles

en estas mezclas pero que existe cierta interacción molecular entre ellos debido al corrimiento de las bandas y, por otro lado, que el PHB resultaría ser la fase mayoritaria de la matriz cuando la relación másica PLA/PHB es 30/70 y 40/60; y PLA lo sería cuando PLA/PHB es 60/40 y 70/30.

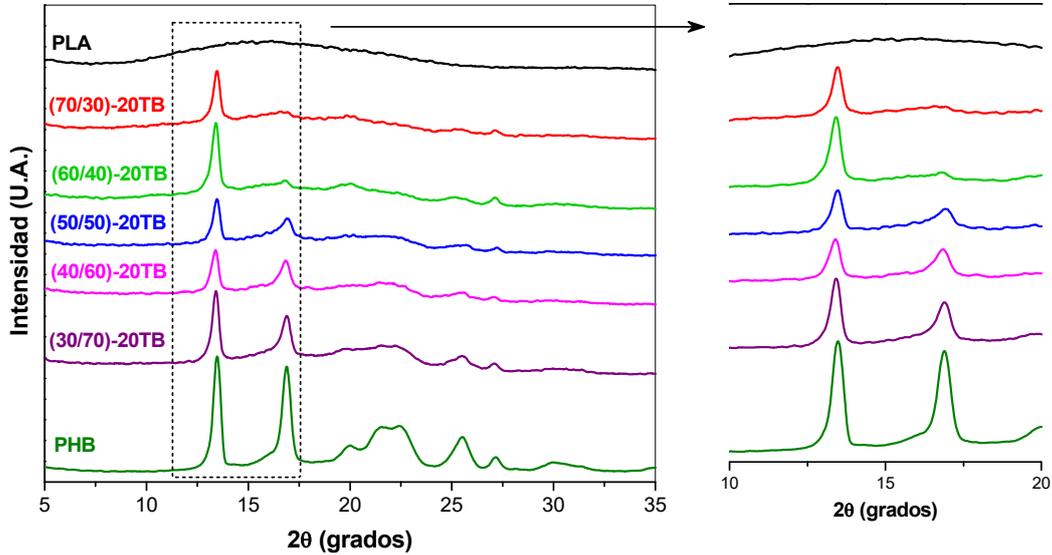


**Figura 4.1** Espectros FTIR para las películas PLA/PHB-20TB.

La Figura 4.2 muestra los patrones de difracción de rayos X para las películas de PLA, PHB y mezclas PLA/PHB-20TB. La muestra de PLA puro muestra un halo ancho típico de una estructura amorfa, mientras que la película de PHB puro es altamente cristalina y muestra dos picos de difracción ubicados en  $2\theta = 13.5$  y  $16.9^\circ$ , asociados con los planos (020) y (110) de la celda ortorrómbica, respectivamente (Abdelwahab et al., 2012).

En general, los patrones de todas las mezclas PLA/PHB-20TB son similares a los del PHB. Sin embargo, el pico ubicado en  $16.9^\circ$  correspondiente al arreglo cristalino del PHB, disminuye marcadamente su intensidad con el aumento del porcentaje de PLA en las mezclas, resultando prácticamente imperceptible cuando la relación másica PLA/PHB es 70/30. La presencia de PLA amorfo reduce significativamente la cristalinidad global

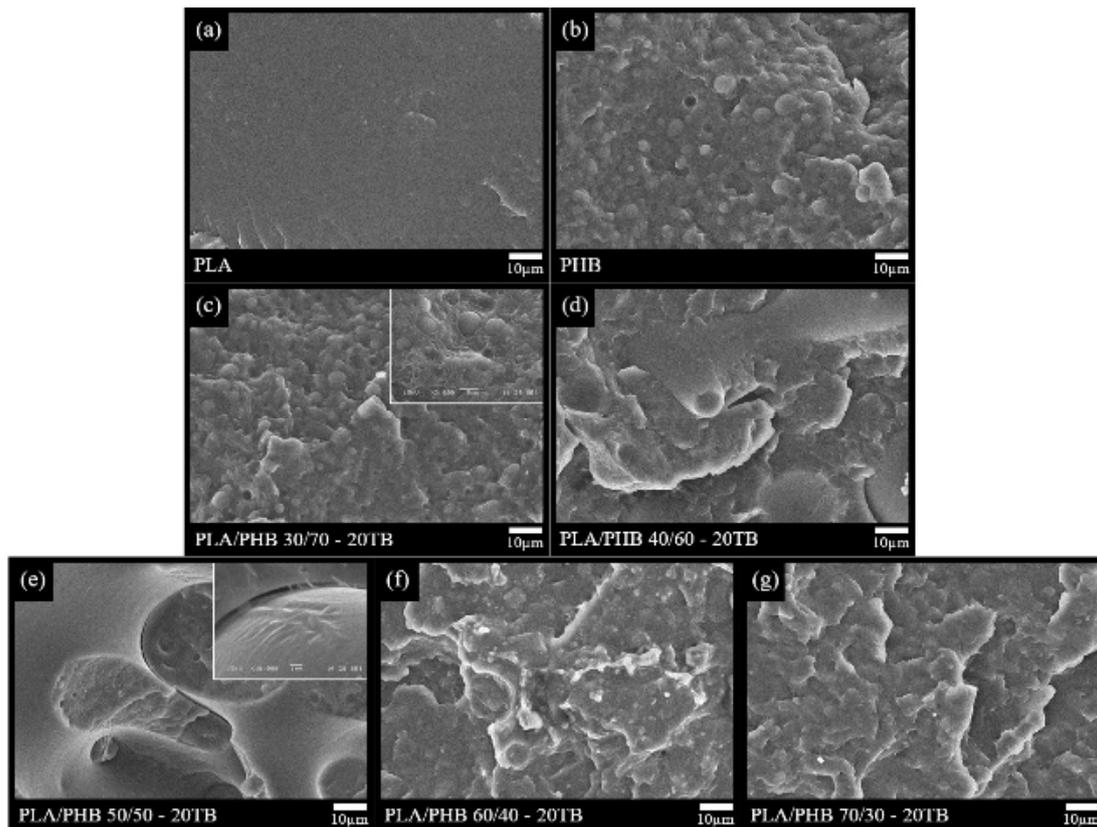
de las películas de las mezclas, debido principalmente a la reducción en el contenido de PHB.



**Figura 4.2** Espectros DRX para las películas PLA/PHB-20TB

La morfología de los distintos materiales se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) a partir de la observación de las superficies de corte transversal generadas al fracturar criogénicamente las películas. Las micrografías obtenidas se muestran en la Figura 4.3.

El plano de fractura del PLA puro (Figura 4.3-a) presentó características típicas de fractura frágil de un polímero vítreo amorfo, mientras que el PHB puro mostró una superficie de fractura irregular (Figura 4.3-b). Las mezclas PLA/PHB-20TB revelaron superficies de fractura irregulares presentando distintas microestructuras que confirman una separación bifásica de las mezclas, lo cual es consistente con la discusión anterior.



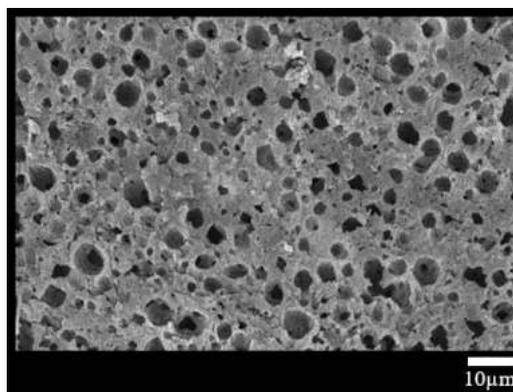
**Figura 4.3** Micrografías SEM (x1000) del corte transversal de las películas de **(a)** PLA, **(b)** PHB, y de las mezclas PLA/PHB-20TB: **(c)** (30/70)-20TB, **(d)** (40/60)-20TB, **(e)** (50/50)-20TB, **(f)** (60/40)-20TB, **(g)** (70/30)-20TB.

Las mezclas (30/70) y (40/60)-20TB (Figuras 4.3-c, d) exhibieron una morfología más semejante a la del PHB puro en las que se pudieron identificar inclusiones redondeadas (recuadro a mayor magnificación en la Figura 4.3-c). Esto daría a entender que las inclusiones, es decir, la fase dispersa, estaría conformada por PLA y la matriz, es decir, la fase continua, por PHB. La película (50/50)-20TB (Figura 4.3-e) reveló una superficie con dos tipos de microestructura de tamaños comparables entre sí. Finalmente, las mezclas (60/40) y (70/30)-20TB (Figuras 4.3-f, g) mostraron superficies de fractura desarrolladas y rugosas con bordes redondeados y difusos, pero con una morfología diferente a la del PHB puro. Para estos materiales se podría establecer al PLA como la fase continua con inclusiones de PHB dispersas en la matriz. La miscibilidad parcial da

como resultado interfaces difusas y, en consecuencia, una buena adhesión entre la matriz de PLA y las inclusiones de PHB (Bartczak et al., 2013).

Resultados similares fueron hallados por Ma et al. (2013) quienes estudiaron mezclas en fundido de PLA y copolímeros de PHBV con alto contenido de valerato; los autores postularon que cuando el contenido de PHBV era superior al 50% en peso se producía una inversión de fases convirtiéndose el PLA en la fase dispersa.

El comportamiento de inversión de fase de las mezclas de PLA/PHB-20TB en función del contenido de PHB se confirmó mediante un experimento de extracción usando Etil-L-lactato (Elat) como solvente, el cual es un buen disolvente para el PLA, pero no para el PHB. Para este experimento se seleccionaron las formulaciones (30/70), (40/60) y (50/50)-20TB y se sumergieron muestras rectangulares de las películas en Elat a 110°C con agitación suave durante 3 horas. Se encontró que las películas de PLA/PHB (30/70) y (40/60)-20TB permanecieron intactas mientras que la de (50/50)-20TB se fragmentó en pequeños pedazos, confirmando las suposiciones antes expuestas. Se investigó la morfología mediante SEM de las películas luego de la extracción de PLA y se observaron huecos esféricos donde antes se encontraba la fase dispersa del polímero, formando una estructura porosa. En la Figura 4.4 se puede ver la microestructura de la formulación (40/60)-20TB con tamaño de poro entre 2–4  $\mu\text{m}$ .

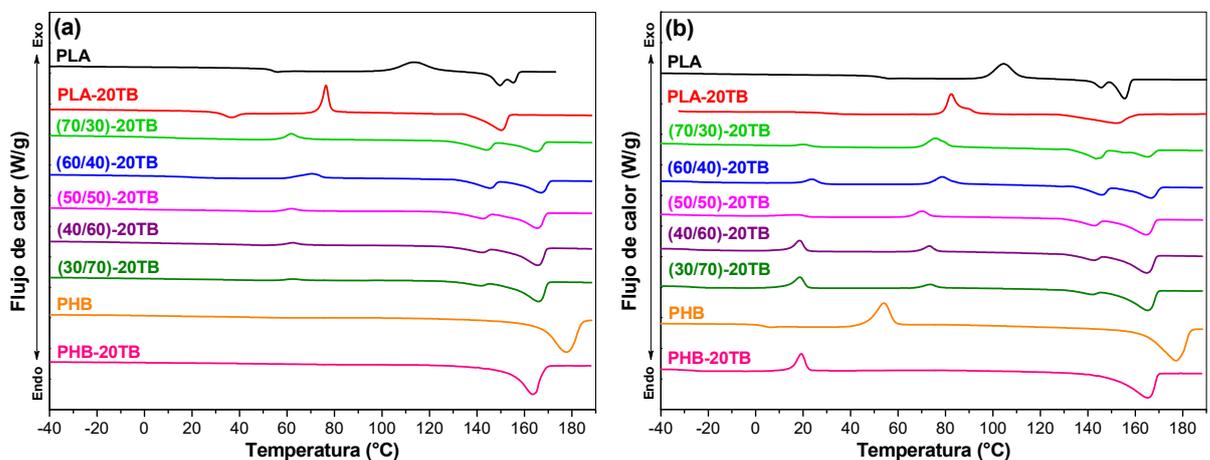


**Figura 4.4** Micrografía SEM de la muestra PLA/PHB(40/60)-20TB luego extracción en Etil-L-lactato a 110°C.

#### 4.1.2 Caracterización térmica

Por medio de ensayos de DSC (Figura 4.5) se determinaron los parámetros térmicos de los materiales. Adicionalmente, fue posible calcular el porcentaje de cristalinidad de cada polímero en las mezclas (Ecuación 2.1 del Capítulo 2) y evaluar la miscibilidad entre ambos. Los principales resultados fueron resumidos en la Tabla 4.2.

Las curvas obtenidas durante el primer calentamiento (Figura 4.5-a) mostraron solo las  $T_g$  y  $T_c$  del PLA y las  $T_m$  de PLA y PHB; mientras que a partir del segundo calentamiento (Figura 4.5-b) fue posible observar las  $T_g$  del PHB y las  $T_c$  y  $T_m$  para los dos polímeros por separado. La temperatura de transición vítrea del PHB para todos los materiales no fue registrada durante el primer barrido térmico debido a su alta cristalinidad. En cambio, la  $T_g$  del PLA en las mezclas PLA/PHB se observó solo en el primer calentamiento porque durante el segundo la transición vítrea se superpuso con el pico de cristalización del PHB.



**Figura 4.5** Curvas DSC para las películas PLA, PHB y PLA/PHB-20TB durante (a) el primer calentamiento y (b) el segundo calentamiento.

**Tabla 4.2** Propiedades térmicas obtenidas mediante DSC para las películas de PLA, PHB y PLA/PHB-20TB.

Material	T <sub>g</sub> (°C)		T <sub>c</sub> (°C)		ΔH <sub>c</sub> (J/g)		T <sub>m</sub> (°C)		ΔH <sub>m</sub> (J/g)		X <sub>c</sub> (%)	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
	PLA		53		114		25		155		27	
PLA-20TB		28		76		18		150		28		13.5
PHB		<sup>(a)</sup> 2		<sup>(a)</sup> 53				178		91		62.0
PHB-20TB		<sup>(a)</sup> -27		<sup>(a)</sup> 19				163		70		60.1
(70/30)-20TB	<sup>(a)</sup> -28	12	<sup>(a)</sup> 21	62		7	165	144	22	18	62.8	21.7
(60/40)-20TB	<sup>(a)</sup> -23	19	<sup>(a)</sup> 24	70		8	167	145	28	16	61.0	18.4
(50/50)-20TB	<sup>(a)</sup> -30	3	<sup>(a)</sup> 18	62		3	165	142	36	14	61.2	29.5
(40/60)-20TB	<sup>(a)</sup> -27	3	<sup>(a)</sup> 18	63		3	166	142	42	13	60.0	31.7
(30/70)-20TB	<sup>(a)</sup> -27	4	<sup>(a)</sup> 19	63		2	166	142	50	10	60.9	35.2

I: corresponde a valores para la fase de PHB

II: corresponde a valores para la fase de PLA

<sup>(a)</sup> Valores obtenidos del 2do calentamiento

La temperatura de transición vítrea es uno de los criterios de miscibilidad en las mezclas de polímeros (Zhang M. & Thomas, 2011). La miscibilidad entre PHB y PLA ha sido ampliamente estudiada en la literatura. En general, se ha reportado la inmiscibilidad entre ambos polímeros, a menos que el peso molecular de PLA y/o PHB sea muy bajo (Arrieta et al., 2014a; Blümm & Owen, 1995; Ohkoshi et al., 2000).

De los experimentos de DSC se obtuvieron las T<sub>g</sub> de PLA y PHB puros a 53 y 2°C, respectivamente. Cuando cada polímero fue plastificado con 20% en peso de TB, se halló, en cada caso, una única T<sub>g</sub> reducida en 25 y 29°C, respectivamente, tal como ya fue expuesto en el Capítulo 3. En cambio, las curvas DSC de las mezclas PLA/PHB-20TB revelaron la presencia de dos T<sub>g</sub>, lo que indicaría la existencia de dos fases distintas en los materiales y, por ende, la inmiscibilidad entre los polímeros. Esto concuerda con la morfología de las mezclas observada mediante micrografías SEM. Sin embargo, los valores de T<sub>g</sub> del PLA en las mezclas plastificadas fueron menores que el valor hallado para la película PLA-20TB, debido a una posible interacción entre ambos polímeros. Resultados similares fueron hallados por otros autores (Bartczak et al., 2013; Nanda et al., 2011). No obstante, este efecto solo fue observado en el comportamiento del PLA ya

que la Tg del PHB permaneció prácticamente invariante e igual al valor de la Tg del PHB-20TB en todas las formulaciones procesadas de PLA/PHB-20TB.

Se puede observar en la Tabla 4.2 que la Tc para PLA y PHB puro fue de alrededor de 114 y 53°C, respectivamente, con un posterior descenso en 38 y 34°C cuando ambos polímeros fueron plastificados individualmente con 20% de TB. Las curvas DSC de las mezclas exhiben dos picos exotérmicos distintos resultantes de la cristalización de PHB y PLA. Además, la cristalización del PHB (Figura 4.5-b) se completa antes de que comience la del PLA, lo que demuestra que los dos polímeros cristalizan en diferentes regímenes de temperatura bien separados. Lo que indica nuevamente que los polímeros cristalizan independientemente (Iannace et al., 1994; Penning & Manley, 1996). Asimismo, se produce un descenso adicional de aproximadamente 12°C en la Tc para la fase de PLA en las mezclas, mientras que la temperatura de cristalización de la fase PHB permanece inalterada. Estos valores muestran una variación mínima con la composición PLA/PHB de las distintas mezclas.

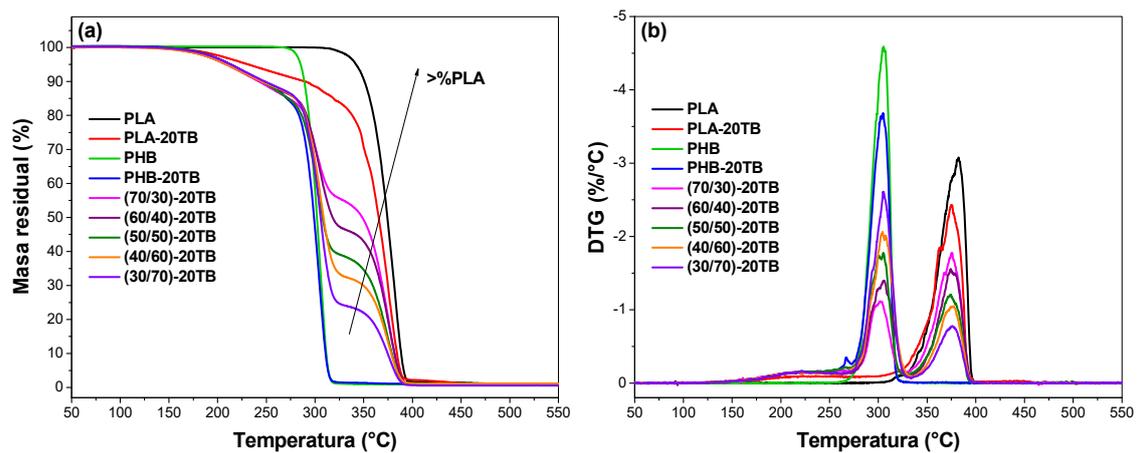
Además, se encontraron dos Tm, correspondientes a cada polímero, independientemente de la composición de las mezclas. Los valores de Tm en las mezclas no variaron significativamente en comparación con los polímeros puros plastificados, resultando prácticamente despreciable el efecto de la variación en el porcentaje másico entre PLA/PHB.

La Tabla 4.2 muestra las variaciones de entalpía de cristalización y fusión para las diferentes composiciones de mezcla durante el primer barrido térmico. A partir de ellas, y utilizando la Ecuación 2.1, fue posible obtener el grado de cristalinidad (Xc) del PLA y PHB en las mezclas.

La cristalinidad de PLA en las películas aumentó con el contenido de PHB, probablemente debido a que los cristales de PHB pueden actuar como agentes de

nucleación (Zhang M. & Thomas, 2011). Además, el incremento en la movilidad de las cadenas del polímero, mostrado por una reducción adicional en la  $T_g$ , favoreció el proceso de cristalización (Phuphuak et al., 2013). El grado de cristalinidad de PHB se mantuvo prácticamente constante. El mismo comportamiento se encontró en trabajos anteriores, donde la cristalinidad no cambió a pesar de la adición de otra fase, incluso si esa fase podía actuar como un agente de nucleación (D'Amico et al., 2012, 2014).

La estabilidad térmica de las películas mezcla PLA/PHB-20TB se evaluó mediante ensayos termogravimétricos (TGA). La Figura 4.6 muestra las curvas obtenidas de TG y DTG para las diferentes formulaciones, y la Tabla 4.3 resume las principales propiedades térmicas obtenidas.



**Figura 4.6** Curvas (a) TG y (b) DTG para las películas PLA, PHB y PLA/PHB-20TB.

Se puede observar que la degradación térmica de cada polímero en las mezclas se produjo por separado, evidenciado en las curvas de TG por la presencia de dos caídas y en las de DTG por dos picos bien definidos y separados. La degradación de cada polímero no parecería influir en la degradación del otro. Las  $T_{max}$  de las fases de PHB y PLA en las mezclas plastificadas resultaron ser iguales a aquellas de los polímeros puros plastificados, sin variación respecto a la composición. El mismo resultado se obtuvo para

la temperatura de inicio de degradación  $T_{5\%}$ . Esto indicaría que la estabilidad térmica de cada polímero no se vio afectada al ser mezclado con el otro poliéster.

**Tabla 4.3** Propiedades térmicas obtenidas mediante TGA para las películas de PLA, PHB y PLA/PHB-20TB.

Material	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	
		I	II
PLA	342		382
PLA-20TB	232		376
PHB	285	305	
PHB-20TB	213	304	
(30/70)-20TB	213	306	376
(40/60)-20TB	209	306	375
(50/50)-20TB	213	305	374
(60/40)-20TB	210	304	375
(70/30)-20TB	209	302	375

I: corresponde a valores para la fase de PHB

II: corresponde a valores para la fase de PLA

#### 4.1.3 Caracterización mecánica: ensayos en tracción uniaxial

Los ensayos en tracción para las distintas películas de PLA/PHB-20TB se llevaron a cabo según se detalló en el apartado 2.3.3 del Capítulo 2. En la Figura 4.7 se muestran las curvas tensión-deformación, desplazadas arbitrariamente a lo largo del eje de deformación para mayor claridad de presentación. Los parámetros calculados se resumen en la Tabla 4.4.

Como ya fue mencionado en el Capítulo 3, ambos polímeros en su estado puro presentaron un comportamiento mecánico a temperatura ambiente típico de materiales frágiles. Al plastificarlos individualmente se logró disminuir su rigidez, pero no fue posible aumentar significativamente su capacidad de elongación.

Ambos polímeros plastificados fueron mezclados entre sí como estrategia para obtener una potencial mejora en las propiedades mecánicas, especialmente en la ductilidad. En líneas generales, los ensayos de tracción de las mezclas PLA/PHB

plastificadas con un 20% en peso de TB revelaron que a medida que aumentaba el porcentaje de PLA en las formulaciones, el módulo elástico disminuía y la elongación a rotura aumentaba, obteniéndose un material más dúctil.

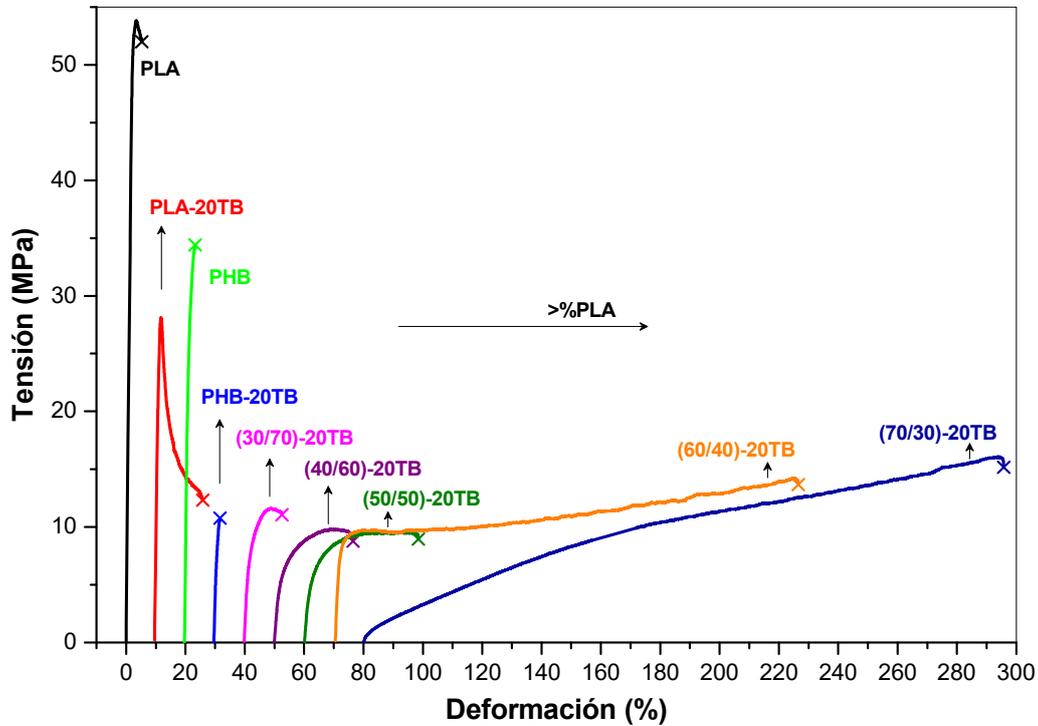


Figura 4.7 Curvas de tensión-deformación para las películas PLA, PHB y PLA/PHB-20TB.

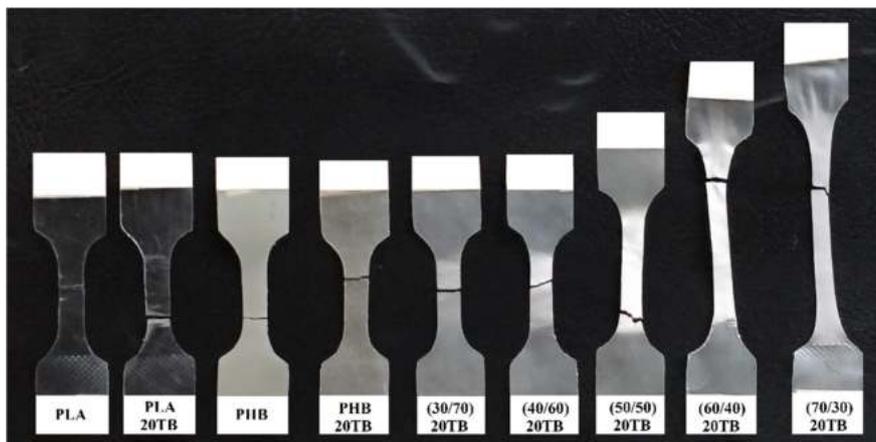
Tabla 4.4 Propiedades mecánicas en tracción para las películas de PLA, PHB y PLA/PHB-20TB.

Material	E (GPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)
PLA	2.7±0.3	<sup>(b)</sup> 55±4	5±02
PLA-20TB	1.8±0.2	<sup>(a)</sup> 27±4	11±06
PHB	2.2±0.2	<sup>(b)</sup> 34±2	4±02
PHB-20TB	0.8±0.1	<sup>(b)</sup> 11±1	2±00
(30/70)-20TB	0.5±0.1	<sup>(b)</sup> 11±1	13±05
(40/60)-20TB	0.4±0.0	<sup>(b)</sup> 10±1	29±10
(50/50)-20TB	0.3±0.0	<sup>(b)</sup> 9±1	54±34
(60/40)-20TB	0.5±0.1	<sup>(b)</sup> 14±1	148±21
(70/30)-20TB	0.1±0.0	<sup>(b)</sup> 14±2	192±52

<sup>(a)</sup>  $\sigma_{\max}$  coincide con la tensión de fluencia ( $\sigma_y$ )

<sup>(b)</sup>  $\sigma_{\max}$  coincide con la tensión a rotura ( $\sigma_b$ )

El análisis macroscópico de las probetas ensayadas (Figura 4.8) muestra el cambio gradual en el comportamiento de deformación en tracción con el aumento del contenido de PLA en las mezclas. Se observó un leve emblanquecimiento por deformación en la probeta de PLA/PHB(30/70)-20TB, confinado a la zona de rotura. El emblanquecimiento puede deberse a la aparición de micro fisuras, micro huecos o “*crazes*” perpendiculares a la dirección de la carga aplicada. A medida que aumenta el porcentaje de PLA, la zona deformada plásticamente se agranda. En las muestras PLA/PHB-20TB (60/40) y (70/30) se observó un emblanquecimiento por deformación muy intenso y la formación de un cuello relativamente estable.



**Figura 4.8** Probetas rotas luego del ensayo de tracción para (orden de izq. a der.): PLA, PLA-20TB, PHB, PHB-20TB, (30/70)-20TB, (40/60)-20TB, (50/50)-20TB, (60/40)-20TB, (70/30)-20TB.

El comportamiento mecánico de los materiales según su composición podría dividirse en dos grupos: aquellos en donde el PHB es la fase predominante y aquellos en los que el PLA resulta ser la fase continua de la matriz polimérica. En el primer grupo se encuentran las formulaciones donde PLA/PHB son iguales a 30/70, 40/60 y 50/50. Se identificó una disminución progresiva de los módulos elásticos ( $E$ ) y de la resistencia máxima ( $\sigma_{\max}$ ) y un aumento moderado de las elongaciones a rotura ( $\epsilon_b$ ) a medida que

aumentaba el porcentaje de PLA actuando como fase dispersa. Sin embargo, cuando el PLA pasó a ser la fase mayoritaria, es decir cuando PLA/PHB fue igual a 60/40 y 70/30, se observó un cambio significativo en el comportamiento mecánico de los materiales. La elongación a rotura aumentó en 30 y 40 veces, respectivamente, en comparación con el PLA puro, y las resistencias máximas registradas para ambos materiales fueron las mayores de la serie de las mezclas. Además, el material (60/40)-20TB exhibió valores relativamente altos de módulo elástico mientras que el material (70/30)-20TB mostró un módulo 27 veces más chico respecto al PLA puro, asemejándose al comportamiento de un material elastomérico. Esto puede verse claramente tanto en las curvas tensión-deformación de la Figura 4.7 como en la fotografía de las probetas rotas luego de ser ensayadas en la máquina universal INSTRON (Figura 4.8). La fase dispersa de PHB plastificada induciría mecanismos de deformación que el PLA y el PLA-20TB no pueden generar a temperatura ambiente, dando como resultado una mejora en la ductilidad de las mezclas. Un comportamiento similar fue identificado por Ma et al. (2013) al estudiar mezclas físicas en fundido de PLA y PHBV encontrando que la ductilidad y la resistencia del PLA fueron mejoradas al incorporar PHBV como fase dispersa de la matriz en un 10-30% en peso. Este notorio incremento en la elongación a rotura de los materiales podría explicarse debido al despegue entre las dos fases plastificadas, una continua y la otra dispersa, que conforman la matriz. En el recuadro a mayor magnificación (x10000) de la micrografía SEM de la Figura 4.3-e, se pudieron observar fibrillas alargadas lo que indicaría que la fibrilación y la separación en la interfase son las principales responsables de la mejora de la ductilidad (Ma et al., 2013; Zhang K. et al., 2012).

Los resultados mecánicos hallados para las mezclas con mayor porcentaje de PLA fueron de gran importancia ya que se lograron obtener dos mezclas con menor rigidez y mayor ductilidad que los polímeros puros.

#### 4.1.4 Propiedades de barrera: permeabilidad al vapor de agua

Otra propiedad importante que merece ser evaluada en materiales con potencial aplicación en empaques de alimentos es la permeabilidad al vapor de agua (WVP), ya que el agua puede producir deterioro y estimular el crecimiento microbiano cuando está en contacto con los alimentos (Wang et al., 2014). La Tabla 4.5 resume los valores de WVP obtenidos para los distintos materiales.

**Tabla 4.5** Permeabilidad al vapor de agua (WVP) para las películas de PLA, PHB y PLA/PHB-20TB.

Material	WVP (g/Pa.s.m x 10 <sup>11</sup> )
PLA	2.2 ± 0.1
PLA-20TB	3.6 ± 0.2
PHB	0.6 ± 0.1
PHB-20TB	4.5 ± 0.4
(30/70)-20TB	4.0 ± 0.4
(40/60)-20TB	4.5 ± 0.2
(50/50)-20TB	4.3 ± 0.2
(60/40)-20TB	4.5 ± 0.0
(70/30)-20TB	4.5 ± 0.0

En general, los polímeros semicristalinos poseen muy baja permeabilidad a moléculas pequeñas como agua y dióxido de carbono (Hedenqvist & Gedde, 1996). Se considera que la difusión en ellos se ve reducida por un factor de impedimento estérico y un factor de inmovilización de la cadena. El primero está relacionado con el camino más tortuoso que deben seguir las moléculas penetrantes para evitar los cristales y, el segundo, con el efecto de reticulación de los cristalitos de las cadenas amorfas que restringen su movilidad (Michaels & Bixler, 1961). Por esta razón, se supone que los polímeros semicristalinos están predispuestos a exhibir mejores propiedades de barrera que los polímeros amorfos.

De acuerdo con esto, el material que presentó la menor permeabilidad al vapor de agua fue el PHB puro debido al alto porcentaje de cristalinidad que posee. Sin embargo, el material PHB-20TB exhibió una permeabilidad 7.5 veces mayor, alcanzando el valor de WVP más alto de toda la serie. A pesar de que los grados de cristalinidad de ambos materiales fueron muy similares (Tabla 4.2), la adición del 20% en peso de TB provocó una disminución de la Tg de casi 30°C, alcanzando una temperatura que se encuentra muy por debajo de la T ambiente. Este descenso de la temperatura de transición vítrea por plastificación está asociada a aumentos en el volumen libre y en la movilidad de las cadenas poliméricas, lo que genera estructuras menos densas permitiendo que el agua y otras moléculas se difundan a través de la matriz (Wang et al., 2014).

La película de PLA exhibió una permeabilidad casi cuatro veces mayor que la del PHB debido a su naturaleza amorfa. El material PLA-20TB presentó una permeabilidad 1.6 veces mayor que el PLA puro. En este caso, el aumento relativo fue menor porque a pesar de que la plastificación provocó una disminución de 25°C en la Tg, la misma permaneció por encima de la temperatura a la cual se realizó el ensayo y, además, aumentó la cristalización del material creando una trayectoria más tortuosa para las moléculas de agua.

En cuanto a las mezclas PLA/PHB-20TB, las mismas presentaron un valor promedio de WVP de  $4.4 \times 10^{-11}$  g/Pa.s.m, casi idéntico al del PHB-20TB. Esto podría justificarse por el hecho de que las Tg de todas las mezclas se encuentran por debajo de la temperatura ambiente, al igual que para PHB-20TB. No obstante la permeabilidad alcanzada fue superior a la de los polímeros puros, resultó similar a la WVP de algunos envases poliméricos comerciales (Krochta, 1992).

#### 4.1.5 Conclusiones parciales

Se obtuvieron satisfactoriamente películas poliméricas a partir de mezclas de PLA y PHB utilizando TB como un plastificante natural compatible con ambos polímeros. Se procesaron distintos materiales utilizando un amplio rango de relaciones másicas PLA/PHB (30/70, 40/60, 50/50, 60/70, 70/30). El objetivo fue estudiar la compatibilidad y miscibilidad entre ambos polímeros y realizar una evaluación extensa del comportamiento de las mezclas donde cada polímero sea el componente mayoritario.

A partir de las caracterizaciones estructural, morfológica y térmica se halló que el PLA y PHB son prácticamente inmiscibles en el rango estudiado y que los mismos se separaron en dos fases, sin embargo, exhibieron cierta interacción.

A partir de las imágenes SEM de los cortes transversales de las películas y del experimento de extracción de los materiales usando Etil-L-lactato como solvente, se podría deducir que la morfología de las mezclas sería: PHB como la fase continua para (30/70) y (40/60) y PLA como la continua para (60/40) y (70/30).

Todas las mezclas mostraron dos temperaturas de transición vítrea, de cristalización y de fusión en los distintos barridos térmicos realizados en DSC, lo que confirmó la obtención de materiales bifásicos, sugiriendo inmiscibilidad entre PLA y PHB. Sin embargo, se produjo una reducción adicional de la Tg del PLA en las mezclas poliméricas plastificadas, lo que podría deberse a una cierta interacción molecular entre el PLA y PHB. En todos los casos, el proceso exotérmico correspondiente a la cristalización de PHB se completó antes de que comience el del PLA, lo que demuestra que los dos polímeros cristalizan en diferentes regímenes de temperatura. Además, la cristalinidad de PLA aumentó significativamente con el contenido de PHB en las mezclas, posiblemente porque este último actúa como agente de nucleación.

Los ensayos mecánicos en tracción de las mezclas PLA/PHB-20TB revelaron que la rigidez de los materiales disminuyó y la ductilidad aumentó en función del mayor contenido de PLA en las formulaciones. Todas las mezclas exhibieron propiedades de tracción significativamente mejoradas en comparación con PLA y PHB puro, es decir que se lograron obtener mezclas con propiedades sinérgicas que los componentes individuales no pueden lograr. Se determinó que agregar PLA como fase dispersa a una matriz plastificada de PHB aumentó levemente la ductilidad del PHB. Mientras que agregar PHB como fase dispersa a una matriz plastificada de PLA, produjo un significativo aumento del alargamiento a rotura con respecto a PLA-20TB, sin pérdida significativa de resistencia a la tracción. Por lo tanto, fue posible obtener materiales dúctiles mezclando dos polímeros frágiles plastificados.

El PHB es un polímero que se destaca por poseer buenas propiedades de barrera debido a su alta cristalinidad, lo cual fue comprobado en este trabajo. Sin embargo, la incorporación del plastificante provocó un aumento de la permeabilidad a causa del aumento del volumen libre y de la movilidad de las cadenas poliméricas de la matriz. Los valores de WVP para las mezclas resultaron ser iguales que la propiedad registrada para el PHB plastificado con 20% de TB, debido principalmente al efecto plastificante.

Los resultados obtenidos fueron satisfactorios ya que fue posible modificar el rendimiento mecánico de los polímeros biodegradables para extender su aplicación práctica. No obstante, no se registraron mejoras en las propiedades de barrera, las cuales son un parámetro clave a la hora de diseñar un material apto para uso como envase. En consecuencia, en la siguiente sección del Capítulo 4 se estudiará el efecto de la variación en el porcentaje de TB en las mezclas y su repercusión en las propiedades finales de las mismas. Para este análisis se seleccionaron las dos composiciones que presentaron el comportamiento mecánico más prometedor: PLA/PHB (60/40) y (70/30).

## SECCIÓN II. Estudio del efecto de la variación del porcentaje másico de plastificante en las propiedades finales de las películas

Se prepararon mezclas de PLA/PHB en relaciones en peso 60/40 y 70/30, variando el contenido de TB en 0, 10, 15 y 20% en peso. Se evaluó el efecto de la concentración de plastificante en las propiedades finales de las películas. Los materiales estudiados en la Sección II del Capítulo 4 se presentan en la Tabla 4.6.

Esta Sección del trabajo tiene como objetivo encontrar la proporción óptima de plastificante que otorgue la mejor combinación de propiedades en los materiales obtenidos. Se realizaron ensayos de caracterización térmica (DSC y TGA), mecánica (ensayos de tracción), morfológica (SEM) y de barrera (WVP).

**Tabla 4.6** Nombre y composición de los materiales estudiados en el Capítulo 4 – Sección II.

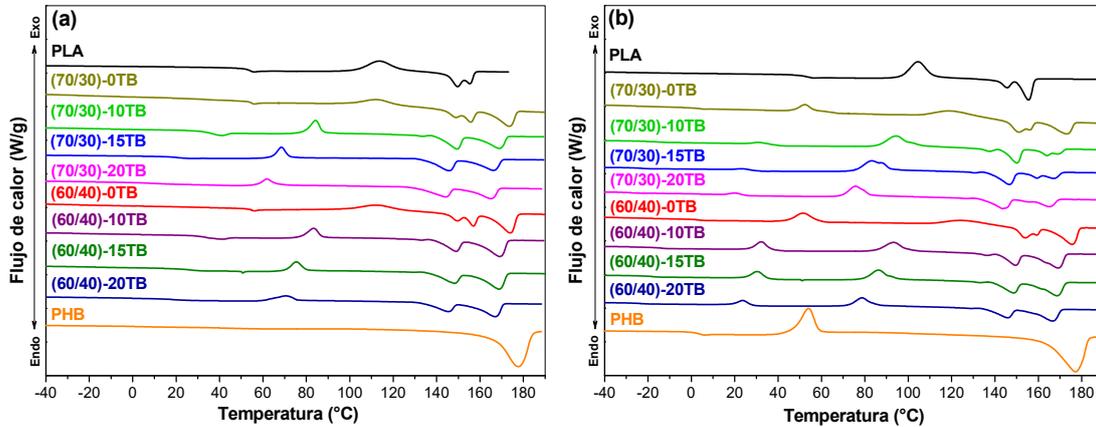
Material	Nombre	Composición (% p/p)		
		PLA	PHB	TB
PLA	PLA	100		
PHB	PHB		100	
PLA/PHB(70/30)-0TB	(70/30)-0TB	70	30	
PLA/PHB(70/30)-10TB	(70/30)-10TB	63	27	10
PLA/PHB(70/30)-15TB	(70/30)-15TB	59.5	25.5	15
PLA/PHB(70/30)-20TB	(70/30)-20TB	56	24	20
PLA/PHB(60/40)-0TB	(60/40)-0TB	60	40	
PLA/PHB(60/40)-10TB	(60/40)-10TB	54	36	10
PLA/PHB(60/40)-15TB	(60/40)-15TB	51	34	15
PLA/PHB(60/40)-20TB	(60/40)-20TB	48	32	20

### 4.2 Caracterización de las películas

#### 4.2.1 Caracterización térmica

Las películas se caracterizaron térmicamente mediante técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

En la Figura 4.9 se muestran las curvas obtenidas mediante ensayos de DSC para el primer y segundo barrido térmico de los materiales aquí estudiados. En la Tabla 4.7 se resumen los parámetros térmicos calculados a partir de dichas curvas.



**Figura 4.9** Curvas DSC para las películas para las películas PLA/PHB (60/40) y (70/30) con distintos porcentajes de TB durante (a) el primer calentamiento y (b) el segundo calentamiento.

**Tabla 4.7** Propiedades térmicas obtenidas mediante DSC para las películas PLA/PHB (60/40) y (70/30) con distintos porcentajes de TB.

Material	T <sub>g</sub> (°C)		T <sub>c</sub> (°C)		ΔH <sub>c</sub> (J/g)		T <sub>m</sub> (°C)		ΔH <sub>m</sub> (J/g)		X <sub>c</sub> (%)	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
PLA		53		114		25		155		27		2.7
PHB	(a) 2		(a) 53				178		91		62.0	
(70/30)-0TB	(a) 2	53	(a) 52	112	15		174	156	19	17	44.1	3.0
(70/30)-10TB	(a) -16	32	(a) 32	84	14		169	150	21	19	53.5	9.3
(70/30)-15TB	(a) -24	20	(a) 24	68	10		166	146	20	19	54.6	16.3
(70/30)-20TB	(a) -28	12	(a) 21	62	7		165	144	22	18	62.8	21.7
(60/40)-0TB	(a) 2	53	(a) 52	112	17		174	157	32	21	54.4	6.6
(60/40)-10TB	(a) -15	32	(a) 32	84	11		169	149	31	17	58.5	12.8
(60/40)-15TB	(a) -19	24	(a) 30	74	9		169	149	31	18	62.0	18.6
(60/40)-20TB	(a) -23	19	(a) 24	70	8		167	145	29	16	61.0	18.4

I: corresponde a valores para la fase de PHB

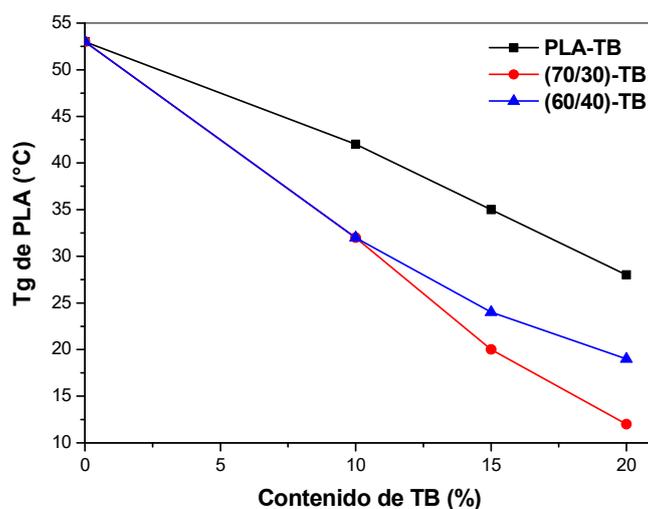
II: corresponde a valores para la fase de PLA

(a) Valores obtenidos del 2do calentamiento

En primer lugar, se analizará el comportamiento térmico de las mezclas PLA/PHB-0TB, es decir aquellas sin plastificar. Los materiales (70/30)-0TB y (60/40)-0TB presentaron parámetros térmicos prácticamente idénticos entre sí y muy similares a los de los polímeros puros. Las temperaturas de transición vítrea para el PLA y PHB

resultaron iguales en todos los casos, lo que indicaría la inmiscibilidad entre ellos al ser mezclados sin la incorporación de un aditivo. A su vez es notorio observar el desdoblamiento del proceso endotérmico del PLA en las mezclas no plastificadas (Figura 4.9-a,b), repitiendo el comportamiento del polímero en estado puro; esto no se observó en las mezclas plastificadas. Respecto al grado de cristalinidad de cada fase polimérica de las mezclas PLA/PHB-0TB, se puede deducir que la presencia de PHB aumentó levemente el  $X_c$  del PLA. Por el contrario, el  $X_c$  del PHB se vio reducido por la presencia del PLA en estado vítreo, el cual podría estar impidiendo la movilidad de las cadenas en el proceso de cristalización.

Al analizar las mezclas plastificadas con distintos porcentajes de TB, se observó una disminución progresiva de los valores de  $T_g$  para cada biopolímero en las mezclas a medida que aumentó el contenido de TB. Se produjo una disminución ulterior de la  $T_g$  respecto a la de los sistemas PLA-TB y PHB-TB con las mismas proporciones de plastificante (Capítulo 3), lo que podría deberse a una cierta interacción molecular entre el PLA y PHB. Este efecto fue ampliamente más notorio para el caso del PLA, tal como se muestra en la Figura 4.10.



**Figura 4.10** Evolución de la  $T_g$  del PLA en los materiales PLA-TB, (60/40)-TB y (70/30)-TB.

Las temperaturas de cristalización para cada una de las fases de las películas PLA/PHB también disminuyeron a medida que aumentó el contenido de TB, siguiendo la misma tendencia observada para la Tg. La razón de tal variación es probablemente debido al incremento en la movilidad de las cadenas del polímero (Bartczak et al., 2013).

Las temperaturas de fusión de cada fase de las películas PLA/PHB-10, 15 y 20TB fueron aproximadamente 9°C menores que las correspondientes a los polímeros puros y no variaron significativamente con el contenido de TB (Tabla 4.7).

La cristalinidad del PLA aumentó progresivamente con el contenido de TB para ambas formulaciones de PLA/PHB analizadas (70/30 y 60/40), probablemente debido al efecto en conjunto del incremento en la movilidad de las cadenas del polímero como resultado de la reducción en Tg y a la presencia de cristales de PHB actuando como agentes de nucleación (Zhang M. & Thomas, 2011). En general, la cristalinidad del PHB no varió significativamente.

El análisis de la degradación térmica se llevó a cabo para estudiar el efecto del agregado del plastificante en el comportamiento térmico de las mezclas PLA/PHB. Las curvas TG y DTG se muestran en la Figura 4.11, y los parámetros térmicos calculados a partir de ellas se resumen en la Tabla 4.8.

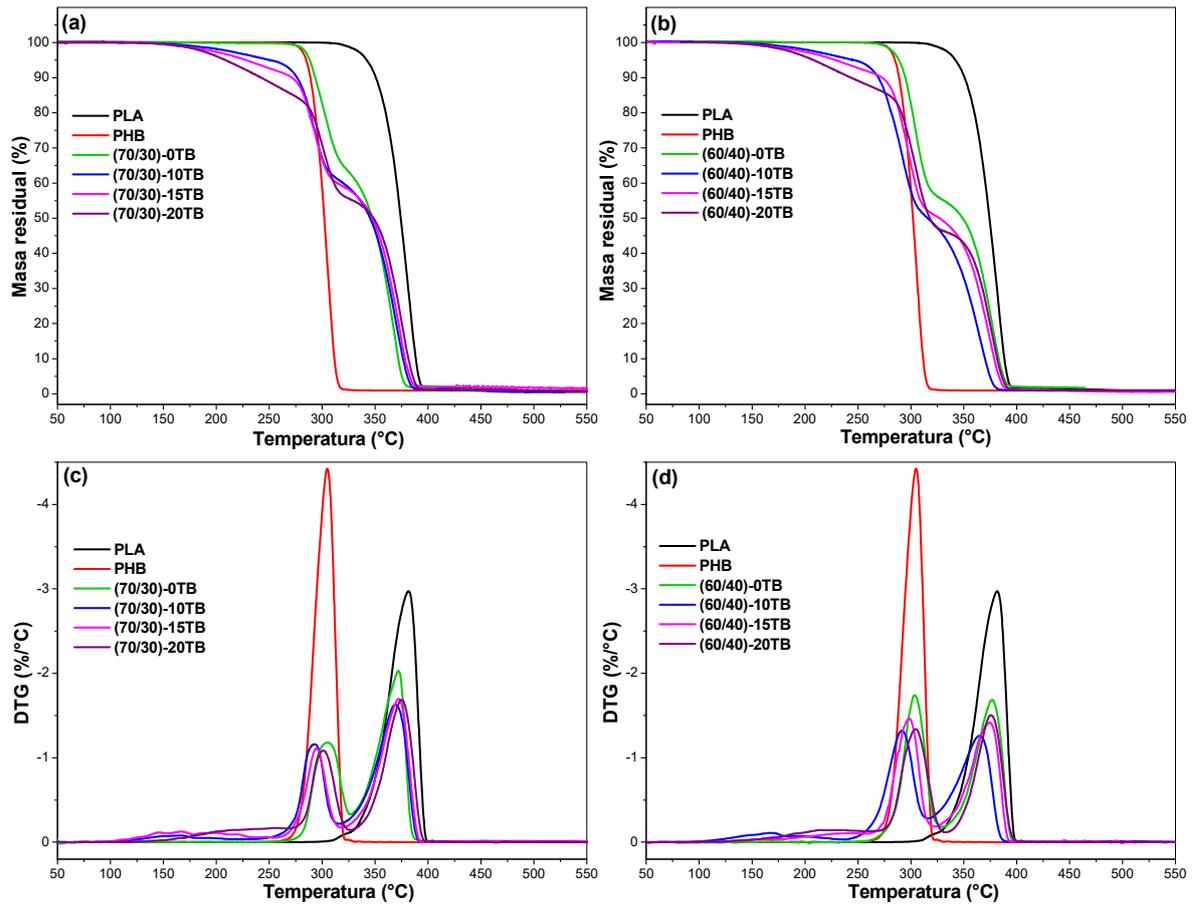


Figura 4.11 Curvas (a), (b) TG y (c), (d) DTG para las películas PLA/PHB (60/40) y (70/30) con distintos porcentajes de TB.

Tabla 4.8 Propiedades térmicas obtenidas mediante TGA para las películas PLA/PHB (60/40) y (70/30) con distintos porcentajes de TB.

Material	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	
		I	II
PLA	342		382
PHB	285	305	
(70/30)-0TB	288	305	372
(70/30)-10TB	251	292	369
(70/30)-15TB	228	294	372
(70/30)-20TB	209	302	375
(60/40)-0TB	289	304	377
(60/40)-10TB	246	291	365
(60/40)-15TB	229	299	374
(60/40)-20TB	210	304	375

I: corresponde a valores para la fase de PHB

II: corresponde a valores para la fase de PLA

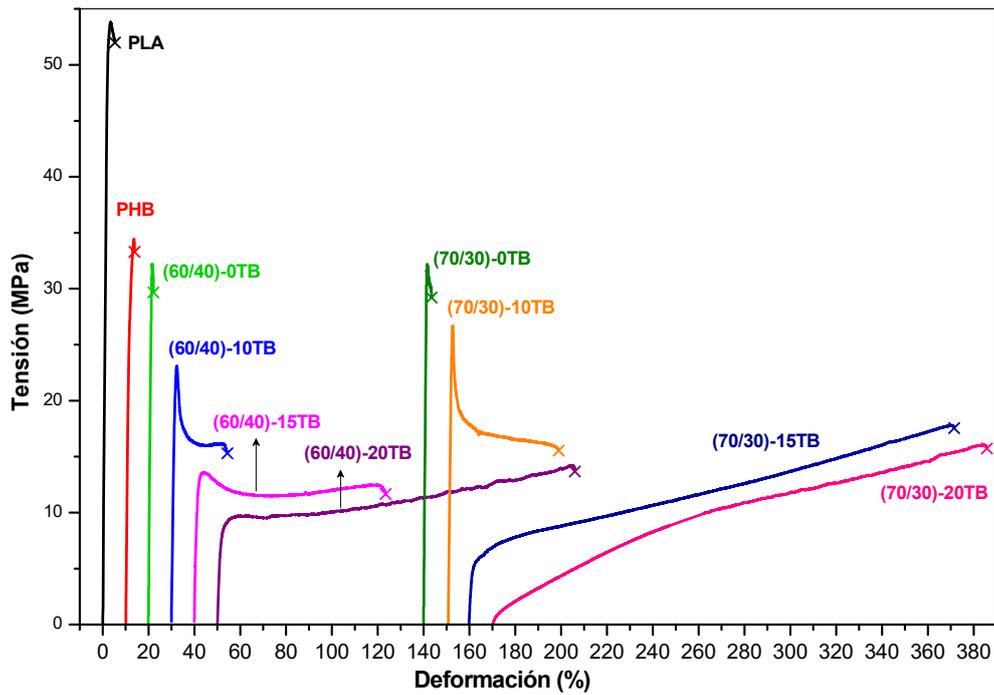
La estabilidad térmica de cada fase en las mezclas plastificadas disminuyó ligeramente, de acuerdo a las temperaturas registradas correspondientes a la máxima velocidad de degradación ( $T_{max}$ ). Sin embargo, la adición progresiva de TB ocasionó una pequeña mejora en la estabilidad térmica, es decir un aumento de la  $T_{max}$ , hasta lograr igualar los valores de PHB y PLA obtenidos para las mezclas sin plastificar cuando el porcentaje de TB fue del 20%. En este sentido, tanto (70/30)-TB como (60/40)-TB se comportaron de manera similar con respecto al contenido de TB, lo que sugiere que una ligera variación en la cantidad de PHB no introduce un cambio significativo en la estabilidad térmica de las mezclas.

En cuanto a las temperaturas de inicio de degradación,  $T_{5\%}$ , se pudo observar una disminución constante de las mismas conforme aumentó la cantidad de plastificante en los materiales. El mismo fenómeno se observó en el Capítulo 3 tras estudiar los sistemas PLA-TB y PHB-TB.

#### *4.2.2 Caracterización mecánica: ensayos en tracción uniaxial*

El efecto de diferentes concentraciones de plastificante sobre el comportamiento mecánico de los materiales se evaluó mediante ensayos en tracción uniaxial. Las curvas tensión-deformación, desplazadas arbitrariamente a lo largo del eje de deformación para mayor claridad de presentación, se muestran en la Figura 4.12; los parámetros calculados se resumen en la Tabla 4.9; y las fotografías de las probetas luego de ser ensayadas se pueden ver en la Figura 4.13.

Las mezclas (70/30)-0TB y (60/40)-0TB se comportaron de manera frágil al igual que los polímeros puros, exhibiendo el mismo valor de módulo elástico ( $E$ ) que el PLA y una resistencia máxima ( $\sigma_{max}$ ) equivalente a la del PHB.



**Figura 4.12** Curvas de tensión-deformación para las películas PLA/PHB (60/40) y (70/30) con distintos porcentajes de TB.

**Tabla 4.9** Propiedades mecánicas en tracción para las películas PLA/PHB (60/40) y (70/30) con distintos porcentajes de TB.

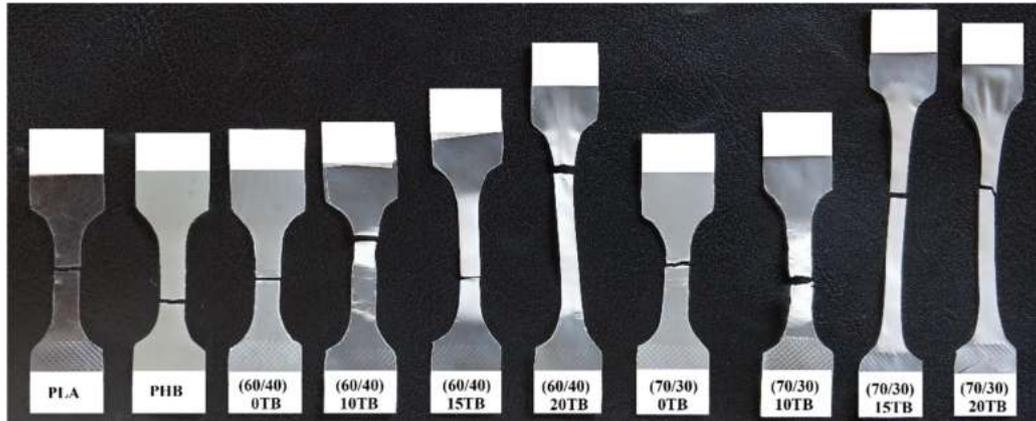
Material	E (GPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)
PLA	2.7±0.3	<sup>(b)</sup> 55±4	5±02
PHB	2.2±0.2	<sup>(b)</sup> 34±2	4±02
(70/30)-0TB	2.6±0.3	<sup>(b)</sup> 33±2	3±01
(70/30)-10TB	1.7±0.1	<sup>(a)</sup> 27±1	35±19
(70/30)-15TB	0.4±0.1	<sup>(b)</sup> 16±2	191±35
(70/30)-20TB	0.1±0.0	<sup>(b)</sup> 14±2	192±52
(60/40)-0TB	2.6±0.3	<sup>(b)</sup> 33±2	2±00
(60/40)-10TB	1.7±0.1	<sup>(a)</sup> 23±1	21±12
(60/40)-15TB	1.0±0.1	<sup>(a)</sup> 12±1	67±15
(60/40)-20TB	0.5±0.1	<sup>(b)</sup> 14±1	148±21

<sup>(a)</sup>  $\sigma_{\max}$  coincide con la tensión de fluencia ( $\sigma_y$ )

<sup>(b)</sup>  $\sigma_{\max}$  coincide con la tensión a rotura ( $\sigma_b$ )

En líneas generales, la incorporación progresiva de TB ocasionó la disminución de los módulos elásticos y de la resistencia a la tracción y el aumento de la elongación a rotura para ambos sistemas de mezcla. De esta forma, el comportamiento mecánico en

tracción de los materiales fue cambiando progresivamente de frágil a dúctil luego de su plastificación. Esta tendencia coincide con el comportamiento térmico de los materiales, los cuales exhiben una disminución progresiva de las  $T_g$ .

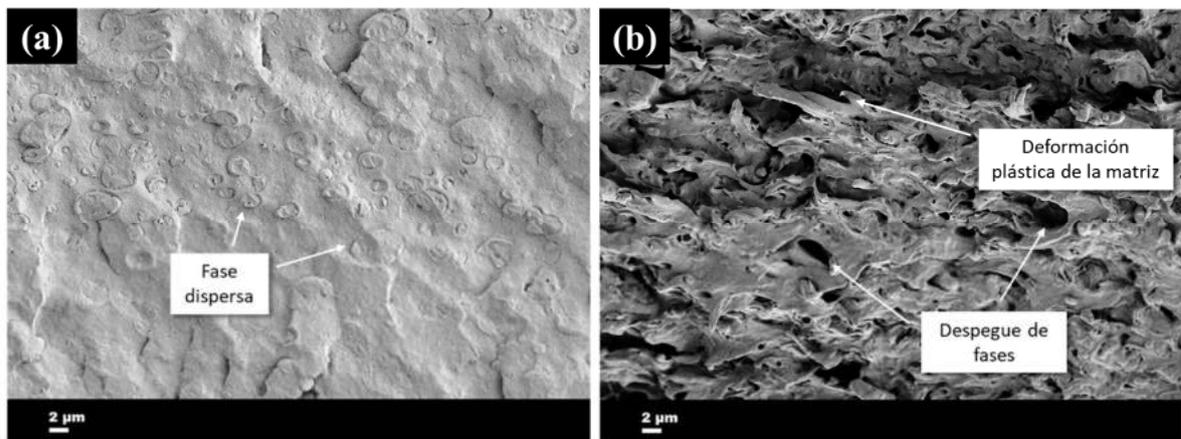


**Figura 4.13** Probetas luego del ensayo de tracción para (orden de izq. a der.): PLA, PHB, (60/40)-0TB, (60/40)-10TB, (60/40)-15TB, (60/40)-20TB, (70/30)-0TB, (70/30)-10TB, (70/30)-15TB, (70/30)-20TB.

La incorporación de un 10% en peso de TB a las mezclas produjo un cambio en el comportamiento mecánico de los materiales de frágil a semi-frágil con un moderado aumento en la capacidad de elongación a rotura. Con la adición de un 15% en peso de TB, el comportamiento pasó de ser semi-frágil a ser dúctil. El material (70/30)-15TB logró alcanzar los mismos valores de elongación a rotura que se obtuvieron para el material (70/30)-20TB con la ventaja adicional de ganar en módulo y resistencia máxima. Finalmente, el material con 15% en peso de TB mostraría el mejor equilibrio entre tenacidad y ductilidad.

Al aumentar el contenido de TB en las mezclas, el emblanquecimiento se extiende a lo largo del ligamento y se produce la formación de un cuello. El mismo se inestabiliza rápidamente cuando el %TB es 10, mientras que resulta relativamente estable para 15 y 20%TB.

El emblanquecimiento por deformación es, en general, consecuencia de numerosas cavidades y/o fisuras formadas durante la deformación. Se tomaron micrografías FESEM de las superficies transversales de las muestras ensayadas en tracción uniaxial para examinar la morfología y comprender los mecanismos de deformación. En la Figura 4.14 se muestran las micrografías del material (70/30)-15TB antes y después de la aplicación de la carga tensional. En la Figura 4.14-a se observan dominios circulares de PHB dispersos en la matriz de PLA. En la Figura 4.14-b, pueden distinguirse diferentes mecanismos de deformación: despegue de la fase dispersa que genera cavidades en la matriz y deformación plástica de la matriz de PLA; siendo estos los principales responsables de la mejora en la ductilidad.



**Figura 4.14** Micrografías FESEM de la superficie transversal del material PLA/PHB(70/30)-15TB (a) fracturado de manera frágil en N<sub>2</sub> líquido y (b) de la probeta deformada plásticamente luego de haber sido sometida a fuerzas de tracción.

#### 4.2.3 Propiedades de barrera: permeabilidad al vapor de agua

Se realizaron ensayos de permeabilidad al vapor de agua de las películas y los datos de WVP se presentan en la Tabla 4.10.

Las mezclas PLA/PHB-0TB presentaron valores de WVP intermedios con respecto a las películas de los polímeros puros. Esto significa que la incorporación de PHB en una matriz de PLA es efectiva para mejorar las propiedades de barrera del PLA.

El aumento en el grado de cristalinidad debido a la presencia de la fase dispersa de PHB semicristalino en la matriz, registrado por DSC, también puede haber contribuido en la mejora de la propiedad. A su vez se encontró que un contenido mayor de PHB favorece aún más a la disminución de la permeabilidad al vapor de agua, como lo demuestra el menor valor de WVP para la mezcla (60/40)-0TB.

**Tabla 4.10** Permeabilidad al vapor de agua (WVP) para las películas PLA, PHB y PLA/PHB (60/40) y (70/30) con distintos porcentajes de TB.

<b>Material</b>	<b>WVP (g/Pa.s.m x 10<sup>11</sup>)</b>
PLA	2.2 ± 0.1
PHB	0.6 ± 0.1
(70/30)-0TB	1.8 ± 0.2
(70/30)-10TB	2.0 ± 0.3
(70/30)-15TB	2.7 ± 0.2
(70/30)-20TB	4.5 ± 0.0
(60/40)-0TB	0.8 ± 0.1
(60/40)-10TB	2.1 ± 0.0
(60/40)-15TB	2.2 ± 0.2
(60/40)-20TB	4.5 ± 0.0

La incorporación de TB provocó un deterioro de la propiedad de barrera, tal como ya fue expuesto en la Sección anterior. Sin embargo, la incorporación de 10 y 15% en peso de TB no tuvo un efecto tan notorio sobre la propiedad como sí lo tuvo la incorporación del 20%. Esto está en concordancia con las temperaturas de transición vítrea de PLA en las mezclas PLA/PHB-10TB y 15TB, las cuales se encuentran por encima de la temperatura a la cual se realizaron los ensayos de permeación, provocando que la matriz se encuentre en estado vítreo.

El ligero aumento en los valores de WVP de las películas PLA/PHB plastificadas al pasar del 10 al 15% en peso de TB se vio ampliamente compensado por el cambio en el comportamiento mecánico en tracción de semi-frágil a dúctil.

#### 4.2.4 Conclusiones parciales

Se caracterizaron mezclas ternarias de PLA/PHB-TB, con fase continua de PLA y dispersa de PHB, variando el contenido de plastificante. Se estudió el efecto del porcentaje másico de TB en las propiedades térmicas, mecánicas y de barrera finales de las películas completamente biodegradables.

Se verificó el efecto plastificante que otorga el agregado de TB a las matrices, ocasionando la reducción de Tg de cada fase polimérica. Con respecto al rendimiento mecánico, se encontró que al incorporar 15% en peso de TB a las mezclas, los materiales mostraron la mejor combinación entre la tenacidad y la capacidad de elongación.

El agregado de PHB a las mezclas mejoró las propiedades de barrera del PLA. Sin embargo, cuando se agregó plastificante, la permeabilidad de la película aumentó como resultado del mayor volumen libre y movilidad de las cadenas de la matriz. La resistencia de las películas a la transmisión de vapor de agua sería, por lo tanto, un equilibrio entre la relación PLA/PHB y el contenido de plastificante. En este sentido, las películas que contienen 15% en peso de TB demostraron tener un valor de WVP similar al del PLA puro, pero con una notoria mejora en sus propiedades mecánicas.

De acuerdo con todos estos resultados, se podría concluir que las mezclas plastificadas de PLA/PHB (70/30)-15TB y (60/40)-15TB pueden ofrecer una buena alternativa como películas flexibles y, por lo tanto, adecuadas para aplicaciones de envasado biodegradable.



### **SECCIÓN III. Estudio del comportamiento mecánico bajo estados severos de sollicitación de las películas plastificadas**

Hasta aquí se ha estudiado la influencia de la composición de las mezclas PLA/PHB y del contenido de plastificante en las propiedades estructurales, térmicas, en tracción y de barrera. Se ha llegado a la conclusión de que las películas plastificadas con mayor porcentaje de PLA, es decir aquellas con PLA/PHB (70/30) y (60/40), mostraron propiedades térmicas y en tracción significativamente mejoradas en comparación con las basadas en PLA o PHB puro, e incluso las de PLA o PHB plastificadas. Asimismo, se dedujo que los materiales presentaron la mejor combinación de propiedades mecánicas y de barrera procesándolos con la incorporación de un 15% en peso de TB.

Al considerar el rendimiento de materiales destinados para aplicaciones de embalaje, las propiedades mecánicas de mayor interés son, sin duda, la resistencia a la tracción y la elongación, la resistencia a la fractura y la resistencia al impacto (Emblem, 2012). Teniendo en cuenta que el comportamiento mecánico en tracción de los materiales aquí estudiados es prometedor para un uso potencial como materiales de embalaje, resulta de gran utilidad entonces realizar un estudio exhaustivo de su comportamiento mecánico en condiciones más severas de carga. La tenacidad a la fractura es indicativa de la resistencia que imparte el material a fracturarse en presencia de una entalla aguda. Es una característica muy importante ya que la presencia de defectos es muy común en el procesamiento de materiales poliméricos (por ejemplo, micro huecos, partículas extrañas, fluctuaciones de densidad o de orientación en la cadena polimérica) (Tuba et al., 2011). Por otro lado, la resistencia al impacto es una medida de la resistencia de los materiales a romperse cuando se somete a un impacto repentino, como una caída durante el transporte (Emblem, 2012).

Es así como esta Sección se centra en la caracterización mecánica mediante experimentos de fractura de las películas PLA/PHB (70/30)-15TB y (60/40)-15TB, las cuales han mostrado las propiedades en tracción más satisfactorias. Los ensayos se realizaron bajo dos condiciones severas (similares a las de servicio): de carga cuasi-estática y de impacto biaxial. A modo comparativo, también se realizaron los ensayos mecánicos con las películas de PLA y PHB puros, las de PLA y PHB plastificadas con 15% de TB y la mezcla PLA/PHB (70/30)-0TB (se escogió solo una formulación de mezcla sin plastificar debido a que ambas presentaron el mismo comportamiento en tracción). Los materiales estudiados en la presente Sección se presentan en la Tabla 4.11.

**Tabla 4.11** Nombre y composición de los materiales estudiados en el Capítulo 4 – Sección III.

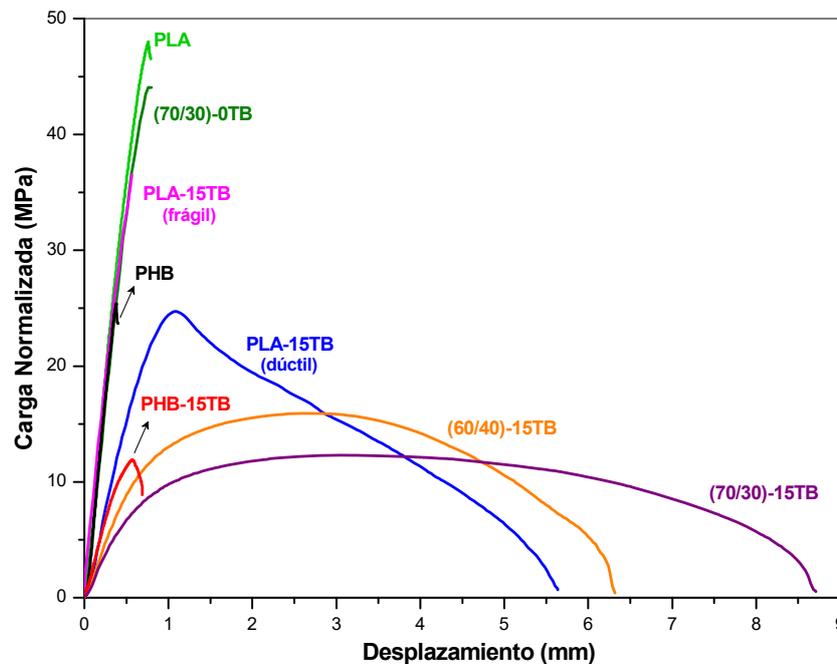
Material	Nombre	Composición (% p/p)		
		PLA	PHB	TB
PLA	PLA	100		
PLA-15TB	PLA-15TB	85		15
PHB	PHB		100	
PHB-15TB	PHB-15TB		85	15
PLA/PHB(70/30)-0TB	(70/30)-0TB	70	30	
PLA/PHB(70/30)-15TB	(70/30)-15TB	59.5	25.5	15
PLA/PHB(60/40)-15TB	(60/40)-15TB	51	34	15

En la presente sección se presentará un análisis de la fractura de los sistemas de mezclas preparados, aplicando los conceptos y postulados de la Mecánica de la Fractura (Capítulo 2) y con el apoyo de un estudio de la topología de la superficie de fractura por Microcopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM).

### 4.3 Caracterización de las películas

#### 4.3.1 Comportamiento a fractura en condiciones cuasi-estáticas

Las curvas típicas de carga-desplazamiento obtenidas durante los experimentos exploratorios de fractura se muestran en la Figura 4.15. Para una comparación más clara y precisa los valores de carga se muestran normalizados por el área del ligamento de cada probeta,  $B(W-a)$ . Las imágenes macroscópicas correspondientes a las probetas rotas luego de ser ensayadas se presentan en la Figura 4.16, mientras que las morfologías de las superficies transversales de fractura se analizaron mediante micrografías FESEM en la Figura 4.17.

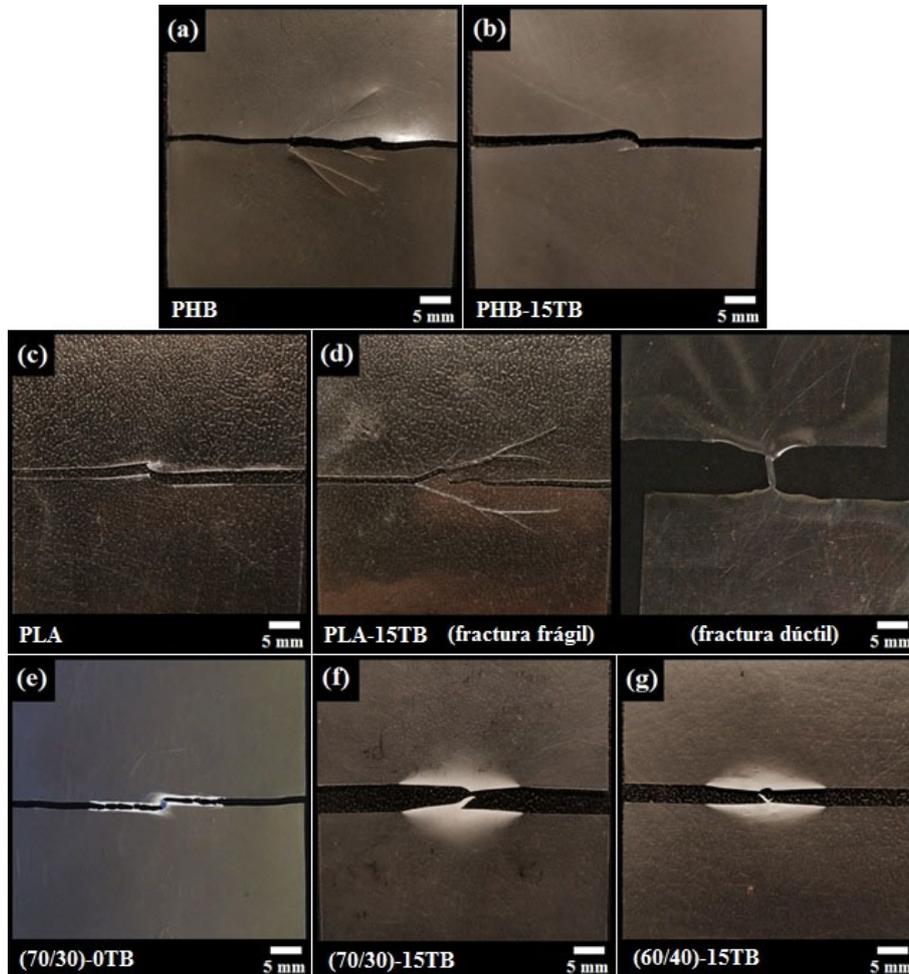


**Figura 4.15** Curvas típicas de carga-desplazamiento obtenidas en experimentos exploratorios de fractura de PHB, PHB-15TB, PLA, PLA-15TB, (70/30)-0TB, (70/30)-15TB y (60/40)-15TB con  $a/W = 0.5$ .

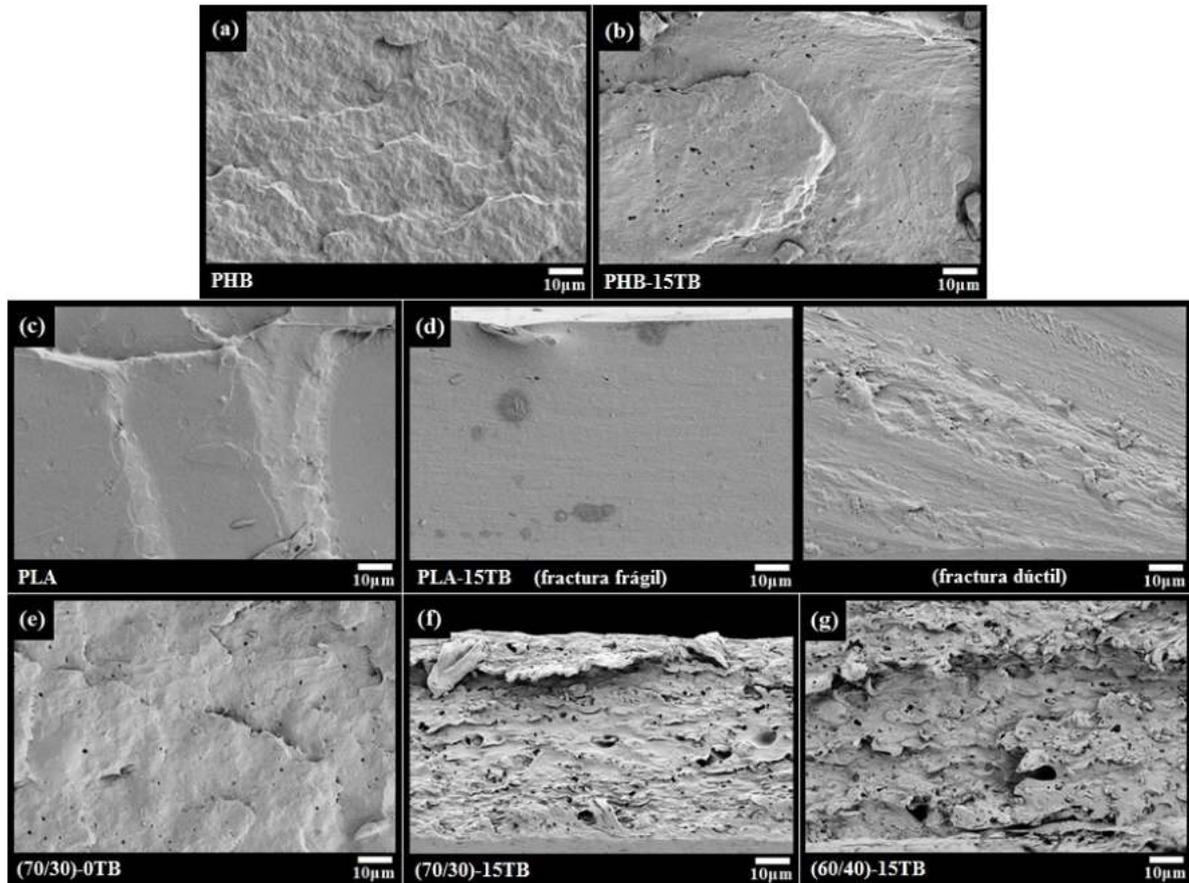
El comportamiento a fractura para cada material se identificó según el aspecto de la superficie de la fractura y la forma de la curva de carga-desplazamiento junto con el concepto de nivel de ductilidad ( $D$ ) introducido por Martínez et al. (2009). Tal como fue

mencionado en el Capítulo 2, el parámetro  $D$  se define como la relación entre el desplazamiento a rotura y la longitud inicial del ligamento ( $L$ ). De acuerdo con el valor de  $D$ , el comportamiento a la fractura se clasifica como fractura frágil ( $D < 0.1$ ), inestabilidad dúctil ( $0.1 < D < 0.15$ ), post-fluencia ( $0.15 < D < 1$ ), post-fluencia y desgarre secuencial ( $1 < D < 1.5$ ) y formación de cuello ( $D > 1.5$ ).

El comportamiento a la fractura de los distintos materiales obtenidos depende marcadamente de la composición de cada película. Se identificaron tres comportamientos diferentes de fractura: frágil, semi-frágil y dúctil (post-fluencia).



**Figura 4.16** Probetas DENT en experimentos exploratorios de fractura de (a) PHB, (b) PHB-15TB, (c) PLA, (d) PLA-15TB, (e) (70/30)-0TB, (f) (70/30)-15TB y (g) (60/40)-15TB, con  $a/W = 0.5$ .



**Figura 4.17** Micrografías FESEM de las superficies de fractura transversal de muestras DENT de (a) PHB, (b) PHB-15TB, (c) PLA, (d) PLA-15TB, (e) (70/30)-0TB, (f) (70/30)-15TB y (g) (60/40)-15TB.

Las películas de PHB puro exhibieron un comportamiento frágil, revelado por el registro de carga-desplazamiento casi lineal con una caída abrupta en la carga coincidente con el punto de fractura (Figura 4.15), por la forma de las grietas de la muestra DENT rota (Figura 4.16-a) y por el bajo valor del parámetro  $D$  calculado ( $\sim 0.025$ ). La morfología de la superficie de fractura muestra signos típicos de falla catastrófica a través de múltiples planos de fractura (Figura 4.17-a).

La plastificación de películas de PHB con TB provocó un ligero cambio en el modo de fractura de frágil a semi-frágil. La propagación de las fisuras fue inestable, como lo demuestra la caída abrupta en la curva de carga-desplazamiento. Sin embargo, las muestras PHB-15TB exhibieron valores  $D$  ligeramente superiores que las muestras de PHB ( $\sim 0.035$ ). Los valores de carga máxima normalizados logrados por las películas

PHB-15TB fueron aproximadamente la mitad que los logrados por las películas de PHB puro. La fractura ocurrió con una leve deformación plástica en la punta de la fisura (Figura 4.16-b) y la morfología de la superficie de fractura parece más suave que la de la muestra de PHB (Figura 4.17-b).

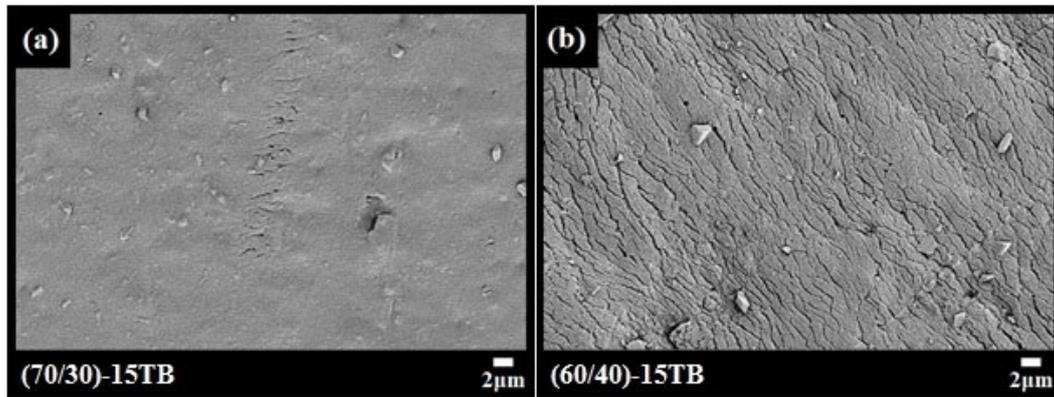
Las películas de PLA mostraron un comportamiento semi-frágil con propagación inestable de fisura similar a las películas PHB-15TB. Sin embargo, la carga normalizada máxima y el parámetro  $D$  ( $\sim 0.054$ ) resultaron más altos que los de PHB-15TB.

La adición de TB en películas de PLA ocasionó un cambio en el comportamiento del material típico de un régimen de transición dúctil-frágil, en el cual probetas idénticas se rompieron consumiendo niveles de energía muy distintos. En algunos especímenes, la falla ocurrió de manera frágil, mientras que en otros ocurrió deformación plástica y se produjo una propagación estable de fisura. Esto fue evidenciado tanto en las curvas carga-desplazamiento (Figura 4.15) como en el aspecto macroscópico de las probetas rotas (Figura 4.16-d). Para cada modo de falla de las películas PLA-15TB, las morfologías de las superficies de fractura (Figura 4.17-d) y los valores del parámetro  $D$  fueron completamente diferentes.

El material (70/30)-0TB también mostró un comportamiento a fractura semi-frágil. La carga máxima normalizada alcanzada por esta película coincidió prácticamente con la del PLA puro, así como también su parámetro  $D$  ( $\sim 0.046$ ). Sin embargo, la muestra DENT de la película mezcla presentó emblanquecimiento por deformación plástica en la zona del proceso de fractura (Figura 4.16-e). La morfología de la superficie de fractura reveló una matriz de PLA con la presencia de huecos dispersos atribuidos al despegue de la fase dispersa de PHB (Figura 4.17-e). Esto explicaría el emblanquecimiento por deformación macroscópico observado en las probetas.

La incorporación de un 15% de TB en la formulación (70/30) provocó un evidente cambio en el modo de propagación de la fisura de inestable a estable y en el comportamiento general a fractura de semi-frágil a dúctil. El valor del parámetro  $D$  fue elevado ( $\sim 0.653$ ) llevando al material a un régimen de fractura de post-fluencia. Esto significa que ocurrió fluencia completa del área del ligamento del material antes del inicio de la propagación de la fisura. En la Figura 4.16-f se puede observar claramente la aparición de una zona elíptica de deformación plástica emblanquecida debido a la tensión desarrollada en dirección paralela a la línea de carga en la probeta (70/30)-15TB. La morfología de su superficie de fractura muestra una deformación plástica extensa, con grandes cavidades deformadas y desgarro dúctil de la matriz de PLA (Figura 4.17-f).

El cambio en la relación PLA/PHB de (70/30) a (60/40) en mezclas plastificas con 15% de TB no alteró la naturaleza dúctil del comportamiento a fractura. Las características macroscópicas de las muestras analizadas y las morfologías de las superficies de fractura también resultaron muy similares entre sí. Sin embargo, la película (60/40)-15TB presentó un parámetro  $D$  levemente inferior que (70/30)-15TB ( $\sim 0.418$ ). Otra diferencia notable fue la morfología superficial de la región emblanquecida por deformación plástica, como se puede observar en la Figura 4.18 (diagrama de la Figura 2.4 del Capítulo 2 para comprender la superficie observada en FESEM). En las muestras (60/40)-15TB se desarrolló un patrón estriado aparentemente compuesto por múltiples fisuras superficiales. Esto puede estar relacionado con diferencias en la morfología de fase desarrollada en las películas para ambas formulaciones.



**Figura 4.18** Micrografías FESEM de la zona plástica desarrollada en dirección paralela a la línea de carga de las muestras de (a) (70/30)-15TB y (b) (60/40)-15TB.

#### 4.3.2 Determinación de la tenacidad a la fractura en condiciones cuasi-estáticas

##### 4.3.2.1 Comportamiento frágil y semi-frágil

La tenacidad a la fractura para los materiales que exhibieron fractura frágil (es decir, PHB) fue evaluada mediante el parámetro  $K_{Iq}$  de la Mecánica de Fractura Elástica Lineal (MFEL) (Ecuación 2.4). Para este caso, el parámetro  $J_c$  (Ecuación 2.8) de la Mecánica de Fractura Elástica No Lineal (MFENL), es equivalente al parámetro  $G_c$  (Ecuación 2.6) de la MFEL (Moore et al., 2001). Por esta razón, también se calculó  $J_c$  para los materiales frágiles para que sea posible su comparación con los demás. Para los materiales que presentaron un comportamiento semi-frágil (es decir, PHB-15TB, PLA y (70/30)-0TB), se evaluaron los parámetros  $K_c^E$  y  $J_c$  (Ecuaciones 2.7 y 2.8). Finalmente, para el material que tuvo un comportamiento en el régimen de transición dúctil-frágil (es decir, PLA-15TB), solo se evaluó el parámetro  $J_c$ . Todos los parámetros, con sus respectivas expresiones matemáticas, fueron presentados en el Capítulo 2, sección 2.3.3.

Todos los parámetros calculados se resumen en la Tabla 4.12. La tenacidad a la fractura de PLA resultó mayor que la de PHB y casi la misma que la de la mezcla PLA/PHB (70/30)-0TB. La incorporación de TB no mejoró la tenacidad de las películas de PHB, pero fue el responsable de modificar el comportamiento del PLA de semi-frágil

a un régimen de transición dúctil-frágil. Este régimen se caracteriza por una amplia dispersión en los valores de tenacidad a la fractura, como se ve reflejado en los valores de desviación estándar informados en la Tabla 4.12 para el parámetro  $J_c$  de la muestra PLA-15TB.

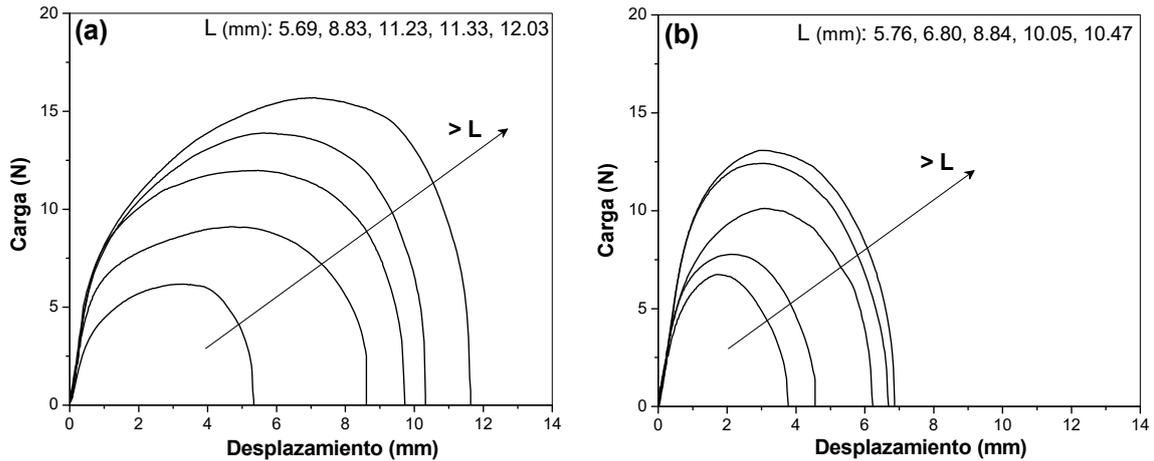
**Tabla 4.12** Parámetros de resistencia a la fractura para PHB, PHB-15TB, PLA, PLA-15TB y (70/30)-0TB.

<b>Material</b>	<b><math>K_{Iq}</math> or <math>K_c^E</math> (MPa<math>\sqrt{m}</math>)</b>	<b><math>J_c</math> (kJ/m<sup>2</sup>)</b>
PHB	3.7±0.2	07.3±00.4
PHB-15TB	1.9±0.4	05.2±01.8
PLA	8.4±0.6	33.2±03.4
PLA-15TB	–	29.8±16.0
(70/30)-0TB	7.9±1.6	28.0±03.3

#### 4.3.2.2 Comportamiento post-fluencia

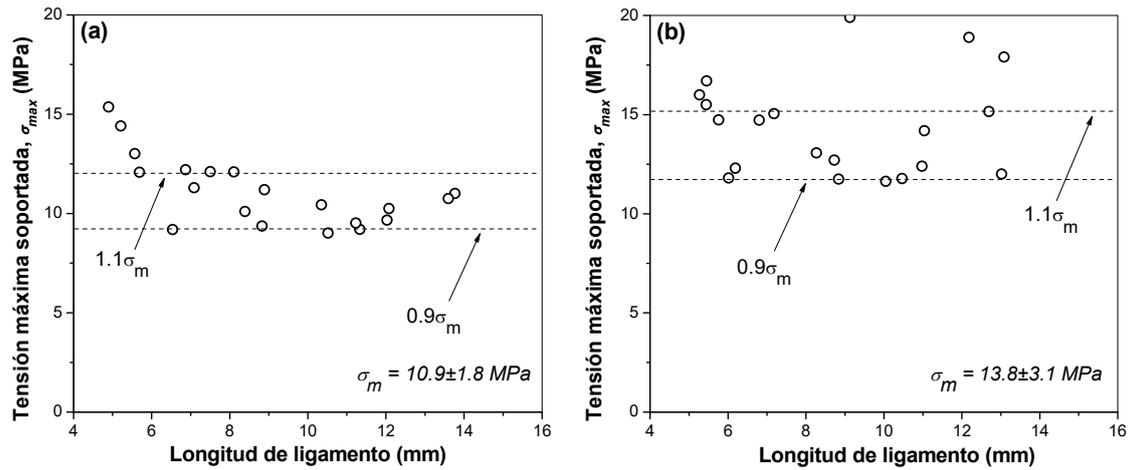
El comportamiento a fractura de las mezclas de PLA/PHB-15TB se caracterizó mediante el método del Trabajo Esencial de Fractura (*Essential Work of Fracture*, EWF), que pertenece a la Mecánica de Fractura Post-Fluencia (MFPF). El método se encuentra descrito y detallado en la sección 2.3.3 del Capítulo 2. Las curvas típicas de carga-desplazamiento obtenidas para las probetas con diferentes longitudes de ligamento se muestran en la Figura 4.19.

Todas las muestras presentaron la fluencia completa del ligamento antes de la propagación estable de la fisura. Además, se cumplió la condición de similitud de las curvas de carga-desplazamiento para diferentes longitudes de ligamento, como se muestra en la Figura 4.19.



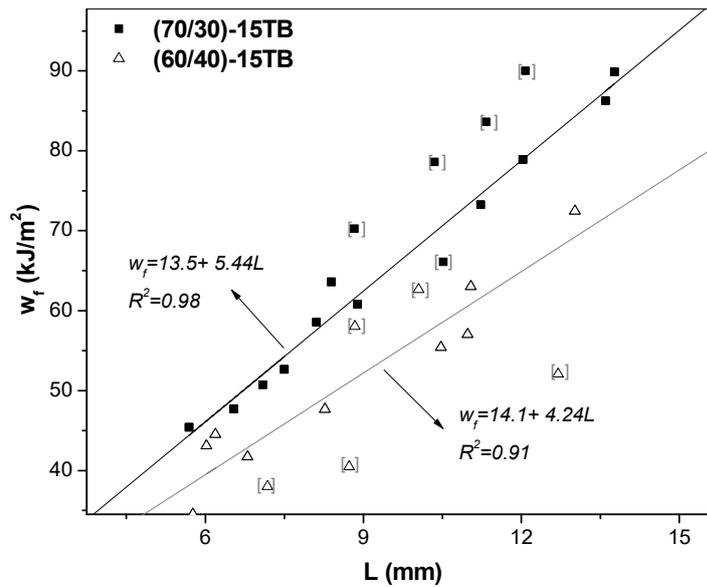
**Figura 4.19** Curvas carga-desplazamiento para películas de **(a)** (70/30)-15TB y **(b)** (60/40)-15TB, obtenidas para varias longitudes de ligamentos.

Se aplicó el criterio de Clutton (2000) para verificar si los procesos de fractura de todas las probetas ensayadas ocurrieron en condiciones de tensión plana, uno de los requisitos fundamentales a cumplir para que sea válido utilizar el método EWF. Los valores de máxima tensión soportada ( $\sigma_{\max}$ ) en función de la longitud del ligamento ( $L$ ) se muestran en la Figura 4.20. Se puede ver que, para ligamentos más cortos,  $\sigma_{\max}$  aumenta, lo que refleja un cambio en el estado de tensión. Estos valores fueron eliminados del análisis EWF. Además, también se ha excluido cualquier dato para el cual la tensión máxima haya resultado superior a  $1.1\sigma_m$  o inferior a  $0.9\sigma_m$ , posiblemente debido a una propagación prematura de la fisura o simplemente a errores experimentales (siendo  $\sigma_m$  el valor promedio de todas las tensiones máximas soportadas,  $\sigma_{\max}$ ). De esta forma, la metodología de EWF se aplicó a los datos restantes.



**Figura 4.20** Tensión máxima soportada por el ligamento,  $\sigma_{max}$ , en función de la longitud del ligamento,  $L$ , para experimentos EWF de las películas (a) (70/30)-15TB y (b) (60/40)-15TB

Se calcularon los trabajos específicos de fractura ( $w_f$ ) de cada material para las diferentes longitudes de ligamento, integrando las áreas bajo las curvas de carga-desplazamiento y normalizando los valores obtenidos por el área transversal original de cada ligamento ( $L.B$ ), tal como se describió en la sección 2.3.3 del Capítulo 2 del presente trabajo. Los datos fueron graficados en función de  $L$ , como se muestra en la Figura 4.21, y se ajustaron linealmente de acuerdo con la Ecuación 2.12 utilizando el método de mínimos cuadrados. Los datos que se encontraron fuera de los límites del 95% de confianza del primer ajuste lineal realizado, fueron eliminados del análisis (puntos marcados con corchetes en la Figura 4.21). De esta forma, los parámetros de fractura se obtuvieron de un segundo ajuste lineal considerando solo los datos válidos; los mismos se resumen en la Tabla 4.13. El parámetro de trabajo esencial específico de fractura ( $w_e$ ) representa la resistencia al inicio de la fisura y la pendiente de la curva  $w_f$  vs.  $L$ , es decir  $\beta w_p$ , está relacionada a la resistencia a la propagación de la fisura. El primer parámetro depende de la estructura inicial del material y el segundo se ve fuertemente afectado por los reordenamientos estructurales inducidos por la tensión aplicada.



**Figura 4.21** Trabajo total específico de fractura,  $w_f$ , en función de la longitud de ligamento,  $L$ , para las películas (70/30)-15TB y (60/40)-15TB

**Tabla 4.13** Parámetros de tenacidad a la fractura para las películas (70/30)-15TB y (60/40)-15TB.

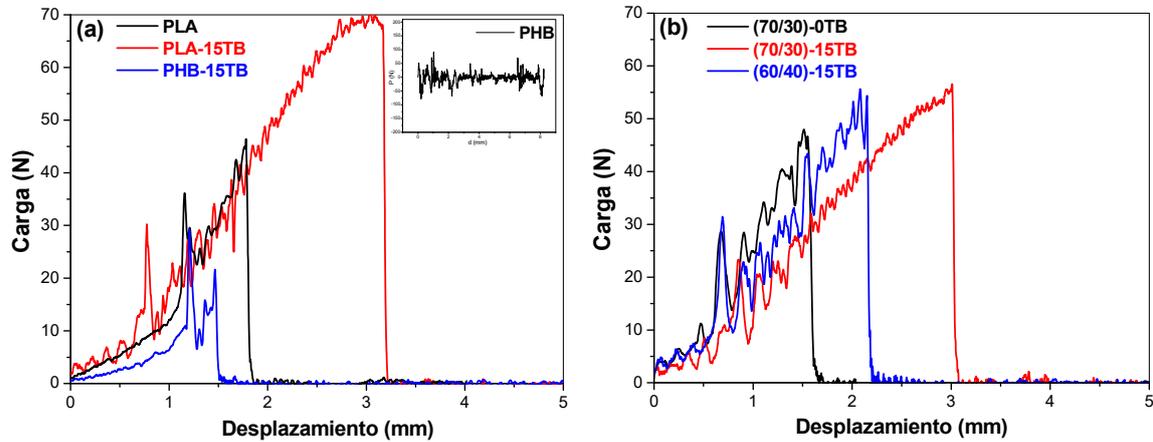
Material	$w_e$ (kJ/m <sup>2</sup> )	$\beta w_p$ (MJ/m <sup>3</sup> )
(70/30)-15TB	13.5±2.1	5.44±0.22
(60/40)-15TB	14.1±4.2	4.24±0.46

Se puede ver que los valores de  $w_e$  son similares para ambas mezclas (Tabla 4.13), es decir que la resistencia al inicio de la fisura parecería estar condicionada principalmente por el contenido de TB y no por el contenido de PHB. Con respecto al parámetro  $\beta w_p$ , se puede ver que el valor más alto correspondió a la mezcla (70/30)-15TB, lo cual es consistente con la mayor región emblanquecida por estrés desarrollada en las muestras DENT (Figura 4.16).

#### 4.3.3 Comportamiento a fractura en condiciones de impacto biaxial

Las pruebas de impacto biaxial ofrecen una visión realista de las situaciones de impacto en servicio, asemejándose a las condiciones de la vida real. Proporcionan un

método de estudio conveniente que es sensible a los cambios inducidos por la composición de las mezclas y la morfología en el comportamiento final del material (Bucknall & Paul, 2000).



**Figura 4.22** Curvas típicas de carga-desplazamiento bajo condiciones de deformación de impacto biaxial para las películas **(a)** PLA, PLA-15TB, PHB, PHB y PHB-15TB; **(b)** (70/30)-0TB, (70/30)-15TB y (60/40)-15TB.

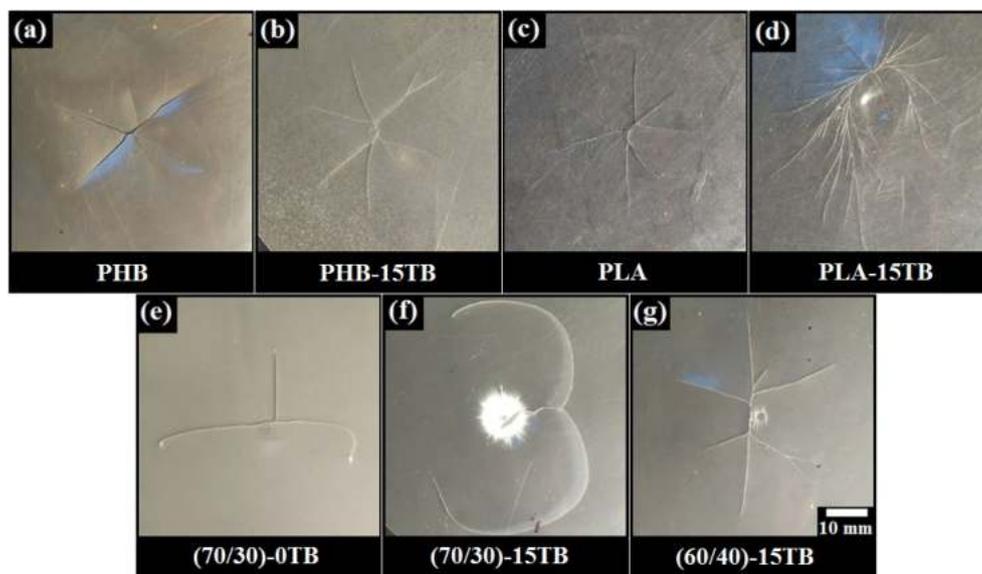
**Tabla 4.14** Parámetros de impacto para las películas PHB, PHB-15TB, PLA, PLA-15TB, (70/30)-0TB, (70/30)-15TB y (60/40)-15TB

Material	U/B (J/m)	$\sigma_d$ (GPa)
PLA	$220 \pm 27$	$7.2 \pm 1.0$
PLA-15TB	$1428 \pm 411$	$16.1 \pm 1.6$
PHB	—	—
PHB-15TB	$90 \pm 7$	$6.0 \pm 0.3$
(70/30)-0TB	$159 \pm 79$	$5.4 \pm 1.3$
(70/30)-15TB	$683 \pm 48$	$7.4 \pm 0.5$
(60/40)-15TB	$424 \pm 38$	$8.9 \pm 0.8$

U/B: energía relacionada con el espesor  
 $\sigma_d$ : resistencia máxima

Las curvas típicas de carga-desplazamiento registradas bajo condiciones de impacto y las imágenes de las probetas ensayadas se muestran en las Figuras 4.22 y 4.23, respectivamente. Los parámetros de impacto calculados se resumen en la Tabla 4.14. Al ensayar en la máquina de impacto instrumentado las películas de PHB puro, solo se registró una señal de ruido (recuadro en la posición superior derecha de la Figura 4.22-a)

debido al bajo nivel de carga requerido para romper estas muestras. Para los demás materiales ensayados, todas las muestras mostraron una falla catastrófica con una caída abrupta de la carga en el punto de inestabilidad. La mayoría de los materiales fallaron de modo frágil, con la excepción de las mezclas PLA/PHB-15TB. Las mezclas ternarias exhibieron deformación plástica previo a la rotura, lo que se deduce de la no-linealidad de las curvas de carga-desplazamiento (Figura 4.22-b) y de los altos valores de energía de absorción de los materiales durante la fractura (Tabla 4.14). Además, es posible observar un claro emblanquecimiento de las probetas en las zonas impactadas (Figuras 4.23-f, g), siendo más evidente para la película (70/30)-15TB.



**Figura 4.23** Probetas de impacto de las películas (a) PHB, (b) PHB-15TB, (c) PLA, (d) PLA-15TB, (e) (70/30)-0TB, (f) (70/30)-15TB y (g) (60/40)-15TB.

La adición de TB mejora el rendimiento de impacto de los polímeros puros y de las mezclas de ambos: aumenta tanto la energía relacionada con el espesor como la resistencia máxima. Es notable el caso de la película de PLA-15TB, que presenta un consumo de energía muy grande antes de que ocurra la fractura. Sin embargo, esta gran energía consumida solo se debe a la formación de múltiples grietas, sin deformación

plástica, como se puede ver en la fotografía de la muestra luego de ser ensayada (Figura 4.23-d).

#### *4.3.4 Conclusiones parciales*

Se caracterizó el comportamiento mecánico a fractura e impacto de las películas PLA/PHB-TB donde la relación PLA/PHB fue de (60/40) y (70/30).

Como se vio en la Sección II del presente Capítulo, la combinación de PLA con PHB sin el agregado de plastificantes, mejora las propiedades de permeabilidad al vapor de agua y el grado de cristalinidad del PLA puro. La adición de hasta un 15% en peso de TB mantiene la permeabilidad al vapor de agua de las mezclas PLA/PHB cercanas a la del PLA puro y desplaza la Tg del PLA hacia valores menores. Esto da como resultado que el comportamiento mecánico a fractura en condiciones cuasi-estáticas de las mezclas PLA/PHB-15TB sea dúctil y que la respuesta de dichas películas ante un impacto biaxial sea de manera semi-dúctil.

Finalmente es posible concluir que las formulaciones PLA/PHB (60/40) y (70/30) con 15% en peso de TB proporcionaron propiedades dúctiles adecuadas para la fabricación de películas flexibles con un potencial uso como envases de alimentos.



## **SECCIÓN IV. Comparación de las propiedades de las mezclas PLA/PHB-TB con materiales de embalaje usados habitualmente**

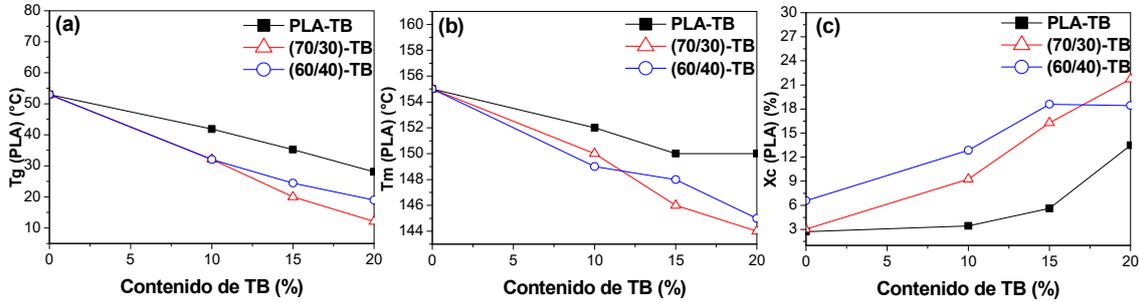
Como ya fue mencionado previamente, los sistemas PLA/PHB-TB propuestos están destinados a ser utilizados como materiales de embalaje. Para esta aplicación, son de gran relevancia las propiedades de barrera junto con las propiedades térmicas y mecánicas. En esta Sección, para mayor claridad, se resumieron los resultados de caracterización de los materiales plastificados mostrados anteriormente, y luego se compararon con materiales de embalaje usados habitualmente.

### **4.4 Análisis de propiedades**

#### *4.4.1 Resumen de las propiedades de las mezclas obtenidas*

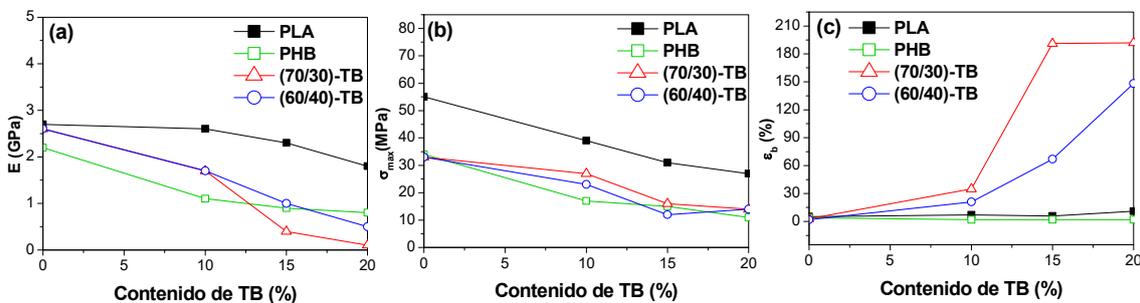
Las propiedades térmicas de los materiales en función del porcentaje de TB agregado determinadas a partir de los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC), se muestran en la Figura 4.24. Las propiedades térmicas del PLA no se vieron afectadas significativamente por el agregado de PHB. Sin embargo, la incorporación de TB hasta un 20% indujo una reducción en las temperaturas de transición vítrea y de fusión del PLA y un aumento en el grado de cristalinidad. Este resultado pudo explicarse por el efecto plastificante del TB que resulta en el aumento de la movilidad molecular del polímero (Armentano et al., 2015). Por otro lado, se evidenció que el PHB actuó como un agente de nucleación para la cristalización de PLA (Armentano et al., 2015; Zhang M. & Thomas, 2011). Notablemente, el efecto de TB y PHB en las propiedades térmicas del PLA se acentuó en las mezclas ternarias. En los materiales PLA/PHB-TB que contienen 15 y 20% en peso de TB, la T<sub>g</sub> del PLA disminuyó a valores iguales o inferiores a la

temperatura ambiente, lo que definitivamente influye en el comportamiento mecánico en tracción y fractura de estos materiales.



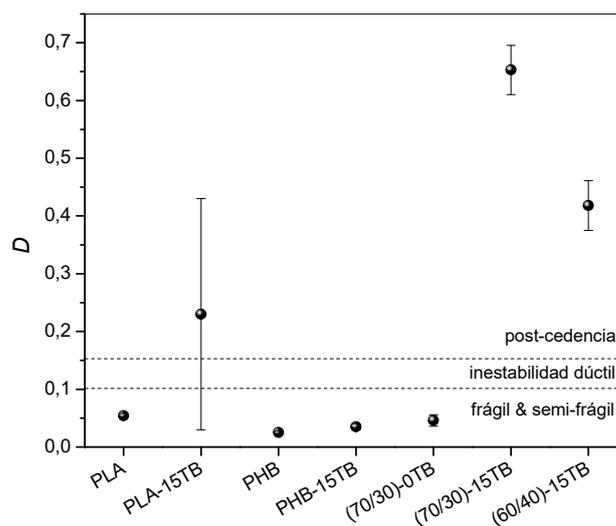
**Figura 4.24** Propiedades térmicas de la matriz de PLA de los materiales mezcla PLA/PHB (70/30) y (60/40) en función del contenido de TB: **(a)** temperatura de transición vítrea, **(b)** temperatura de fusión, **(c)** grado de cristalinidad.

Con respecto a las propiedades mecánicas en tracción uniaxial (Figura 4.25), la incorporación de TB disminuyó el módulo elástico y la resistencia a la tracción de las películas de PLA y PHB puros, actuando como plastificante. Esta reducción fue más pronunciada en las mezclas PLA/PHB-TB con un contenido de TB superior al 10% en peso obteniéndose un efecto sinérgico en las propiedades. Esto condujo a la obtención de materiales ternarios con una mejora importante en la ductilidad con respecto al PLA puro, en concordancia con la disminución de  $T_g$ .



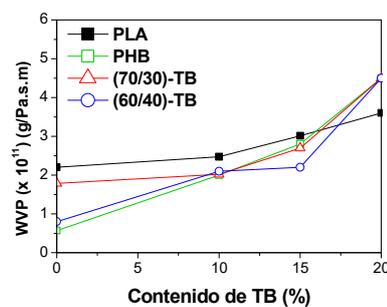
**Figura 4.25** Propiedades en tracción de los materiales PLA, PHB y mezclas PLA/PHB (70/30) y (60/40) en función del contenido de TB: **(a)** módulo elástico, **(b)** resistencia máxima y **(c)** elongación a la rotura.

El cambio en las propiedades mecánicas en tracción de los materiales estudiados también se vio reflejado en el comportamiento a fractura bajo condiciones de carga cuasi-estática y dinámica caracterizado en la Sección III del presente Capítulo. El parámetro de ductilidad ( $D$ ) obtenido a partir de los ensayos de mecánica de fractura de los materiales se muestra en la Figura 4.26. El efecto plastificante del TB transformó el comportamiento a fractura del PHB de frágil a semi-frágil y del PLA de semi-frágil al régimen de transición dúctil-frágil, con una reducción en las tensiones máximas soportadas y un aumento en los parámetros  $D$  de las muestras DENT. Se observó un efecto sinérgico en las mezclas de PLA/PHB en las que la adición de TB dio como resultado un cambio en el comportamiento a fractura de semi-frágil a dúctil. El comportamiento a fractura en condiciones de impacto está directamente relacionado con el comportamiento a fractura bajo condiciones de carga cuasi-estática para los materiales estudiados. Por lo tanto, las mezclas PLA/PHB-15TB exhibieron un mayor nivel de ductilidad que el PLA en ambas condiciones de fractura severa.



**Figura 4.26** Valores de nivel de ductilidad ( $D$ ) para los materiales PLA, PLA-15TB, PHB, PHB-15TB, (70/30)-15TB y (60/40)-15TB.

Los valores de permeabilidad al vapor de agua de las mezclas PLA/PHB-TB se muestran en la Figura 4.27. La combinación de PHB con PLA mejoró las propiedades de barrera del PLA puro. Este efecto positivo en las propiedades de barrera pudo deberse a la mayor cristalinidad del PLA y a la presencia del PHB altamente cristalino (Arrieta et al., 2014b). Sin embargo, la incorporación de TB aumentó la WVP. Este detrimento en las propiedades de barrera puede atribuirse al mayor volumen libre inducido por la adición de plastificante, como se observó anteriormente en otras mezclas de PLA/PHB (Armentano et al., 2015; Arrieta, et al., 2014b; Burgos et al., 2013). Por lo tanto, el TB indujo dos efectos contrarios en la eficiencia de la permeabilidad del vapor de agua: aumentó el porcentaje de cristalinidad del PLA e incrementó el volumen libre tanto en PHB como en PLA. Los resultados demuestran que el efecto negativo del volumen libre prevalece para contenidos elevados de TB. Los valores de WVP de las mezclas PLA/PHB-TB que contienen hasta 15% en peso de TB alcanzaron el WVP del PLA puro, pero con comportamientos mecánicos y de fractura muy mejorados.



**Figura 4.27** Permeabilidad al vapor de agua (WVP) de los materiales PLA, PHB y mezclas PLA/PHB (70/30) y (60/40) en función del contenido de TB.

#### 4.4.2 Comparación del desempeño de las mezclas con “commodities”

Una vez seleccionadas las mezclas que presentaron el mejor balance entre las propiedades de barrera, tracción y fractura, se analizó si éstas cumplen con los requisitos

de las aplicaciones de empaque y si son una alternativa factible para reemplazar a los “*commodities*”, superando los inconvenientes que presentan los polímeros biodegradables actualmente utilizados en el mercado. Para ello fueron comparadas con materiales de embalaje usados habitualmente (Tabla 4.15).

Los polímeros más utilizados por la industria del embalaje son el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el poliestireno (PS) y el tereftalato de polietileno (PET) (Marsh & Bugusu, 2007). El PE de alta densidad es rígido, resistente, fácil de procesar y termoformar, y resistente a la humedad. Se utiliza en aplicaciones como botellas, revestimientos de cajas y bolsas. El PE de baja densidad es flexible, resistente, relativamente transparente, fácil de termosellar y resistente a la humedad. Se utiliza principalmente en aplicaciones como bolsas de alimentos congelados, tapas flexibles y contenedores de uso general. El PP tiene buena efectividad como barrera al vapor de agua. Tiene un alto punto de fusión, por lo que es ideal para líquidos de llenado en caliente y envases para microondas. El PS es generalmente espumado para producir un material opaco, rígido y liviano con protección contra impactos y propiedades de aislamiento térmico. Las aplicaciones típicas incluyen embalajes protectores, recipientes, cubiertos de plástico desechables, tapas, vasos, platos y bandejas. El PET es un material transparente, liviano y resistente similar al vidrio, tiene buenas propiedades de barrera contra gases y humedad y buena resistencia al calor y a los químicos. Por lo tanto, generalmente se usa para hacer contenedores, láminas semirrígidas para termoformado y películas delgadas (Arora & Padua, 2010). Sin embargo, PE, PP, PS y PET derivan de hidrocarburos del petróleo, una fuente no renovable. Además, exhiben una tasa de biodegradación muy baja (150 – 1000 años) y, por lo tanto, los desechos se acumulan contaminando el medio ambiente.

**Tabla 4.15** Propiedades de algunos “*commodities*” y de polímeros biodegradables bio-basados y derivados del petróleo utilizados como materiales de embalaje (las mezclas PLA/PHB-15TB procesadas se incluyen para comparación).

Material	E (GPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	$w_e$ o $J_c$ (kJ/m <sup>2</sup> )	$WVP_x 10^{11}$ (g Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	Referencias
<b><u>BIODEGRADABLES</u></b>						
<i>Bio-basados</i>						
(70/30)-15TB	0.5	16	191	13.5	2.7	Resultados propios
(60/40)-15TB	1	12	67	14	2.2	Resultados propios
Gluten de trigo	0.04	2.7	197		430	Tanaka et al., 2001; Zhang X. et al., 2007
Celofán	5.5	117	3–14		7.7–8.4	Bertuzzi et al., 2002; Garcia et al., 2006; Shi et al., 2013
PLA	2–4	53	2–6	17	2–3	Burgos et al., 2017; Liu & Zhang, 2011; Yilmaz et al., 2014; Zembouai et al., 2013
TPS	2.6	27	1	3–11	8.9	Báránya et al., 2010; Chang et al., 2006; Ghasemlou et al., 2013
<i>Parcialmente bio-basados</i>						
TPS/PBAT	0.2	15	376	0.001	2	Haque et al., 2014; Touchaleaume et al., 2016
<i>Derivados del petróleo</i>						
PCL	0.3	36	430–850	30	4	Shi et al., 2013; Tuba et al., 2011; Yahiaoui et al., 2014; Zhang M., 2011
<b><u>NO-BIODEGRADABLES</u></b>						
<i>Derivados del petróleo</i>						
PE	0.1–1	4–31	20–800	11–27	0.01–3	Báránya et al., 2010; Bastarrachea et al., 2011; Dilara et al., 1998; Gennadios et al., 1994; Wang et al., 2014
PP	0.9–1.2	27–98	120–1000	6–14	0.002–1.2	Báránya et al., 2010; Bastarrachea et al., 2011; Gennadios et al., 1994; Liu & Zhang, 2011; Tihminlioglu et al., 2010
PS	2.7–3.4	31–49	2–3	1.1	0.01–0.05	Báránya et al., 2010; Bastarrachea et al., 2011
PET	2.8–3.5	157–177	70–130	35	0.01–0.02	Báránya et al., 2010; Bastarrachea et al., 2011; Liu & Zhang, 2011

Actualmente, también se utilizan polímeros biodegradables para el envasado. Además del PLA, los biopolímeros más utilizados son el gluten de trigo, el celofán y los almidones termoplásticos (TPS). El gluten de trigo se usa generalmente para películas y recubrimientos comestibles para alimentos, aunque presenta alta adsorción de agua y permeabilidad a los gases (Tanada-Palmu & Grosso, 2003). El celofán tiene buenas propiedades mecánicas, hidrofílicas y baja permeabilidad al aire, aceites, grasas, bacterias y agua. Es procesado en delgadas láminas transparentes y generalmente se usa para el envasado de alimentos (Shi et al., 2013). Los TPS dominan el mercado de polímeros biobasados debido a su compatibilidad ambiental, amplia disponibilidad y bajo costo. Debido a la sensibilidad a la humedad y la fragilidad del TPS, generalmente se usa disperso en poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) o en policaprolactona (PCL) (Ma, 2011). Las mezclas TPS/PBAT y TPS/PCL se utilizan para empacar alimentos frescos y secos, como bolsas de supermercado, platos, vasos y cubiertos.

#### *4.4.3 Conclusiones parciales*

Las mezclas que presentaron el mejor comportamiento entre los materiales desarrollados e investigados en el presente trabajo, es decir, las mezclas PLA/PHB-15TB, se compararon con los materiales de embalaje a base de petroquímicos mencionados anteriormente y con algunos biopolímeros actualmente utilizados para esta aplicación. Se observó que las mezclas PLA/PHB-15TB no solo son materiales totalmente biodegradables y de base biológica, sino que también exhiben mejores propiedades de barrera y de tracción que los otros biomateriales aquí discutidos. Además, demostraron tener valores de permeabilidad al vapor de agua, propiedades de tracción y tenacidad a la fractura dentro del rango de propiedades presentadas por la familia del PE. En cuanto a la comparación con mezclas comerciales biodegradables y parcialmente de base

biológica, las mezclas PLA/PHB-15TB exhibieron un comportamiento a fractura mejorado con la ventaja adicional de que se obtienen completamente de recursos renovables.

Aunque esta comparación está lejos de ser exhaustiva, es significativo resaltar el potencial de estos nuevos materiales para su aplicación en el envasado de alimentos como películas flexibles y resistentes y, de esta manera, ampliar la gama de aplicaciones de los polímeros PLA y PHB.

## Referencias

- Abdelwahab, M. A., Flynn, A., Chiou, B.-S., Imam, S., Orts, W., & Chiellini, E. (2012). Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends. *Polymer Degradation and Stability*, 97(9), 1822–1828. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.036>
- Armentano, I., Fortunati, E., Burgos, N., Dominici, F., Luzi, F., Fiori, S., Jimenez, A., Yoon, K., Ahn, J., Kang, S., & Kenny, J. M. (2015). Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems. *Express Polymer Letters*, 9(7), 583–596. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.55>
- Arora, A., & Padua, G. W. (2010). Review: Nanocomposites in food packaging. *Journal of Food Science*, 75(1), 43–49. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01456.x>
- Arrieta, M. P., López, J., Hernández, A., & Rayón, E. (2014a). Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. *European Polymer Journal*, 50(1), 255–270. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.11.009>
- Arrieta, M. P., Samper, M. D., López, J., & Jiménez, A. (2014b). Combined Effect of Poly(hydroxybutyrate) and Plasticizers on Polylactic acid Properties for Film Intended for Food Packaging. *Journal of Polymers and the Environment*, 22(4), 460–470. <https://doi.org/10.1007/s10924-014-0654-y>
- Bárány, T., Czigány, T., & Karger-Kocsis, J. (2010). Application of the essential work of fracture (EWF) concept for polymers, related blends and composites: A review. *Progress in Polymer Science*, 35(10), 1257–1287. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.001>
- Bartczak, Z., Galeski, A., Kowalczyk, M., Sobota, M., & Malinowski, R. (2013). Tough blends of poly(lactide) and amorphous poly([R,S]-3-hydroxy butyrate) - Morphology and properties. *European Polymer Journal*, 49(11), 3630–3641. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.07.033>
- Bastarrachea, L., Dhawan, S., & Sablani, S. S. (2011). Engineering Properties of Polymeric-Based Antimicrobial Films for Food Packaging. *Food Engineering Reviews*, 3(2), 79–93. <https://doi.org/10.1007/s12393-011-9034-8>
- Bertuzzi, M., Armada, M., & Gottifredi, J. (2002). Estudio de la permeabilidad al vapor de agua de films comestibles para recubrir alimentos. *Editorial.Unca.Edu.Ar*, 1–10.
- Blümm, E., & Owen, A. J. (1995). Miscibility, crystallization and melting of poly (3-hydroxybutyrate) / poly (L-lactide) blends. 36(21), 4077–4081.
- Bucknall, C. B., & Paul, D. R. (2000). Characterizing toughness using standard empirical tests. *Polymer Blends*, 2, 25–27.
- Burgos, N., Armentano, I., Fortunati, E., Dominici, F., Luzi, F., Fiori, S., Cristofaro, F., Visai, L., Jimenez, A., & Kenny, J. M. (2017). Functional Properties of Plasticized Bio-Based Poly(Lactic Acid) Poly(Hydroxybutyrate) (PLA\_PHB) Films for Active Food Packaging. *Food and Bioprocess Technology*, 10(4), 770–780. <https://doi.org/10.1007/s11947-016-1846-3>

- Burgos, N., Martino, V. P., & Jiménez, A. (2013). Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid. *Polymer Degradation and Stability*, 98(2), 651–658. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.009>
- Chang, Y. P., Abd Karim, A., & Seow, C. C. (2006). Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. *Food Hydrocolloids*, 20(1), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2005.02.004>
- Clutton, E. Q. (2000). ESIS TC4 experience with the essential work of fracture method. *European Structural Integrity Society*, 27, 187–199. [https://doi.org/10.1016/S1566-1369\(00\)80018-7](https://doi.org/10.1016/S1566-1369(00)80018-7)
- Dilara, P. A., & Briassoulis, D. (1998). Standard testing methods for mechanical properties and degradation of low density polyethylene (LDPE) films used as greenhouse covering materials: a critical evaluation. *Polymer Testing*, 17(8), 549–585. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(97\)00074-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(97)00074-3)
- Emblem, A. (2012). *Packaging Technology: Fundamentals, Materials and Processes, 1st Edition, Ch. 13: Plastics properties for packaging materials*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9780857095701.2.287>
- Furukawa, T., Sato, H., Murakami, R., Zhang, J., Duan, Y. X., Noda, I., Ochiai, S., & Ozaki, Y. (2005). Structure, dispersibility and crystallinity of poly (hydroxybutyrate)/ poly(L-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry. *Macromolecules*, 38(15), 6445–6454. <https://doi.org/10.1021/ma0504668>
- Garcia, M. A., Pinotti, A., & Zaritzky, N. E. (2006). Physicochemical, water vapor barrier and mechanical properties of corn starch and chitosan composite films. *Starch/Staerke*, 58(9), 453–463. <https://doi.org/10.1002/star.200500484>
- Gennadios, A., Brandenburg, A. H., Park, J. W., Weller, C. L., & Testin, R. F. (1994). Water vapor permeability of wheat gluten and soy protein isolate films. *Industrial Crops and Products*, 2(3), 189–195. [https://doi.org/10.1016/0926-6690\(94\)90035-3](https://doi.org/10.1016/0926-6690(94)90035-3)
- Ghasemlou, M., Aliheidari, N., Fahmi, R., Shojaee-Aliabadi, S., Keshavarz, B., Cran, M. J., & Khaksar, R. (2013). Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 1117–1126. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.026>
- Haque, M. U., Stocchi, A., Alvarez, V., & Pracella, M. (2014). Fracture behaviour of biodegradable polymer/polyolefin-natural fibers ternary composites systems. *Fibers and Polymers*, 15(12), 2625–2632. <https://doi.org/10.1007/s12221-014-2625-2>
- Hedenqvist, M., & Gedde, U. W. (1996). Diffusion of small-molecule penetrants in semicrystalline polymers. *Prog Polym Sci*, 21, 299.
- Iannace, S., Ambrosio, L., Huang, S. J., & Nicolais, L. (1994). Poly(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)/Poly-L-lactide blends: Thermal and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 54(10), 1525–1535. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070541017>
- Krochta, J. M. (1992). *Control of mass transfer in food with edible-coatings and films* (C. Press (ed.)).

- Liu, H., & Zhang, J. (2011). Research progress in toughening modification of poly(lactic acid). *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 49(15), 1051–1083. <https://doi.org/10.1002/polb.22283>
- Ma, P. (2011). Tailoring the properties of bio-based and biocompostable polymer blends. *Eindhoven, the Netherlands: Ipskamp Drukkers Printer*. <https://doi.org/10.6100/IR712662>
- Ma, P., Spoelstra, a. B., Schmit, P., & Lemstra, P. J. (2013). Toughening of poly (lactic acid) by poly ( $\beta$ -hydroxybutyrate-co- $\beta$ -hydroxyvalerate) with high  $\beta$ -hydroxyvalerate content. *European Polymer Journal*, 49(6), 1523–1531. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.01.016>
- Marsh, K., & Bugusu, B. (2007). Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary. *Journal of Food Science*, 72(3). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x>
- Martinez, A. B., Gamez-Perez, J., Sanchez-Soto, M., Velasco, J. I., Santana, O. O., & Ll Maspoeh, M. (2009). The Essential Work of Fracture (EWF) method - Analyzing the Post-Yielding Fracture Mechanics of polymers. *Engineering Failure Analysis*, 16(8), 2604–2617. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2009.04.027>
- Michaels, A. S., & Bixler, H. J. (1961). Solubility of gases in polyethylene. *J. Polym. Sci.*, 50, 393.
- Moore, D. R., Pavan, A., & Williams, J. G. (2001). Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites. *European Structural Integrity Society (ESIS)*, 28.
- Nanda, M. R., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2011). The effects of process engineering on the performance of PLA and PHBV blends. *Macromolecular Materials and Engineering*, 296(8), 719–728. <https://doi.org/10.1002/mame.201000417>
- Ohkoshi, I., Abe, H., & Doi, Y. (2000). Miscibility and solid-state structures for blends of poly[(S)-lactide] with atactic poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate]. *Polymer*, 41(15), 5985–5992. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00781-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00781-8)
- Penning, J. P., & Manley, R. S. J. (1996). Miscible blends of two crystalline polymers. 1. Phase behavior and miscibility in blends of poly(vinylidene fluoride) and poly(1,4-butylene adipate). *Macromolecules*, 29(1), 77–83. <https://doi.org/10.1021/ma950651t>
- Phuphuak, Y., Miao, Y., Zinck, P., & Chirachanchai, S. (2013). Balancing crystalline and amorphous domains in PLA through star-structured polylactides with dual plasticizer/nucleating agent functionality. *Polymer*, 54(26), 7058–7070. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.10.006>
- Shi, C., Zhang, S., Li, M., Sun, W., Fan, G., Jin, Y., Yang, J., & Dong, T. (2013). Barrier and mechanical properties of biodegradable poly( $\epsilon$ - caprolactone)/cellophane multilayer film. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(3), 1805–1811. <https://doi.org/10.1002/app.39354>
- Tanada-Palmu, P. S., & Grosso, C. R. F. (2003). Development and characterization of edible films based on gluten from semi-hard and soft Brazilian wheat flours (development of films based on gluten from wheat flours). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 23(2), 264–269. <https://doi.org/10.1590/s0101-20612003000200027>

- Tanaka, M., Ishizaki, S., Suzuki, T., & Takai, R. (2001). Water vapor permeability of edible films prepared from fish water soluble proteins as affected by lipid type. *Journal of the Tokyo University of Fisheries*, 87, 31–37. <http://id.nii.ac.jp/1342/00000089/>
- Tihminlioglu, F., Atik, I. D., & Özen, B. (2010). Water vapor and oxygen-barrier performance of corn-zein coated polypropylene films. *Journal of Food Engineering*, 96(3), 342–347. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.08.018>
- Touchaleaume, F., Martin-Closas, L., Angellier-Coussy, H., Chevillard, A., Cesar, G., Gontard, N., & Gastaldi, E. (2016). Performance and environmental impact of biodegradable polymers as agricultural mulching films. *Chemosphere*, 144, 433–439. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.006>
- Tuba, F., Oláh, L., & Nagy, P. (2011). Characterization of reactively compatibilized poly(d,l-lactide)/poly(ε-caprolactone) biodegradable blends by essential work of fracture method. *Engineering Fracture Mechanics*, 78(17), 3123–3133. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2011.09.010>
- Wang, Y., Qin, Y., Zhang, Y., Yuan, M., Li, H., & Yuan, M. (2014). Effects of N-octyl lactate as plasticizer on the thermal and functional properties of extruded PLA-based films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 67, 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.02.048>
- Yahiaoui, F., Benhacine, F., Ferfera-Harrar, H., Habi, A., Hadj-Hamou, A. S., & Grohens, Y. (2014). Development of antimicrobial PCL/nanoclay nanocomposite films with enhanced mechanical and water vapor barrier properties for packaging applications. *Polymer Bulletin*, 72(2), 235–254. <https://doi.org/10.1007/s00289-014-1269-0>
- Yilmaz, S., Kodal, M., Yilmaz, T., & Ozkoc, G. (2014). Fracture toughness analysis of O-POSS/PLA composites assessed by essential work of fracture method. *Composites Part B: Engineering*, 56, 527–535. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.081>
- Zembouai, I., Kaci, M., Bruzaud, S., Benhamida, A., Corre, Y. M., & Grohens, Y. (2013). A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing. *Polymer Testing*, 32(5), 842–851. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.04.004>
- Zhang, K., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2012). Fully biodegradable and biorenewable ternary blends from polylactide, poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) with balanced properties. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4(6), 3091–3101. <https://doi.org/10.1021/am3004522>
- Zhang, M. (2011). Development of Polyhydroxybutyrate Based Blends for Compostable Packaging. *Doctoral Dissertation* © Min Zhang.
- Zhang, M., & Thomas, N. L. (2011). Blending Polylactic Acid with Polyhydroxybutyrate: The Effect on Thermal, Mechanical, and Biodegradation Properties. *Advances in Polymer Technology*, 30(2), 67–79. <https://doi.org/10.1002/adv.20235>
- Zhang, X., Do, M. D., Dean, K., Hoobin, P., & Burgar, I. M. (2007). Wheat-gluten-based natural polymer nanoparticle composites. *Biomacromolecules*, 8(2), 345–353. <https://doi.org/10.1021/bm060929x>

# *Capítulo 5*

Películas nanocompuestas a base de mezclas  
PLA/PHB plastificadas y nanoquitina



## **CAPÍTULO 5. Películas nanocompuestas a base de mezclas PLA/PHB plastificadas y nanoquitina**

*Se concluyó en el capítulo anterior que las formulaciones de PLA/PHB (70/30)-15TB y (60/40)-15TB proporcionaron adecuadas propiedades dúctiles para la fabricación de películas. Sin embargo, la incorporación del plastificante provocó una disminución general de las propiedades de barrera de las mezclas. Para contrarrestar estos efectos negativos se propone la incorporación de nanopartículas de quitina (NPQ), sintetizadas a partir de quitina purificada, a las formulaciones ya mencionadas.*

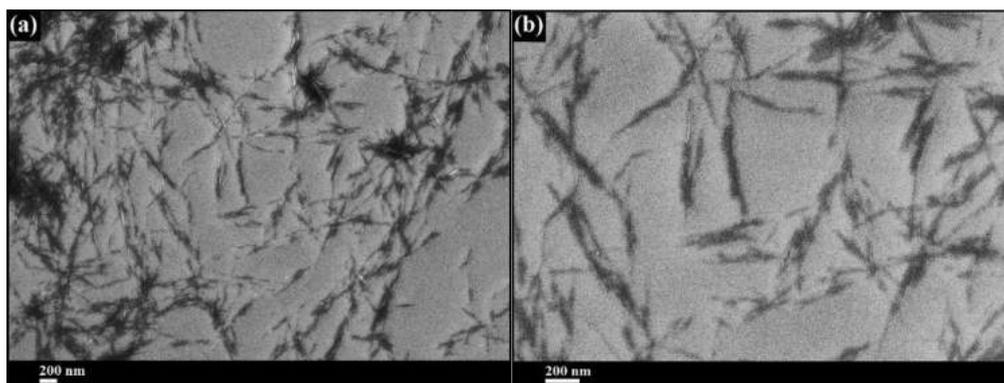
*En el presente Capítulo se caracterizaron las NPQ sintetizadas en términos de su morfología, estructura química y cristalina, y estabilidad térmica. Consecutivamente, se evaluó el efecto de la adición de las mismas en las propiedades de las películas procesadas a base de mezcla PLA/PHB mediante una caracterización completa de los materiales.*

## 5.1 Caracterización de las nanopartículas de quitina (NPQ)

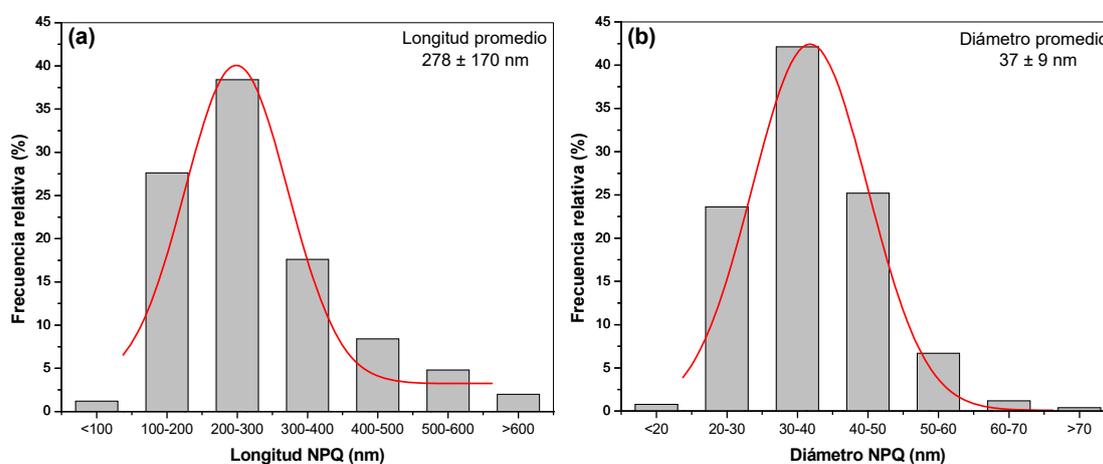
La quitina, al igual que la celulosa, es un material soporte en organismos vivos que se encuentra en el exoesqueleto de artrópodos y cutículas de insectos. Se han reportado distintas técnicas para preparar partículas de quitina de tamaño nanométrico con diferentes morfologías (Salaberria et al., 2015). En el presente trabajo se han sintetizado nanopartículas de quitina (NPQ) mediante un proceso de hidrólisis ácida en base al procedimiento descrito por Gopalan Nair (2003), tal como se detalló en el Capítulo 2.

### 5.1.1 Caracterización estructural y morfológica

La morfología de las nanopartículas de quitina se investigó por medio del análisis de imágenes de FESEM; procedimiento descrito en la Sección 2.3.1 del Capítulo 2. La Figura 5.1 muestra las imágenes a escala nanométrica de las NPQ diluidas en agua bidestilada. Se encontró que la suspensión de nanoquitina estaba compuesta por partículas individuales y por partículas formando aglomerados. Se determinó la distribución de tamaños de las NPQ en base a la medición de 250 partículas individuales. Las mismas presentaron forma de varillas largas y delgadas con una relación de aspecto promedio de 7.5 y una longitud y diámetro de la sección transversal promedio de  $278 \pm 170$  y  $37 \pm 9$  nm, respectivamente. La frecuencia relativa y la distribución Gaussiana de los tamaños de NPQ se muestran en la Figura 5.2. Las medidas aquí halladas concuerdan con las dimensiones de nanopartículas de quitina informadas por otros autores (Goodrich & Winter, 2007; Gopalan Nair & Dufresne, 2003; Phongying et al., 2007; Rubentheren et al., 2015).



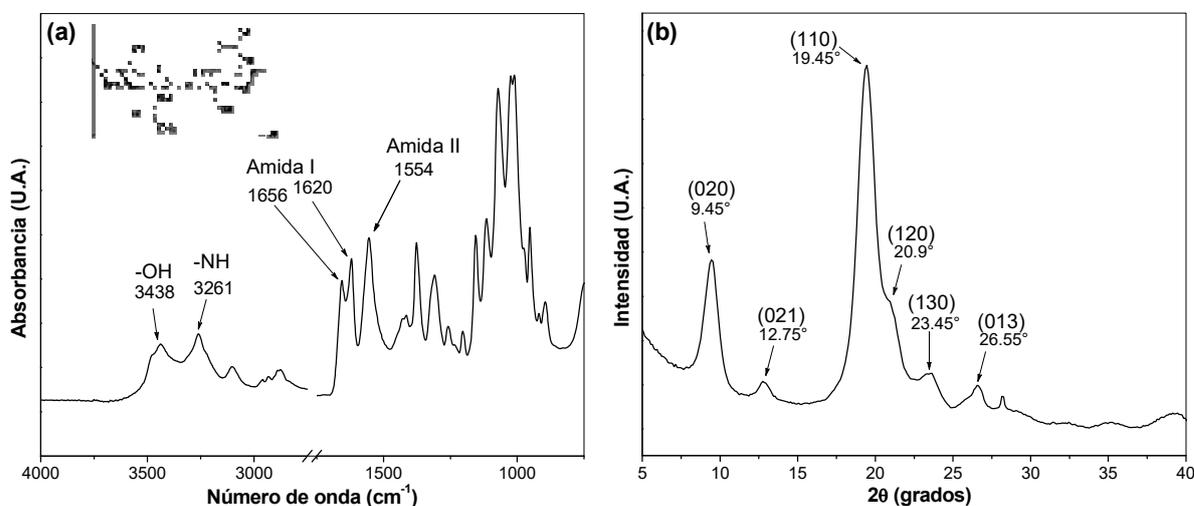
**Figura 5.1** Imágenes FESEM de nanopartículas de quitina a escala nanométrica para magnificaciones (a) x50k, (b) x100k.



**Figura 5.2** Distribución de (a) longitud y (b) diámetro de las NPQ preparadas mediante hidrólisis ácida, medido a partir de imágenes FESEM.

Para analizar la estructura química de las NPQ se realizaron espectros de ATR-FTIR. La Figura 5.3-a indica que el material es  $\alpha$ -quitina pura, con picos de absorbancia a 1656 y 1620  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la región amida I y un pico de absorbancia a 1554  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la región amida II (Goodrich & Winter, 2007). La banda amida I se debe a las vibraciones de estiramiento C=O de los enlaces peptídicos; la banda amida II se debe a las vibraciones de estiramiento C–N en combinación con la flexión N–H. Los picos de absorbancia a 3438 y 3261  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen al estiramiento del hidroxilo –OH y al estiramiento del enlace N–H, respectivamente (Ikejima et al., 1999). Todas las bandas

mencionadas se indican en la Figura 5.3-a, en la que también se incluyó la estructura química de la quitina para una mejor comprensión.

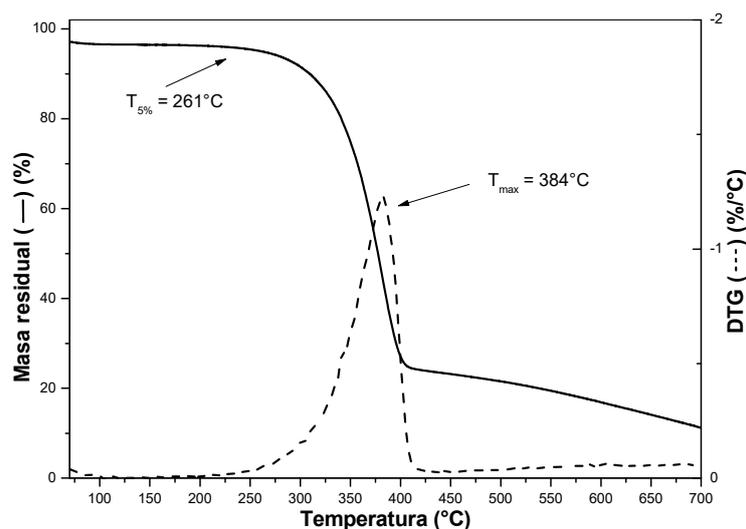


**Figura 5.3** Espectros (a) FTIR y (b) DRX de las NPQ.

Por medio de la técnica de DRX se estudió la estructura cristalina de las NPQ. La Figura 5.3-b muestra las bandas de difracción típicas de la  $\alpha$ -quitina pura. Los seis picos de difracción cristalina más intensos se observaron para  $2\theta$  entre 5 y  $30^\circ$  y se identificaron como las reflexiones para los planos cristalinos (020), (021), (110), (130), (120) y (013) según la estructura de la  $\alpha$ -quitina (Goodrich & Winter, 2007; Kadokawa et al., 2011).

### 5.1.2 Caracterización térmica

Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico de las NPQ en atmósfera de nitrógeno para evaluar su estabilidad térmica y su perfil de degradación. La Figura 5.4 muestra la curva del porcentaje de pérdida de masa vs temperatura y su correspondiente derivada (DTG). La degradación térmica de las NPQ ocurre en una única etapa. Presenta su inicio de degradación ( $T_{5\%}$ ) alrededor de los  $261^\circ\text{C}$  y su máxima velocidad de degradación ( $T_{\text{max}}$ ) a una temperatura de  $384^\circ\text{C}$ . A los  $700^\circ\text{C}$  se registró un residuo final del 11%.



**Figura 5.4** Curvas TG y DTG de las NPQ.

## 5.2 Caracterización de las películas de nanocompuestos

Como ya fue expuesto previamente, en el desarrollo de nuevos materiales basados en mezclas PLA/PHB plastificadas para su aplicación en envasado como películas flexibles resulta necesario alcanzar un adecuado compromiso entre la mejora en las propiedades dúctiles, proporcionado por la adición de un plastificante compatible con ambos polímeros, y las propiedades de barrera y estabilidad térmica. Es por ello que en el presente Capítulo se propuso como estrategia la incorporación de nanopartículas de quitina a la matriz plastificada para intentar alcanzar dicho objetivo, es decir el balance de propiedades deseado.

Entre las importantes ventajas que presenta la nanoquitina se pueden enumerar su no toxicidad, baja densidad, biodegradabilidad, fácil modificación superficial y especialmente su actividad antimicrobiana y antifúngica. Estas características hacen que las NPQ sean una buena opción para su utilización en el campo del envasado de alimentos (Zeng et al., 2012). Sin embargo, es importante tener en cuenta que para alcanzar este compromiso en la propiedades finales del material resulta preciso optimizar no sólo la composición en cada sistema sino también las condiciones de procesado.

Se obtuvieron películas de nanocompuestos de PLA/PHB con NPQ y plastificante, siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 2.2.3 del Capítulo 2 del presente trabajo de Tesis. Se utilizaron las relaciones máxicas PLA/PHB de (70/30) y (60/40) y un porcentaje del 15% en peso de plastificante TB. Se trabajó con un porcentaje del 2% en peso de NPQ para estudiar el efecto que tienen las mismas en las propiedades finales de los nanocompuestos. Se eligió esta cantidad de nanocarga tras haber analizado los resultados obtenidos por otros autores del grupo de trabajo, quienes incorporaron nanocristales de celulosa (CNC) como nanorefuerzos en matrices de PHB en tres porcentajes distintos (2, 4 y 6%) (Seoane et al., 2016). Teniendo en cuenta que no se obtuvieron diferencias considerables en las propiedades finales de los materiales variando el contenido de CNC, en el presente trabajo se seleccionó el mínimo contenido de nanocarga para su análisis. Además, Herrera et al. (2016) estudiaron la preparación y caracterización de películas nanocompuestas de PLA/nanoquitina y demostraron que incluso la incorporación de cantidades pequeñas de un 1% en peso de nanopartículas es suficiente para disminuir considerablemente la actividad antifúngica de las películas.

Las muestras estudiadas en el presente Capítulo se indican en la Tabla 5.1. Tras su procesado todas las películas fueron caracterizadas mediante técnicas de análisis morfológico (SEM), estructural (FTIR y DRX), térmico (DSC y TGA), mecánico (ensayos de tracción) y de barrera (WVP).

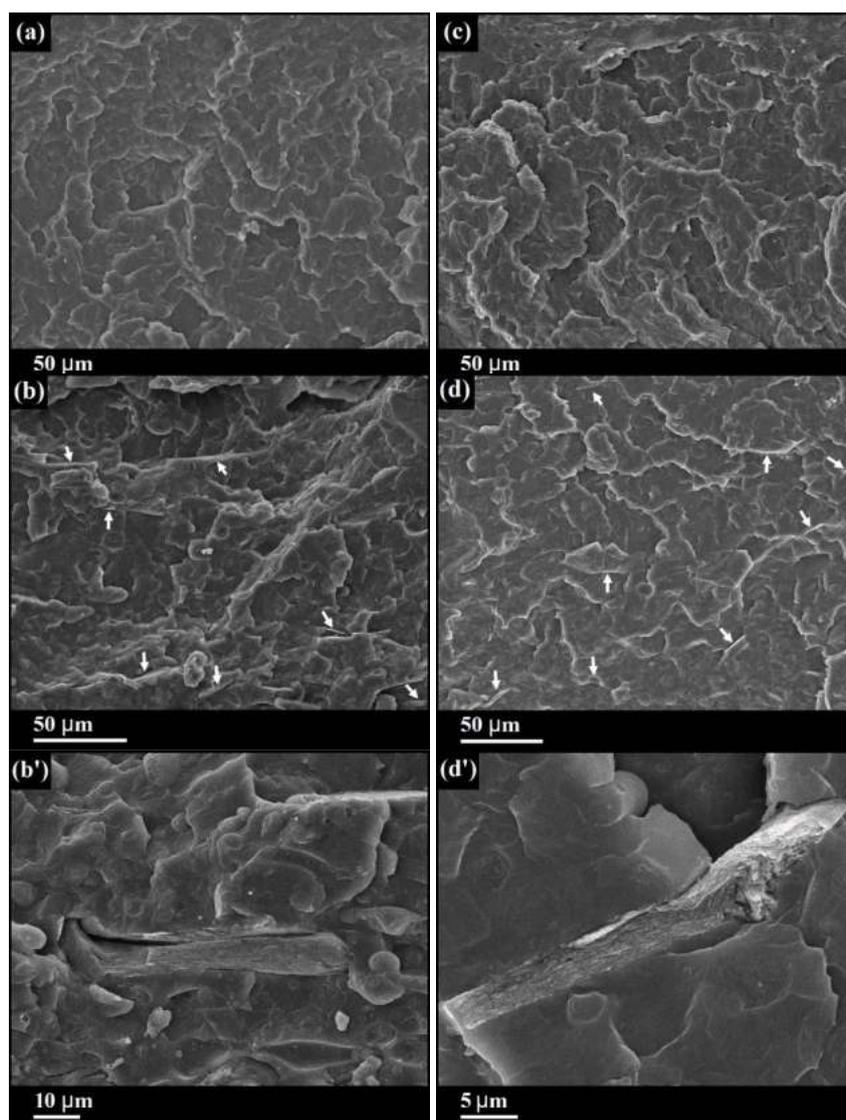
**Tabla 5.1** Nombre y composición de los materiales estudiados en el Capítulo 5.

Material	Nombre	Composición (% p/p)			
		PLA	PHB	TB	NPQ
PLA/PHB(70/30)-15TB	(70/30)-15TB	59.5	25.5	15	
PLA/PHB(70/30)-15TB-2NPQ	(70/30)-15TB-2NPQ	58.1	24.9	15	2
PLA/PHB(60/40)-15TB	(60/40)-15TB	51.0	34.0	15	
PLA/PHB(60/40)-15TB-2NPQ	(60/40)-15TB-2NPQ	49.8	33.2	15	2

### 5.2.1 Caracterización estructural y morfológica

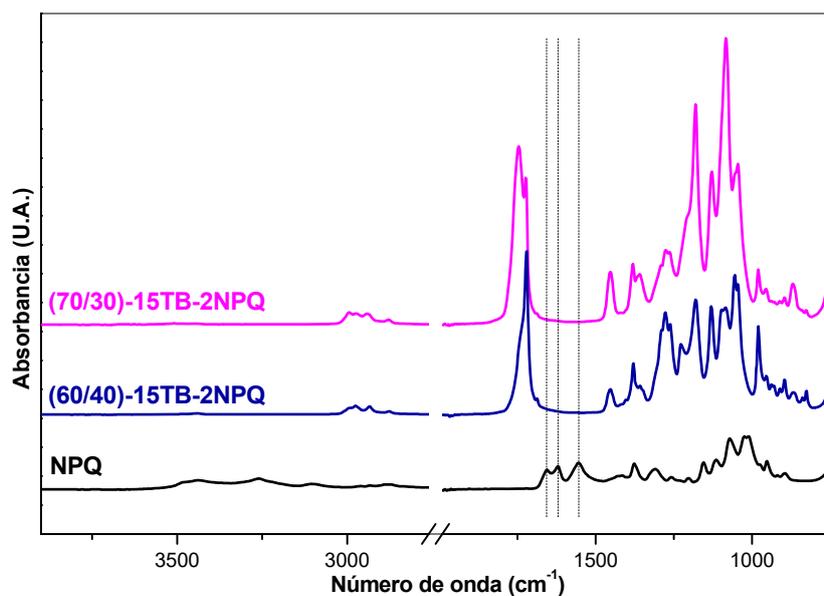
La morfología de las superficies transversales de las películas fracturadas de manera frágil por inmersión de las mismas en nitrógeno líquido, fueron observadas por SEM y se muestran en la Figura 5.5.

Se observó una morfología de superficie rugosa y muy similar entre los materiales (70/30)-15TB y (60/40)-15TB (Figura 5.5-a, c). Las imágenes de los nanocompuestos (Figura 5.5-b, d) resultan prácticamente idénticas a aquellas sin NPQ; sin embargo, se detectaron aglomerados de nanopartículas del orden de varios micrones dispersas en la matriz, señalados en las Figuras 5.5-b y 5.5-d mediante flechas blancas. En las Figuras magnificadas 5.5-b' y 5.5-d' se distinguen claramente los agregados micrométricos de nanopartículas dispuestas en capas. Esto podría deberse a la diferencia de hidrofobicidad entre la matriz polimérica y la nanocarga; la primera es fuertemente hidrófoba mientras que la segunda se caracteriza por ser hidrófila. En general, los materiales de tamaño nanométrico tienen una fuerte tendencia a agregarse; además, la quitina forma fuertes enlaces de hidrógeno cuando se seca y es muy difícil de re-dispersar (Herrera et al., 2016). Esto ocasionaría la segregación de las NPQ en aglomerados, dificultando de esta manera una correcta dispersión de las nanopartículas individuales. En este caso, para lograr un material con nanopartículas dispersas en forma homogénea se podría realizar la modificación superficial de las mismas para disminuir su energía superficial. La hidrofobicidad de las distintas películas será evaluada posteriormente en el Capítulo 6 mediante ensayos de ángulo de contacto de gota estática.



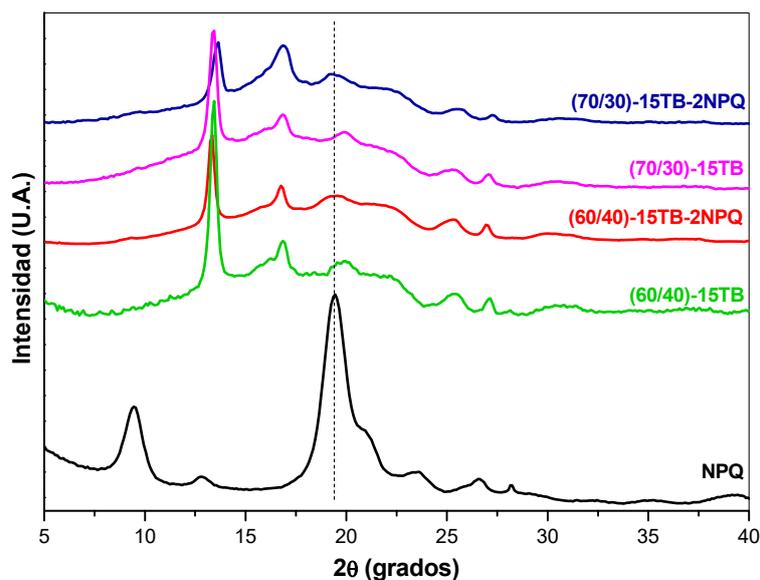
**Figura 5.5** Micrografías SEM de las superficies transversales de: **(a)** (70/30)-15TB, **(b y b')** (70/30)-15TB-2NPQ, **(c)** (60/40)-15TB, **(d y d')** (60/40)-15TB-2NPQ.

Se obtuvieron espectros FTIR de las películas de PLA/PHB-TB-NPQ, para investigar el efecto de la presencia de las nanopartículas en la estructura de los nanocompuestos (Figura 5.6). Los espectros no fueron significativamente modificados por el agregado de NPQ, no detectándose las bandas de absorción correspondientes a los grupos amida debido probablemente a la pequeña proporción de nanopartículas adicionada.



**Figura 5.6** Espectros FTIR de las NPQ y de las películas (70/30)-15TB-2NPQ y (60/40)-15TB-2NPQ.

Con el fin de determinar el efecto de la nanocarga en la estructura cristalina de las películas, se analizaron los respectivos espectros de DRX, los cuales se muestran en la Figura 5.7. La estructura cristalina de las mezclas no fue modificada por la presencia de las NPQ. Se observó un pequeño ensanchamiento del pico de difracción a  $19.9^\circ$  característico del plano cristalino (021) del PHB (Capítulo 3) hacia  $2\theta$  menores en los espectros de los nanocompuestos, debido a la presencia de la banda de difracción a  $19.45^\circ$  correspondiente a las NPQ. Este fenómeno se observó para las dos mezclas poliméricas (70/30)-15TB-2NPQ y (60/40)-15TB-2NPQ, indicando la presencia de las nanopartículas en ambos nanocompuestos.



**Figura 5.7** Espectros DRX para las NPQ y las películas de (70/30)-15TB, (70/30)-15TB-2NPQ, (60/40)-15TB y (60/40)-15TB-2NPQ.

### 5.2.2 Caracterización térmica

Por medio de DSC se analizó el comportamiento térmico y la cristalinidad de cada fase polimérica en las muestras. En la Figura 5.8 se muestran las curvas del primer y segundo calentamiento en DSC de las películas de PLA/PHB-15TB con y sin NPQ, mientras que las propiedades térmicas se reportan en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.2** Propiedades térmicas obtenidas mediante DSC para las películas (70/30)-15TB, (70/30)-15TB-2NPQ, (60/40)-15TB y (60/40)-15TB-2NPQ.

Material	T <sub>g</sub> (°C)		T <sub>c</sub> (°C)		ΔH <sub>c</sub> (J/g)		T <sub>m</sub> (°C)		ΔH <sub>m</sub> (J/g)		X <sub>c</sub> (%)	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
(70/30)-15TB	(a) -24	20	(a) 24	68	10		166	146	20	19	54.6	16.3
(70/30)-15TB-2NPQ	(a) -23	20	(a) 26	68	9		167	147	21	21	57.0	20.7
(60/40)-15TB	(a) -19	24	(a) 30	74	9		169	149	29	17	57.4	16.8
(60/40)-15TB-2NPQ	(a) -19	23	(a) 26	75	9		168	147	28	17	57.7	18.2

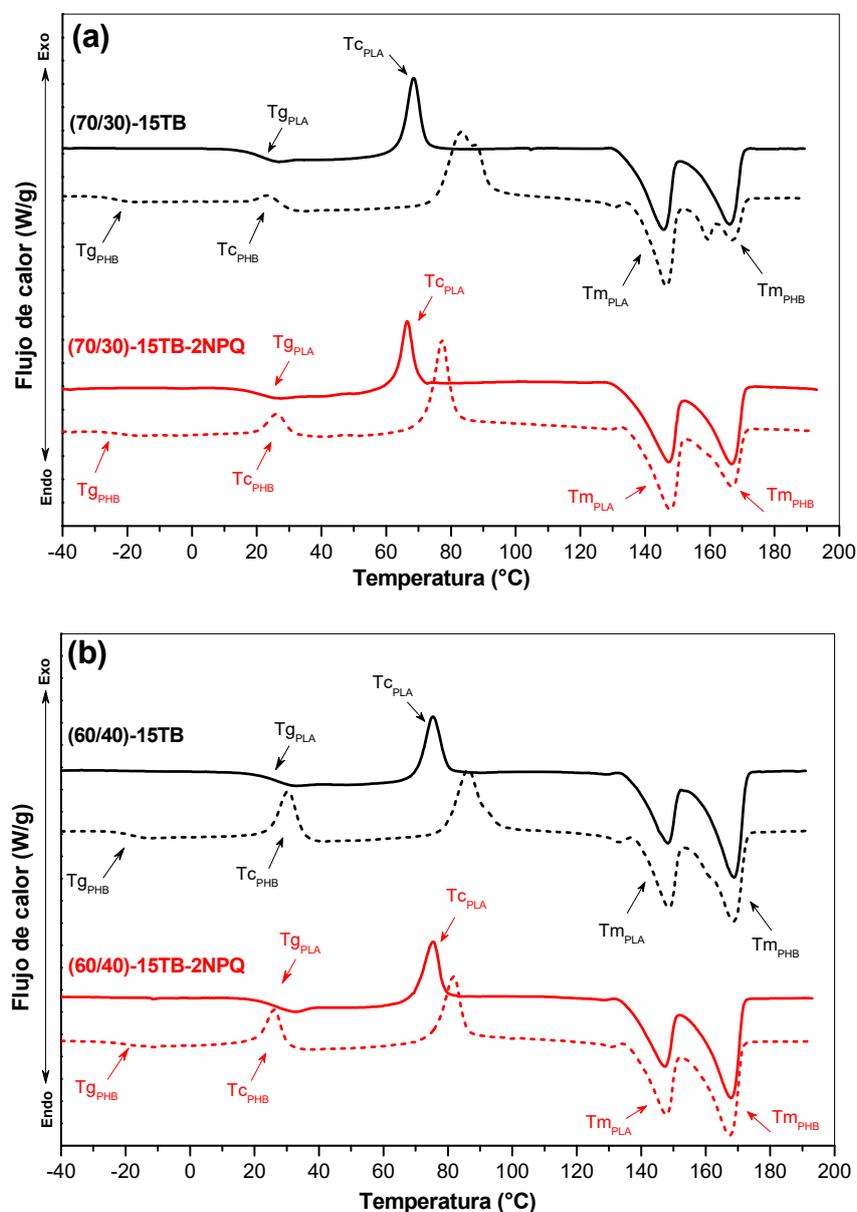
II: corresponde a valores para la fase de PHB

II: corresponde a valores para la fase de PLA

(a) Valores obtenidos del 2do calentamiento

La incorporación de nanopartículas de quitina a las películas de PLA/PHB-15TB no generó cambios significativos en el comportamiento térmico de los materiales frente

a ensayos de DSC; las temperaturas características de las distintas transiciones térmicas permanecieron prácticamente invariantes frente a la presencia de las NPQ.



**Figura 5.8** Curvas DSC durante el primer (línea continua) y segundo (línea punteada) calentamiento para las películas de **(a)** (70/30)-15TB y (70/30)-15TB-2NPQ, **(b)** (60/40)-15TB y (60/40)-15TB-2NPQ.

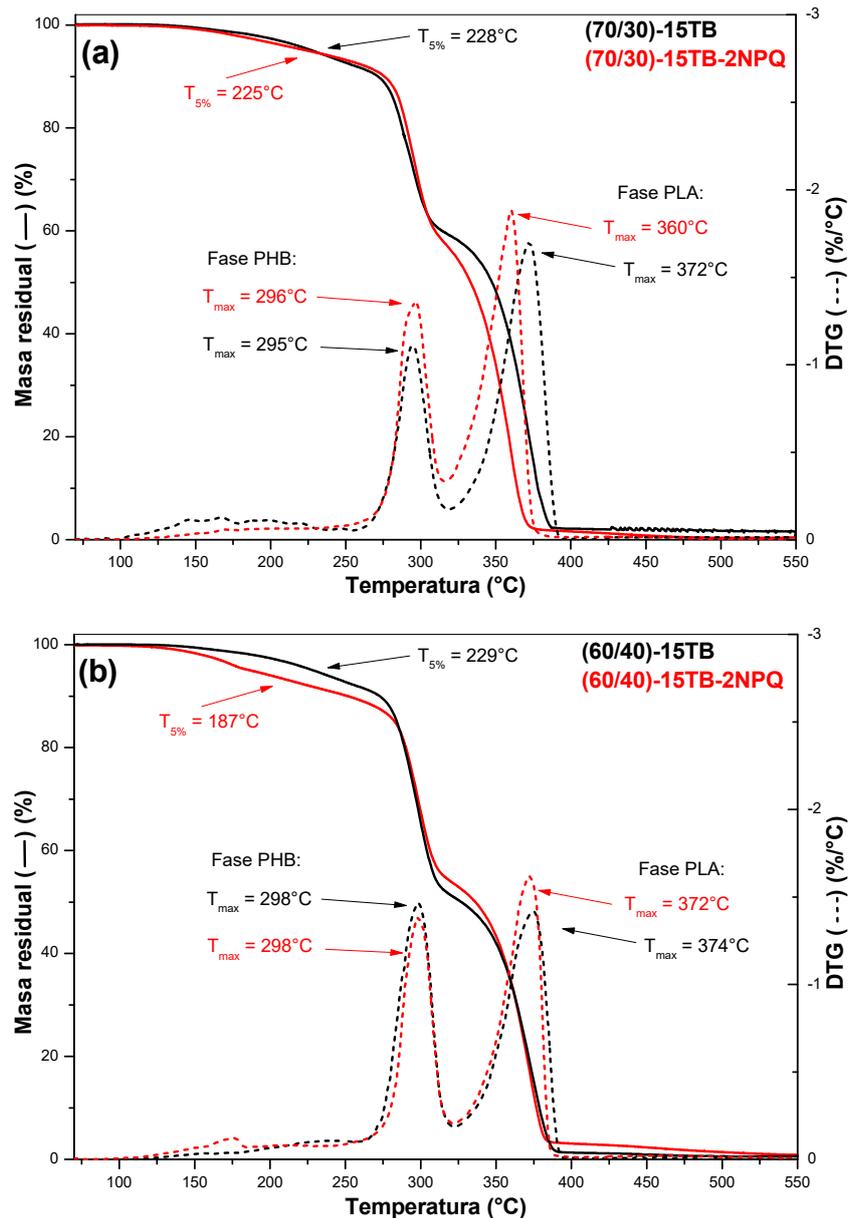
El grado de cristalinidad de cada fase polimérica de las películas de nanocompuestos fue ligeramente mayor en comparación con las formulaciones sin NPQ (Tabla 5.2), lo que indicaría un aumento de la nucleación debido a la presencia de las nanopartículas de quitina. Esto concuerda con resultados hallados por Herrera et al.

(2016), al reportar un leve aumento de la cristalinidad del PLA luego de la incorporación de nanopartículas de quitina.

Se estudió la degradación térmica de los nanocompuestos mediante ensayos termogravimétricos dinámicos a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. En la Figura 5.9 se muestran las curvas de porcentaje de masa residual en función de la temperatura y su respectiva derivada para las muestras de PLA/PHB-TB y PLA/PHB-TB-NPQ.

Las películas de los nanocompuestos presentaron un comportamiento de degradación térmica similar al de las formulaciones correspondientes sin NPQ. La primera etapa de descomposición pertenece al plastificante TB, la segunda etapa corresponde al PHB y la última etapa de descomposición se le asigna al PLA. No se observaron etapas adicionales correspondientes a la descomposición de las NPQ.

La diferencia en las temperaturas de inicio de descomposición ( $T_{5\%}$ ) entre ambos pares de materiales correspondientes a la pérdida del TB no fueron significativos. Las temperaturas correspondientes a la máxima velocidad de degradación ( $T_{\max}$ ) atribuidas a la fase de PHB resultaron invariables para ambos pares de formulaciones, mientras que las atribuidas a la fase de PLA disminuyeron ligeramente con la presencia de NPQ. Sin embargo, en líneas generales se podría decir que la adición de NPQ a las mezclas no afectó su comportamiento frente a la degradación térmica.



**Figura 5.9** Curvas TGA y DTG para las películas de (a) (70/30)-15TB y (70/30)-15TB-2NPQ, (b) (60/40)-15TB y (60/40)-15TB-2NPQ.

### 5.2.3 Caracterización mecánica: ensayos de tracción uniaxial

Los resultados de los ensayos mecánicos en tracción uniaxial de las películas de PLA/PHB-TB y sus nanocompuestos se muestran en la Tabla 5.3. Se observó un marcado cambio en el comportamiento de los materiales de dúctiles a semi-frágiles luego de la incorporación de las NPQ: los módulos de Young ( $E$ ) aumentaron alcanzando valores de módulo equivalentes a los de PLA y PHB puros y las elongaciones a rotura disminuyeron

notoriamente, independientemente de la relación entre PLA/PHB en las formulaciones. Esto puede deberse a la mala dispersión de las NPQ en la matriz, producto de la elevada relación de aspecto y tendencia a la aglomeración, como fue observado en las micrografías de SEM (Figura 5.5), lo que induce a la formación de puntos concentradores de tensiones que provocan la falla del material a valores reducidos de deformación (Fortunati et al., 2012).

**Tabla 5.3** Propiedades mecánicas en tracción y de barrera al vapor de agua para las películas PLA/PHB-15TB y PLA/PHB-15TB-2NPQ.

Material	Prop. Mecánicas			Prop. de Barrera
	E (GPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	WVP (g/s m Pa) x10 <sup>11</sup>
PLA	2.7±0.3	55±4	005±02	2.2±0.1
PHB	2.2±0.2	34±2	004±02	0.6±0.1
(70/30)-15TB	0.4±0.1	16±2	191±35	2.7±0.2
(70/30)-15TB-2NPQ	2.7±0.2	13±1	003±00	3.0±0.1
(60/40)-15TB	1.0±0.1	12±1	067±15	2.2±0.2
(60/40)-15TB-2NPQ	2.4±0.3	14±1	004±01	2.9±0.1

#### 5.2.4 Propiedades de barrera: permeabilidad al vapor de agua

Se realizaron ensayos de permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas para determinar la influencia del agregado de las nanopartículas en dicha propiedad. Los valores de WVP para las películas PLA/PHB-15TB y PLA/PHB-15TB-2NPQ se muestran en la Tabla 5.3.

Los resultados hallados indican que la adición de NPQ no influyó significativamente en las propiedades de barrera frente al vapor de agua de las películas de PLA/PHB plastificadas. Mismos resultados fueron reportados por los investigadores Herrera et al. (2016), quienes estudiaron las propiedades de barrera frente al vapor de agua y al oxígeno de películas plastificadas de nanocompuestos PLA/nanoquitina. En general, se esperaría que la permeabilidad de las películas disminuya mediante el

agregado de las nanopartículas ya que actuarían generando un camino tortuoso para la movilidad de las moléculas de vapor de agua. Sin embargo, en este caso no se observa dicho efecto seguramente debido a la pobre dispersión lograda de las NPQ en la matriz polimérica.

### **5.3 Conclusiones parciales**

Fue posible sintetizar nanopartículas de quitina por medio de hidrólisis ácida a partir de quitina purificada comercial, con un tamaño de partícula uniforme.

Se lograron obtener películas macroscópicamente homogéneas de PLA/PHB-TB reforzadas con un 2% en peso de NPQ, mediante un procesamiento de mezclado en fundido y posterior prensado. Las micrografías SEM de las superficies fracturadas de los nanocompuestos mostraron aglomeraciones de tamaño micrométrico de nanopartículas formando una estructura porosa con forma de escamas. Posiblemente, la diferencia de hidrofobicidad entre la matriz polimérica y la nanocarga dificultó la correcta dispersión de las NPQ.

Las propiedades térmicas y de barrera de los materiales PLA/PHB-15TB no fueron influenciadas significativamente por la adición de las NPQ. La cristalinidad de cada fase polimérica de los nanocompuestos fue ligeramente mayor en comparación con las formulaciones sin NPQ, lo que indicaría un aumento de la nucleación debido a la presencia de nanopartículas de quitina. El comportamiento mecánico en tracción de los nanocompuestos resultó ser semi-frágil, debido a la pobre dispersión de las nanopartículas en la matriz.

A la hora de preparar un nanocompuesto es importante que la compatibilidad entre el polímero y la carga sea elevada para conseguir una dispersión homogénea y una mejora en las propiedades finales del material. Los polímeros utilizados en el presente trabajo de

Tesis, PLA y PHB, son poliésteres de naturaleza hidrófoba, de manera que la compatibilidad con la quitina natural, de carácter hidrófilo en su superficie, es baja. Se considera que una posible modificación superficial de las nanopartículas sería una estrategia viable para disminuir su energía superficial y así alcanzar una dispersión uniforme en la matriz.

## 5.4 Referencias

- Fortunati, E., Armentano, I., Zhou, Q., Puglia, D., Terenzi, A., Berglund, L. A., & Kenny, J. M. (2012). Microstructure and nonisothermal cold crystallization of PLA composites based on silver nanoparticles and nanocrystalline cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, *97*(10), 2027–2036. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.027>
- Goodrich, J. D., & Winter, W. T. (2007).  $\alpha$ -Chitin Nanocrystals Prepared from Shrimp Shells and Their Specific Surface Area Measurement. *Biomacromolecules*, *8*(1), 252–257. <https://doi.org/10.1021/bm0603589>
- Gopalan Nair, K., & Dufresne, A. (2003). Crab Shell Chitin Whisker Reinforced Natural Rubber Nanocomposites. 1. Processing and Swelling Behavior. *Biomacromolecules*, *4*(3), 657–665. <https://doi.org/10.1021/bm020127b>
- Herrera, N., Roch, H., Salaberria, A. M., Pino-Orellana, M. A., Labidi, J., Fernandes, S. C. M., Radic, D., Leiva, A., & Oksman, K. (2016). Functionalized blown films of plasticized polylactic acid/chitin nanocomposite: Preparation and characterization. *Materials and Design*, *92*, 846–852. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.083>
- Herrera, N., Salaberria, A. M., Mathew, A. P., & Oksman, K. (2016). Plasticized polylactic acid nanocomposite films with cellulose and chitin nanocrystals prepared using extrusion and compression molding with two cooling rates: Effects on mechanical, thermal and optical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *83*, 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.05.024>
- Ikejima, T., Yagi, K., & Inoue, Y. (1999). Thermal properties and crystallization behavior of poly(3-hydroxybutyric acid) in blends with chitin and chitosan. *Macromolecular Chemistry and Physics*, *200*(2), 413–421. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19990201\)200:2<413::AID-MACP413>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19990201)200:2<413::AID-MACP413>3.0.CO;2-Q)
- Kadokawa, J., Takegawa, A., Mine, S., & Prasad, K. (2011). Preparation of chitin nanowhiskers using an ionic liquid and their composite materials with poly(vinyl alcohol). *Carbohydrate Polymers*, *84*(4), 1408–1412. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.049>
- Phongying, S., Aiba, S., & Chirachanchai, S. (2007). Direct chitosan nanoscaffold formation via chitin whiskers. *Polymer*, *48*(1), 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.10.049>
- Rubentheren, V., Ward, T. A., Chee, C. Y., & Tang, C. K. (2015). Processing and analysis of chitosan nanocomposites reinforced with chitin whiskers and tannic acid as a crosslinker. *Carbohydrate Polymers*, *115*, 379–387. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.09.007>

- Salaberria, A. M., Fernandes, S. C. M., Diaz, R. H., & Labidi, J. (2015). Processing of  $\alpha$ -chitin nanofibers by dynamic high pressure homogenization: Characterization and antifungal activity against *A. niger*. *Carbohydrate Polymers*, *116*, 286–291. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.047>
- Seoane, I. T., Fortunati, E., Puglia, D., Cyras, V. P., & Manfredi, L. B. (2016). Development and characterization of bionanocomposites based on poly(3-hydroxybutyrate) and cellulose nanocrystals for packaging applications. *Polymer International*, *65*(9), 1046–1053. <https://doi.org/10.1002/pi.5150>
- Zeng, J.-B., He, Y.-S., Li, S.-L., & Wang, Y.-Z. (2012). Chitin Whiskers: An Overview. *Biomacromolecules*, *13*(1), 1–11. <https://doi.org/10.1021/bm201564a>



# *Capítulo 6*

Análisis de la factibilidad del uso de los  
materiales obtenidos para su posible aplicación en  
envases biodegradables



---

## **CAPÍTULO 6. Análisis de la factibilidad del uso de los materiales obtenidos para su posible aplicación en envases biodegradables**

*Las películas poliméricas desarrolladas a base de mezclas de PLA y PHB plastificadas, así como también las películas nanocompuestas con nanopartículas de quitina, fueron caracterizadas para evaluar su aptitud como posibles películas biodegradables para el envasado de alimentos.*

*Se evaluaron distintas propiedades relevantes para sistemas de envasados destinados a estar en contacto con alimentos. En particular, se realizaron ensayos para determinar las propiedades ópticas, propiedades de barrera a gases y al vapor de agua y la migración global. Asimismo, se realizó un experimento para analizar en forma cualitativa la conservación de alimentos frescos en envases fabricados a partir de las películas flexibles.*

*Finalmente, se investigó la desintegración en compostaje de las películas bajo condiciones controladas de temperatura y humedad con el fin de comprobar la completa biodegradación de las mezclas formuladas.*

## 6.1 Requerimientos generales de los envases alimentarios

Los sistemas de envasado destinados a la conservación de alimentos deben satisfacer una serie de requerimientos para que resulten aptos para la aplicación dada. Existen diferentes requisitos a considerar a lo largo de las distintas etapas de la vida útil de un envase, que van desde la conservación del propio producto alimenticio hasta el final de vida del envase luego de ser utilizado por el consumidor. En la Figura 6.1 se muestran algunos de los principales requerimientos generales de las distintas etapas del envase. Luego, según el producto/proceso de envasado deberán tenerse en cuenta además otros requisitos específicos aquí no detallados.

PROCESAMIENTO DEL ENVASE	PRODUCTO ALIMENTICIO	ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE	CONSUMIDOR	FINAL DE VIDA
¿Qué le pide el procesamiento al envase?	¿Qué le pide el producto al envase?	¿Qué le pide el transporte al envase?	¿Qué le pide el consumidor al envase?	¿Qué le pide el final de vida al envase?
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Estabilidad térmica</li> <li>- Capacidad de ser procesado por técnicas industriales convencionales</li> <li>- Resistencia a la tracción</li> <li>- Ductilidad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Resistencia a la luz</li> <li>- Resistencia a la humedad</li> <li>- Resistencia al intercambio de gases</li> <li>- Resistencia a la migración global</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Resistencia a la fractura</li> <li>- Resistencia al impacto</li> <li>- Resistencia a la caída</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Facilidad de apertura</li> <li>- Requerimientos de transparencia y color</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reciclabilidad</li> <li>- Biodegradabilidad</li> <li>- Compostabilidad</li> </ul>

**Figura 6.1** Algunos requerimientos generales del envase en las distintas etapas de vida (modificado de AIMPLAS, 2016).

Algunos de los requisitos mencionados en la Figura 6.1 ya fueron analizados a lo largo del presente trabajo de Tesis, en particular aquellos que involucran las etapas de procesamiento del envase y de almacenamiento y transporte del mismo. En el presente Capítulo se evaluarán gran parte de los factores que constituyen el resto de las etapas señaladas.

El color y la transparencia de un envase alimentario son requisitos importantes que pueden influir en la decisión del consumidor a la hora de elegir un alimento. Además, la transmisión de la luz visible y ultravioleta a través de las películas poliméricas son

parámetros importantes en el diseño de envases destinados a conservar y proteger productos sensibles a la luz. Este es un factor que puede afectar la calidad de determinados alimentos perecederos ya que acelera las reacciones de oxidación (Auras et al., 2004). Por ejemplo, la leche, la cerveza o el aceite son tipos de productos sensibles a la luz (Bradley, 1980). De esta forma, en el presente trabajo se realizaron estudios de colorimetría, opacidad y transmisión de la luz en el rango UV y visible de las películas elaboradas.

Otro factor de gran importancia es la resistencia relacionada a la humedad y a la transmisión de gases que ofrece el material, ya que existe una gran cantidad de alimentos sensibles a la degradación por oxígeno y al crecimiento microbiano favorecido por la humedad. En este trabajo este aspecto ha sido estudiado mediante el análisis de las propiedades de barrera a gases (oxígeno y dióxido de carbono) y al vapor de agua de las películas poliméricas preparadas. Además, se estudió la hidrofobicidad de las superficies mediante mediciones del ángulo de contacto utilizando agua como solvente. Particularmente, la resistencia al agua es importante para materiales destinados al contacto directo con alimentos con alto contenido de humedad, así como también para materiales que se someterán a condiciones de alta humedad durante el almacenamiento y/o transporte (Arrieta et al., 2014b).

En ciertas ocasiones, la interacción entre el envase y el alimento con el cual se encuentra en contacto directo puede producir una pérdida de las propiedades del material y la eventual transferencia de sustancias hacia el alimento que puedan ser perjudiciales para la salud del consumidor. Mediante ensayos de migración global en simulantes alimentarios es posible evaluar cuantitativamente la cantidad total de sustancias que se transfieren del envase al alimento. Los simulantes de alimentos son sustancias que imitan el comportamiento de un grupo de alimentos con características parecidas (por ejemplo, alimentos acuosos o grasos). En el presente trabajo se realizaron ensayos de migración

global de acuerdo a la normativa vigente europea, en las condiciones de preparación y almacenamiento menos favorables.

Una vez que el producto es consumido, los envases eco-amigables deberán cumplir requisitos de final de vida o medioambientales, como la biodegradabilidad y la compostabilidad. Un polímero biodegradable se puede definir como el que es capaz de descomponerse químicamente por la acción de microorganismos, obteniéndose diversos productos en función de la ausencia o presencia de oxígeno en el medio. Además de ser biodegradable, un polímero también puede ser compostable. Para ello, ha de cumplir varios requisitos, referidos a su composición (límites en el contenido de metales pesados y otras sustancias tóxicas), biodegradabilidad (degradación química), capacidad de desintegración (degradación física) y calidad del compost obtenido. En este trabajo de Tesis se estudió a escala laboratorio la desintegración de los materiales plásticos bajo condiciones termófilas de compostaje aeróbico, intensivo y simulado.

Los materiales estudiados en el presente Capítulo se indican en la Tabla 6.1, junto con la descripción de la composición en peso por componente.

**Tabla 6.1** Nombre y composición de los materiales estudiados en el Capítulo 6.

Nombre	Composición (% p/p)			
	PLA	PHB	TB	NPQ
PLA	100.0			
PLA-15TB	85.0		15	
PHB		100.0		
PHB-15TB		85.0	15	
(70/30)-0TB	70.0	30.0		
(70/30)-15TB	59.5	25.5	15	
(70/30)-15TB-2NPQ	58.1	24.9	15	2
(60/40)-0TB	60.0	40.0		
(60/40)-15TB	51.0	34.0	15	
(60/40)-15TB-2NPQ	49.8	33.2	15	2

## 6.2 Parámetros de color y propiedades de barrera a la luz

Las propiedades ópticas son esenciales cuando se considera a un material para ser utilizado en el envasado de alimentos; la aceptación del consumidor está directamente relacionada con sus atributos de color. Los parámetros de color,  $L^*$  (luminosidad),  $a^*$  ( $-a^*$  = verdoso,  $+a^*$  = rojizo) y  $b^*$  ( $-b^*$  = azulado,  $+b^*$  = amarillento), de los diferentes materiales desarrollados se presentan en la Tabla 6.2, junto a los valores de  $\Delta E$  (diferencia de color total) y a los porcentajes de opacidad obtenidos para cada película utilizando un instrumento colorimétrico. La apariencia visual de las películas se puede observar en las fotografías de la Figura 6.2.



**Figura 6.2** Fotografías de las películas estudiadas en el Capítulo 6.

La película de PLA puro presentó el valor más alto de  $L^*$  representativo de su alto brillo y luminosidad, valores de  $a^*$  y  $b^*$  cercanos a cero (valor gris neutro) consistentes con su naturaleza incolora, y el menor porcentaje de opacidad, de alrededor de un 8%, lo que demuestra su alta transparencia (Figura 6.2). El PLA-15TB presentó un

comportamiento muy similar al PLA puro, confirmando que la incorporación del TB como plastificante no afectó las propiedades ópticas del PLA, sino que incluso logró disminuir levemente su opacidad. Ambos materiales presentaron valores de  $\Delta E$  iguales o menores a 2, lo que indica que la diferencia de color total de las películas con el blanco estándar de control del equipo no es perceptible por el ojo humano.

Por otro lado, la película de PHB puro mostró el valor más bajo de luminosidad,  $L^*$ , de toda la serie de materiales, fue el único que presentó un valor positivo del parámetro  $a^*$  ( $+a^*$  = rojizo), el valor más elevado y positivo del parámetro  $b^*$  ( $+b^*$  = amarillento) y la mayor diferencia de color total con respecto al control. El conjunto de estos factores confirma la tendencia de la película a un color rojo amarillento. En la Figura 6.2 puede observarse claramente la tonalidad ámbar de la película de PHB nativo. Además, presentó una opacidad dos veces mayor que la del PLA puro, pues al ser altamente cristalino tiene una estructura densa que dificulta el paso de la luz a través de él. La incorporación de un 15% en peso de TB logró disminuir la tonalidad amarillenta (disminución del parámetro  $b^*$ ), el  $\Delta E$  y la opacidad del material PHB-15TB.

Las dos series de mezclas PLA/PHB aquí estudiadas, es decir con las relaciones másicas (70/30) y (60/40), siguen tendencias similares en sus propiedades ópticas al incorporar TB y NPQ. Las mezclas PLA/PHB-0TB presentaron la mayor luminosidad  $L^*$  y los parámetros  $b^*$  y  $\Delta E$  más pequeños dentro de cada serie. Posiblemente esto se deba al mayor porcentaje de PLA en las composiciones. Sin embargo, resultaron ser las películas más opacas de todos los materiales aquí estudiados. En mezclas de polímeros inmiscibles, el bloqueo del paso de la luz puede originarse a partir de dos posibles fuentes: diferentes índices de refracción entre los dos dominios o la dispersión de la luz debido a huecos interfaciales (Rodríguez-Gonzalez et al., 2003). Con la incorporación del 15% en peso de TB, las películas PLA/PHB-15TB presentaron una ligera disminución en la

opacidad respecto a las mezclas sin plastificar. La posterior incorporación de las NPQ no modificó significativamente la opacidad de las películas, pero sí ocasionó un leve aumento del parámetro  $b^*$  y de  $\Delta E$  indicando un aumento de la tonalidad amarillenta, debido posiblemente a la baja dispersión de las partículas en la matriz y/o a la coloración amarillenta de las mismas. Los parámetros  $a^*$  permanecieron prácticamente invariantes y cercanos a cero en todos los casos.

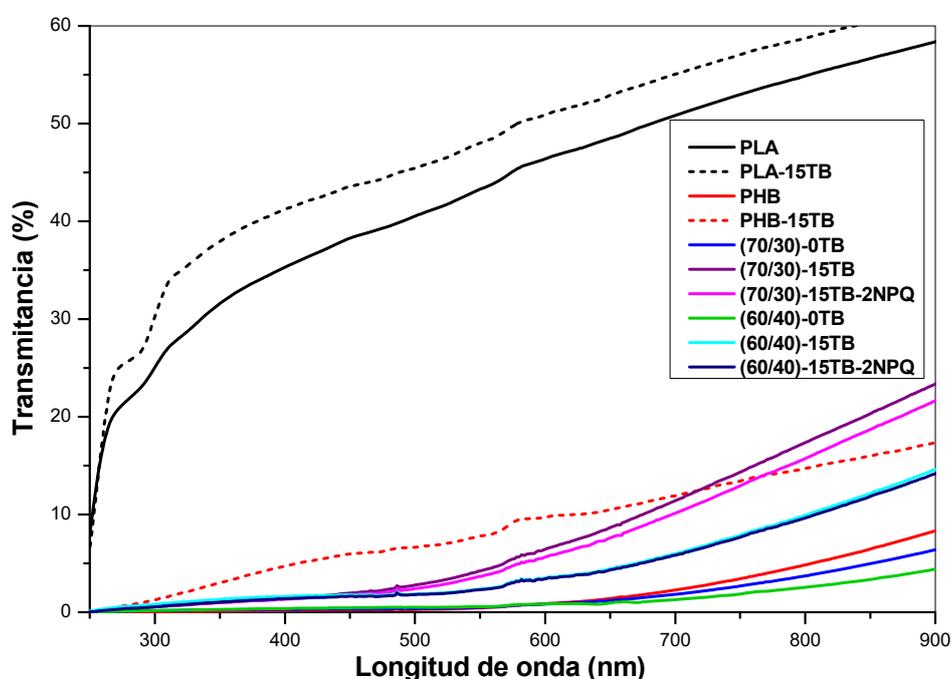
**Tabla 6.2** Parámetros de color ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $\Delta E$ ), espesor, opacidad (Op) y transmitancia (T) de las películas de PLA, PHB y sus mezclas.

Material	Espesor (mm)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$	Op (%)	T a 700nm (%)
Blanco del Control		92.28±0.00	1.38±0.00	-0.86±0.00			
PLA	0.12±0.01	94.21±0.08	-1.15±0.01	0.11±0.03	2.09±0.09	8.49±0.09	50.91±0.12
PLA-15TB	0.12±0.00	93.37±0.30	-1.18±0.02	0.49±0.09	1.16±0.30	8.38±0.48	54.20±1.77
PHB	0.11±0.00	85.14±1.24	0.47±0.25	17.01±1.93	17.68±2.25	16.47±1.75	2.63±0.53
PHB-15TB	0.11±0.01	89.15±0.55	-0.85±0.13	10.76±1.79	10.40±1.87	12.71±0.20	11.29±0.63
(70/30)-0TB	0.12±0.01	91.65±0.35	-1.44±0.04	6.55±0.64	5.73±0.68	19.28±0.99	2.08±0.41
(70/30)-15TB	0.12±0.00	89.13±0.07	-1.28±0.02	7.82±0.13	7.64±0.14	12.81±1.10	11.36±0.06
(70/30)-15TB-2NPQ	0.23±0.01	87.55±1.97	-0.81±0.40	13.87±3.21	13.87±3.68	13.13±2.20	9.57±0.80
(60/40)-0TB	0.16±0.02	92.60±0.52	-1.44±0.25	4.97±0.82	4.15±0.78	18.13±1.50	1.27±0.02
(60/40)-15TB	0.11±0.01	90.00±2.50	-1.16±0.25	7.38±3.21	7.01±3.81	13.30±1.90	6.49±0.72
(60/40)-15TB-2NPQ	0.23±0.03	89.00±1.06	-1.12±0.14	11.82±1.93	11.45±2.15	12.85±0.56	5.42±0.59

La caracterización UV-Visible de los materiales en modo de transmitancia fue también ejecutada para estudiar las propiedades de barrera a la luz de las películas. La Figura 6.3 muestra los espectros UV-vis en el rango de 250 a 900nm, mientras que los porcentajes de transmitancia de las películas a una longitud de onda de 700 nm se reportan en la Tabla 6.2.

Las películas PLA y PLA-15TB mostraron una alta transparencia, ya que exhibieron altos porcentajes de transmitancia en toda la región de longitud de onda medida. Por el contrario, el PHB puro presentó una reducida transmitancia en la región visible del espectro alcanzando valores nulos a longitudes de onda inferior a 350 nm en

la región UV, lo que le confiere al material una excepcional capacidad de protección UV especialmente ventajosa para envasar productos sensibles a la luz. Las mezclas PLA/PHB-0TB tuvieron un comportamiento de barrera a la luz similar al PHB puro.



**Figura 6.3** Espectros UV-visibles para las películas de PLA, PHB y sus mezclas.

Las mezclas PLA/PHB-15TB y PLA/PHB-15TB-2NPQ presentaron un aumento en la transmitancia en la región visible del espectro, manteniendo valores cercanos a cero en la región UV. Estos resultados fueron muy significativos ya que en líneas generales se espera que un material de envasado de alimentos sea transparente a la luz visible y opaco en la región UV, con el fin de proteger los alimentos del deterioro oxidativo, decoloración y pérdida de sabores causados por la radiación UV (Li J. et al., 2014). Asimismo, un mayor porcentaje de PLA en las formulaciones aumenta levemente la transmisión de la luz en el rango visible.

Los resultados obtenidos de transmisión de la luz a través de las películas a partir de ensayos de espectroscopia UV-vis resultaron ser análogos con los valores de opacidad adquiridos mediante el uso de un equipo de colorímetro. Valores bajos de opacidad y

valores elevados de transmitancia indican una mayor transparencia del material. De esta forma, el comportamiento óptico de los distintos materiales pudo ser verificado utilizando dos técnicas distintas.

### 6.3 Propiedades de barrera

Se evaluaron las propiedades de barrera frente a gases secos de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a 23°C y al vapor de agua a 18°C y 65% de HR. Los valores promedio de permeabilidad a los gases, expresados como velocidad de transmisión de gas (GTR), se muestran en el gráfico de barras de la Figura 6.4-a, y los resultados promedio de la permeabilidad al vapor de agua (WVP) se presentan en la Figura 6.4-b. Las propiedades de barrera al vapor de agua ya fueron analizadas en otras secciones del presente trabajo de Tesis y aquí son recopiladas para realizar un análisis en conjunto de las propiedades de barrera.

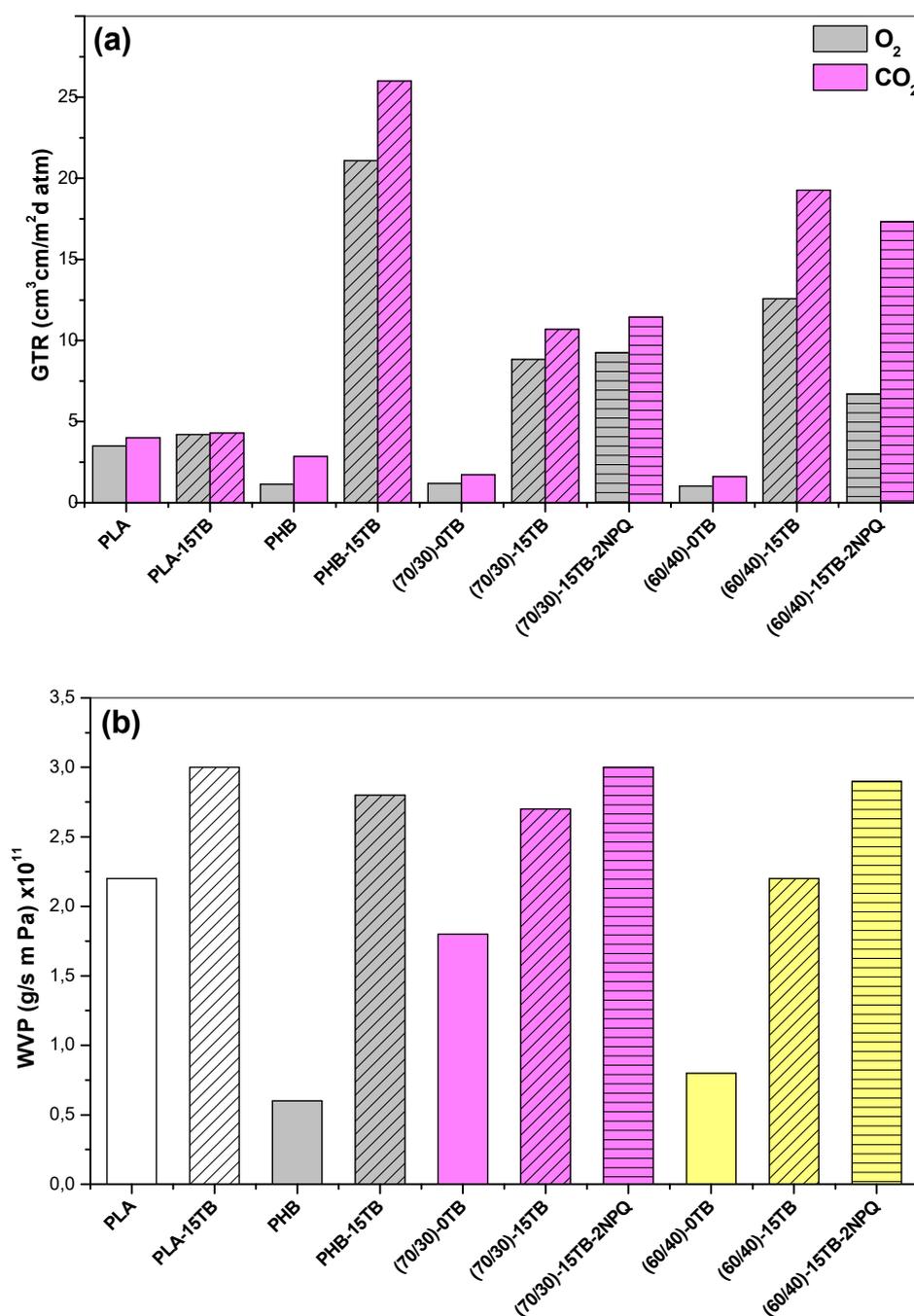
En líneas generales, se observa que las películas procesadas a partir de PHB puro fueron las que presentaron una mayor resistencia a la transmisión de gases secos y vapor de agua, debido a su naturaleza cristalina. La incorporación de un 30 y 40% en peso de PHB a la matriz de PLA logró mejorar las propiedades de barrera de este último, como puede observarse en los valores reducidos de GTR y WVP para las películas (70/30)-0TB y (60/40)-0TB con respecto al PLA.

La incorporación de plastificante TB a las matrices poliméricas generó un aumento en la transmisión de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y vapor de H<sub>2</sub>O a través de las películas PLA-15TB y PHB-15TB en comparación con PLA y PHB puros. Esto se debe probablemente al aumento del volumen libre en la matriz debido al efecto plastificante y en consecuencia al descenso de la temperatura de transición vítrea de las matrices. Se observó el mismo comportamiento para las mezclas PLA/PHB tras la incorporación de un 15% de TB.

La incorporación de nanopartículas de quitina no introdujo cambios posteriores significativos en las propiedades de barrera. Se hubiera esperado que las películas PLA/PHB-15TB-2NPQ presentaran una disminución en la transmisión de gases respecto de las películas PLA/PHB-15TB, sin embargo, debido posiblemente a la pobre dispersión de las nanopartículas en la matriz esto no ocurrió. Esto sugiere que la propiedad podría ser mejorada al optimizar la dispersión de la nanocarga en la matriz.

Para todas las muestras consideradas, el CO<sub>2</sub> es el gas seco que se propaga más rápido a través de las películas a pesar de su mayor dimensión. Resultados similares fueron hallados por otros investigadores para sistemas poliméricos de matrices hidrofóbicas (Guidotti et al., 2018).

Con el fin de comparar con otros polímeros que se utilizan actualmente para envasado de alimentos, se confrontaron valores de velocidad de transmisión de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en muestras de LDPE y PET con las películas aquí procesadas. Los resultados mostraron que las películas (70/30)-15TB y (60/40)-15TB presentaron mayor resistencia a la transferencia de oxígeno y dióxido de carbono que el LDPE (19.5 y 78 cm<sup>3</sup> cm/m<sup>2</sup> d atm, respectivamente) (Guidotti et al., 2018) pero menor que el PET (0.2 y 1 cm<sup>3</sup> cm/m<sup>2</sup> d atm, respectivamente) (Guidotti et al., 2018); por lo que podrían ser aceptables en estos términos para envasado de alimentos.



**Figura 6.4** Propiedades de barrera para las películas PLA, PHB, PLA/PHB-TB y PLA/PHB-TB-NPQ (a) velocidad de transmisión de los gases (GTR)  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$ , (b) permeabilidad al vapor de agua (WVP).

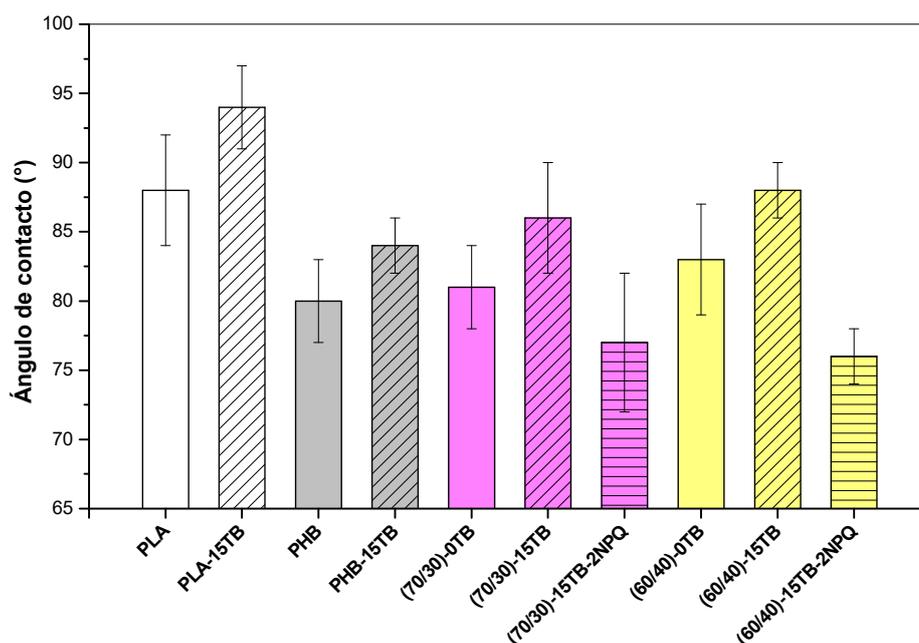
## 6.4 Ángulo de contacto

Se llevaron a cabo mediciones del ángulo de contacto con agua destilada como solvente para evaluar el carácter hidrofóbico de las películas. Los resultados se muestran en la Figura 6.5.

Un ángulo de contacto ( $\theta$ ) superior a  $65^\circ$  es típico de superficies hidrofóbicas, mientras que  $\theta$  menor a  $65^\circ$  se observa en superficies hidrofílicas (Hambleton et al., 2009; Vogler, 1998). En base a esta premisa, se puede afirmar que todos los materiales procesados resultaron ser de carácter hidrofóbico, mostrando una pobre afinidad del agua con las superficies del material. Esta característica es favorable para materiales destinados a estar sometidos a condiciones de alta humedad relativa.

PLA y PHB tienen un carácter hidrófobo debido a la poca afinidad del agua con las superficies no polares de los polímeros. De igual manera, las mezclas de PLA/PHB-0TB mostraron una resistencia al agua intermedia a cada homopolímero: levemente mayor en comparación con el PHB puro y levemente inferior en comparación con el PLA puro. La incorporación de un 15% en peso de TB aumentó los ángulos de contacto de todas las formulaciones, comportamiento que se le atribuye al carácter hidrofóbico de este aditivo. Se observaron resultados similares con la adición de acetyl tributyl citrate (ATBC) y D-limoneno, ambos plastificantes de naturaleza hidrofóbica, a matrices de PLA/PHB (Arrieta et al., 2014b, 2014c).

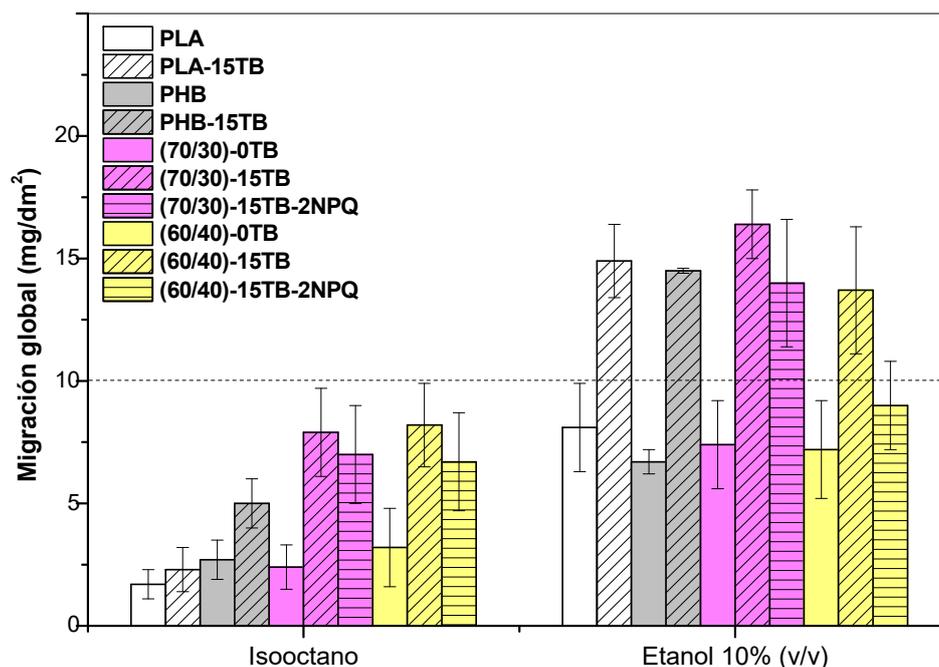
La presencia de NPQ en las mezclas PLA/PHB-15TB provocó una ligera disminución en el ángulo de contacto de las películas, provocado por el carácter hidrofílico de la quitina debido a presencia de grupos -OH en su estructura.



**Figura 6.5** Ángulo de contacto con agua como solvente para películas PLA, PHB, PLA/PHB-TB y PLA/PHB-TB-NPQ.

## 6.5 Migración global

Se realizaron ensayos de migración global (MG) con el objetivo de simular el comportamiento de las películas como posibles sistemas de envasado en contacto con alimentos. Se utilizaron dos simulantes líquidos diferentes: una solución de etanol al 10% (v/v) (simulante A – alimentos acuosos) e isoctano (simulante D1 – alimentos grasos), a una temperatura de incubación de 40 y 20°C, respectivamente, durante un período de 10 y 2 días, respectivamente. Los resultados obtenidos, expresados como miligramos totales de material no volátil migrado por decímetro cuadrado de superficie de película en contacto con el simulante ( $\text{mg dm}^{-2}$ ), se muestran en la Figura 6.6. En el gráfico se trazó el límite de migración global de  $10 \text{ mg dm}^{-2}$  establecido por la legislación europea (Norma Europea EN 1186-1 y Reglamento Europeo (EU) N.10/2011 de la Comisión) para materiales en contacto con alimentos.



**Figura 6.6** Resultados de migración global para las películas PLA, PHB, PLA/PHB-TB y PLA/PHB-TB-NPQ en los simulantes alimenticios seleccionados.

La tendencia observada en el comportamiento de las distintas películas frente a los ensayos de migración global fue la misma en ambos simulantes (A o D1): los valores más bajos de migración correspondieron a los polímeros puros y mezcla de ambos (PLA, PHB y PLA/PHB-0TB); la cantidad de sustancias no volátiles migradas aumentó con la incorporación del plastificante TB (PLA-15TB, PHB-15TB y PLA/PHB-15TB); finalmente la posterior adición de NPQ redujo levemente los valores de MG (PLA/PHB-15TB-2NPQ) pero sin provocar mejoras significativas. Este comportamiento podría explicarse, en principio, por el efecto plastificante del aditivo TB que resulta en el aumento de la movilidad de los compuestos de baja masa molar a través de las cadenas de los polímeros (Burgos et al., 2017), de acuerdo con los estudios térmicos previamente informados en los Capítulos 3, 4 y 5.

En el caso particular de migración en isooctano (D1), todos los materiales estudiados mostraron valores globales de migración inferiores al límite permitido para materiales en contacto con alimentos. Después de 2 días de incubación a 20°C, el nivel

promedio máximo de migración en isooctano fue de aproximadamente  $8 \text{ mg dm}^{-2}$  para las películas de PLA/PHB-15TB.

Para la migración en etanol 10% (v/v) (A) se observaron, en general, niveles de migración más altos en comparación con los hallados en D1, es decir que la migración de sustancias no volátiles resultó ser mayor en el simulante acuoso en comparación con el simulante de alimentos grasos. Este comportamiento concuerda con lo reportado por otros investigadores al estudiar la MG de mezclas a base de PLA (Fortunati et al., 2012; Mattioli et al., 2013) y a base de PHB y PHBV (Dhar et al., 2015; Requena et al., 2017). En este caso, los materiales no plastificados (PLA, PHB y PLA/PHB-0TB) mostraron valores globales de migración inferiores al límite permitido. No obstante, aquellas formulaciones procesadas con TB y NPQ (PLA-15TB, PHB-15TB, PLA/PHB-15TB y PLA/PHB-15TB-2NPQ) superaron el límite de migración global de  $10 \text{ mg dm}^{-2}$  establecido por la legislación.

Las propiedades termodinámicas, como la polaridad y la solubilidad, son los principales factores que controlan el proceso de migración debido a las interacciones entre polímero, migrantes y simulante de alimentos (Burgos et al., 2017; Fortunati et al., 2012). Por ejemplo, si el migrante tiene una pobre solubilidad en el simulante, será retenido en la matriz polimérica. Además, si el simulante tiene una alta afinidad con el polímero, podría conducir al hinchamiento de la matriz polimérica debido a la absorción del simulante líquido, aumentando el volumen libre y, en consecuencia, la migración de aditivos y pequeñas moléculas (Zygoura et al., 2011). Asimismo, la temperatura es un factor de suma importancia; cuanto mayor es la temperatura, mayor es la flexibilidad de las moléculas de polímero y, por lo tanto, mayores son las tasas de migración (Zygoura et al., 2011).

Tanto PLA como PHB son polímeros no polares e insolubles en agua y alcohol. No obstante, el etanol y los solventes polares resultan agresivos para los sistemas basados en PLA y PHB debido a los procesos de degradación que sufren los polímeros (Mattioli et al., 2013). El ácido láctico residual y ciertos oligómeros de ácido láctico, son polares y, por tanto, solubles en agua, según estudios de solubilidad realizados por Vu et al. (2005). Estos compuestos podrían contribuir a la transferencia de materia hacia el simulante A, tal como indicaron varios autores (Höglund et al., 2010; Martino et al., 2010). Otros factores a tener en cuenta son: la eventual exudación del plastificante que puede sufrir el material debido a cambios estructurales y desarrollo de cristalinidad provocados por el tratamiento térmico a las condiciones de ensayo (40°C durante 10 días), y la solubilidad del TB en alcohol. Se ha registrado la extracción total de TB en películas de PHB/TB luego de la inmersión completa de una muestra en metanol durante 2 horas (Yoshie et al., 2000).

La migración observada de los materiales no polares en el simulante no polar (D1), podría atribuirse al fenómeno de hinchamiento de la matriz polimérica cuando las películas entran en contacto con isooctano, lo que aumentaría la liberación de moléculas de baja masa molar como el plastificante TB y compuestos resultantes de la escisión de las cadenas poliméricas durante su procesamiento a altas temperaturas (Ramos et al., 2014). Sin embargo, se ha reportado que PLA y PHB no son solubles en alcanos (Avérous, 2008), por lo cual los valores de MG resultaron ser pequeños. Además, las condiciones de ensayo en este caso fueron menos agresivas (20°C durante 2 días), por lo que se asume que no ocurrió una modificación estructural del material.

De esta manera se podría concluir que la mayor parte del residuo encontrado en el solvente no polar (D1) podría atribuirse principalmente a la migración del plastificante,

mientras que los encontrados en el solvente polar (A) corresponderían al plastificante y a los productos de degradación hidrolítica.

En cualquier caso, los valores de migración en D1 para todos los materiales quedaron por debajo de los límites establecidos en la legislación, lo cual permitiría utilizar estos materiales como envases para una amplia gama de alimentos de carácter graso.

## 6.6 Análisis cualitativo de la conservación alimentos

Se realizó un examen visual de la conservación de alimentos frescos (manzana y panceta) dentro de pequeños envoltorios elaborados a partir de los distintos materiales, a fin de evaluar la factibilidad de su uso como potenciales envases en contacto con alimentos. Se utilizaron como referencia dos controles: rodajas de manzana y panceta sin envoltorio y rodajas en envoltorio de polietileno (PE). Todas las muestras se conservaron en heladera y fueron examinadas a distintos intervalos de tiempo (0, 7, 14 y 21 días). En la Tabla 6.3 se muestran las fotografías de la evolución de las rodajas de alimentos con el paso del tiempo.

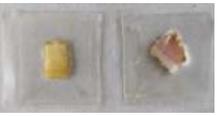
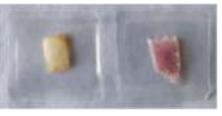
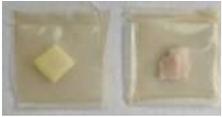
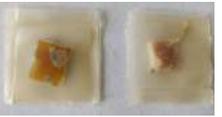
Luego de 7 días de refrigeración, los alimentos contenidos en los envoltorios a base de PLA, PHB y mezclas PLA/PHB mostraron un buen aspecto, sin cambios notorios de color o enmohecimiento. Sin embargo, se detectó la presencia de hongos en la muestra control de panceta sin envoltorio.

Luego de 14 días de refrigeración, se observó un cambio significativo en el aspecto macroscópico de los alimentos. En las muestras control (sin envoltorio y PE) se ve claramente la presencia de hongos blancos en la panceta y moho verde en los trozos de manzana. Asimismo, se observa el oscurecimiento por oxidación de ambos alimentos. La aparición de hongos en la panceta (alimento graso) y manzana (alimento acuoso) también ocurrió para los materiales (70/30)-15TB-2NPQ y (60/40)-15TB-2NPQ.

Posiblemente la capacidad de conservación menos exitosa de estos materiales se deba a una pobre dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, causando imperfecciones en el envoltorio. Por otra parte, es posible destacar la buena conservación de ambos alimentos en los envoltorios de PLA, PLA-15TB, (70/30)-0TB, (70/30)-15TB y (60/40)-15TB.

Luego de 21 días de refrigeración, los hongos proliferaron notoriamente en ambas muestras control. En general, las rodajas de manzana contenidas en los envoltorios a base de PLA, PHB y mezclas PLA/PHB mostraron oscurecimiento alcanzando un color pardo característico de una descomposición, y se observó la presencia de hongos en panceta contenida en los materiales PLA, PHB, PHB-15TB, (70/30)-15TB-2NPQ, (60/40)-0TB y (60/40)-15TB-2NPQ. Se vio una muy buena conservación del alimento graso (panceta), sin presencia de hongos ni cambio de color perceptible, en los envoltorios de PLA-15TB, (70/30)-0TB, (70/30)-15TB y (60/40)-15TB. Esto podría indicar que un mayor porcentaje de PLA en las formulaciones sería favorable para la conservación de alimentos grasos, incluso cuando el material se encuentra plastificado.

**Tabla 6.3** Fotografías de los alimentos contenidos en envoltorios a base de PLA, PHB y mezclas PLA/PHB y las muestras control, a distintos días de almacenamiento en heladera.

	Día 0	Día 7	Día 14	Día 21
PLA				
PLA-15TB				
PHB				
PHB-15TB				
(70/30)-0TB				
(70/30)-15TB				
(70/30)-15TB-2NPQ				
(60/40)-0TB				
(60/40)-15TB				
(60/40)-15TB-2NPQ				
PE				
Sin envase				

## 6.7 Desintegración en compostaje

Se estudió, además, el comportamiento de final de vida o de post-uso de los materiales mediante ensayos de biodegradación y desintegración en condiciones de compostaje controladas en medio aeróbico y escala laboratorio.

Las muestras ensayadas se prepararon siguiendo el procedimiento detallado en la Sección 2.3.5 del Capítulo 2, y se incubaron en compost maduro bajo condiciones aeróbicas a 58°C y 90% de humedad relativa (HR) en una incubadora de baño de agua. Cada muestra recuperada a distintos tiempos fue analizada según los siguientes parámetros: modificaciones visuales (como color, textura y dimensiones), grado de desintegración, propiedades térmicas y estructurales. Conjuntamente con las muestras expuestas a condiciones de compostaje, se incubaron a 58°C y 90% de HR muestras de cada formulación en ausencia de compost maduro, para estudiar de forma independiente el efecto de la temperatura y la humedad (responsables de la degradación hidrolítica de los poliésteres) sobre el cambio de propiedades de las muestras. Estas muestras fueron llamadas "Muestras Control" en el presente trabajo, diferenciándolas de las "Muestras Biodegradadas" en condiciones de compostaje. Se monitorearon los cambios en sus propiedades térmicas y estructurales a distintos tiempos de incubación.

Como ya fue mencionado en el Capítulo 1, los mecanismos mediante los cuales se produce la biodegradación de los polímeros PLA y PHB son diferentes. La degradación del PHB es esencialmente enzimática; las enzimas extracelulares de bacterias y hongos presentes en el medio de cultivo degradan las cadenas de PHB de alto peso molecular para formar cadenas de menor peso molecular, lo suficientemente pequeñas como para atravesar las membranas bacterianas externas semipermeables y ser digeridas y asimiladas (Shah et al., 2008). La degradación enzimática causada por los microorganismos ocurre solo en la superficie del polímero debido al gran tamaño de las

enzimas, es decir que se produce una erosión superficial (Kale et al., 2007). En cambio, la degradación del PLA comienza con la difusión de agua dentro de la matriz para producir la hidrólisis no-enzimática del polímero, reduciendo el peso molecular por escisión aleatoria de la cadena, lo que conduce a la formación de oligómeros y ácido láctico. Cuando el peso molecular del PLA alcanza aproximadamente valores entre 10,000 y 20,000 g/mol, estos compuestos son metabolizados por una variedad de microorganismos (Luzi et al., 2015). La hidrólisis no-enzimática puede ocurrir en todo el volumen del polímero porque el agua puede difundir a través de las regiones amorfas del mismo, por lo que la degradación tiende a ocurrir a lo largo de la sección transversal (Kale et al., 2007).

Existen varios factores que pueden influir en la tasa de biodegradación de un polímero; entre ellos se encuentran las condiciones ambientales a las cuales ocurre el proceso (como temperatura y humedad relativa de exposición) y factores asociados a las propiedades estructurales del propio material (como grado de cristalinidad y peso molecular) (Kale et al., 2007).

La temperatura es un factor significativo en el control de la biodegradación del polímero ya que tanto las velocidades de reacción de hidrólisis como la actividad microbiana aumentan con el aumento de la temperatura; sin embargo, si las temperaturas son demasiado altas, la actividad microbiana disminuye o incluso se detiene. El agua o la humedad pueden afectar la biodegradación de los polímeros de dos maneras. Primero, se necesita agua para que los microorganismos crezcan y se reproduzcan. Por lo tanto, cuando la humedad es abundante, debería haber más actividad microbiana y los polímeros deberían degradarse más rápido. En segundo lugar, dado que la hidrólisis juega un papel fundamental en la biodegradación de algunos polímeros, en entornos húmedos las reacciones de hidrólisis deberían aumentar, lo que producen más reacciones de escisión

en cadena y aumentan los sitios disponibles para que los microorganismos ataquen (Kale et al., 2007).

La cristalinidad es otro factor de gran importancia en el proceso de biodegradación ya que las reacciones hidrolíticas son controladas en parte por la velocidad de difusión del agua a través de las regiones amorfas del polímero, siendo impermeables las regiones cristalinas. Es decir, las cadenas en la región amorfa son más resistentes a la hidrólisis cuando están restringidas por las regiones cristalinas (Tsuji & Miyauchi, 2001). Para polímeros como el PHB, en los cuales la biodegradación ocurre principalmente por la erosión de la superficie como resultado de la degradación enzimática, la cristalinidad también juega un papel importante en la tasa de biodegradación pues dificulta la accesibilidad de la cadena del polímero a los microorganismos. El peso molecular de los compuestos es otro de los factores a considerar cuando se analiza la velocidad de biodegradación. Aquellos polímeros que posean pesos moleculares muy altos tardarán más en degradarse (Kale et al., 2007).

### **6.7.1 Evaluación macroscópica**

La evaluación de la bio-desintegración de las películas de PLA, PHB y mezclas PLA/PHB en condiciones de compostaje se realizó durante 35 días de incubación. La primera etapa del análisis fue la evaluación macroscópica mediante la observación de fotografías tomadas de las muestras extraídas a distintos tiempos de incubación; las mismas se muestran en la Figura 6.7.

Se observaron cambios de color y opacidad de las muestras tan solo luego de 3 días de incubación, siendo más evidentes al séptimo día. El aumento en la opacidad se relaciona directamente con alteraciones en los mecanismos de difusión de la luz a través de las muestras a causa de cambios estructurales provocados por la absorción de agua, la

hidrólisis de los polímeros (Li S. & McCarthy, 1999), el aumento de la cristalinidad y la formación de poros en las películas a causa de la pérdida de compuestos que ocurren durante el proceso de degradación (Paul et al., 2005). Dado que estos fenómenos tienen lugar principalmente en la fase amorfa de la matriz, resultó coherente observar que el aumento en la opacidad fue más evidente en los materiales con mayor porcentaje de PLA en su composición.

Se comprobó que todas las muestras perdieron de forma progresiva su integridad estructural con el incremento del tiempo de incubación, dando como resultado una clara reducción de su espesor, la aparición de rugosidad superficial, grietas y la fragmentación de los materiales debido a la fragilización de los mismos, especialmente a partir del día 14 de incubación. Fue particular el caso de las películas de PHB y PHB-15TB las cuales no mostraron signos de fragilización en ningún estadio de incubación; en ellas se observó la aparición gradual de huecos macroscópicos hasta provocar la desintegración total del material. Esto se encuentra en concordancia con el mecanismo de erosión superficial que sufre el PHB durante su degradación.

Los cambios visibles en las películas pueden tomarse como una primera indicación de que las muestras fueron degradadas por una acción combinada de un proceso hidrolítico y de un ataque microbiano (Shah et al., 2008). Para obtener mayor información sobre el mecanismo de degradación, se pueden realizar observaciones más sofisticadas utilizando microscopía electrónica de barrido. El análisis de imágenes FESEM obtenidas, se expondrá más adelante.

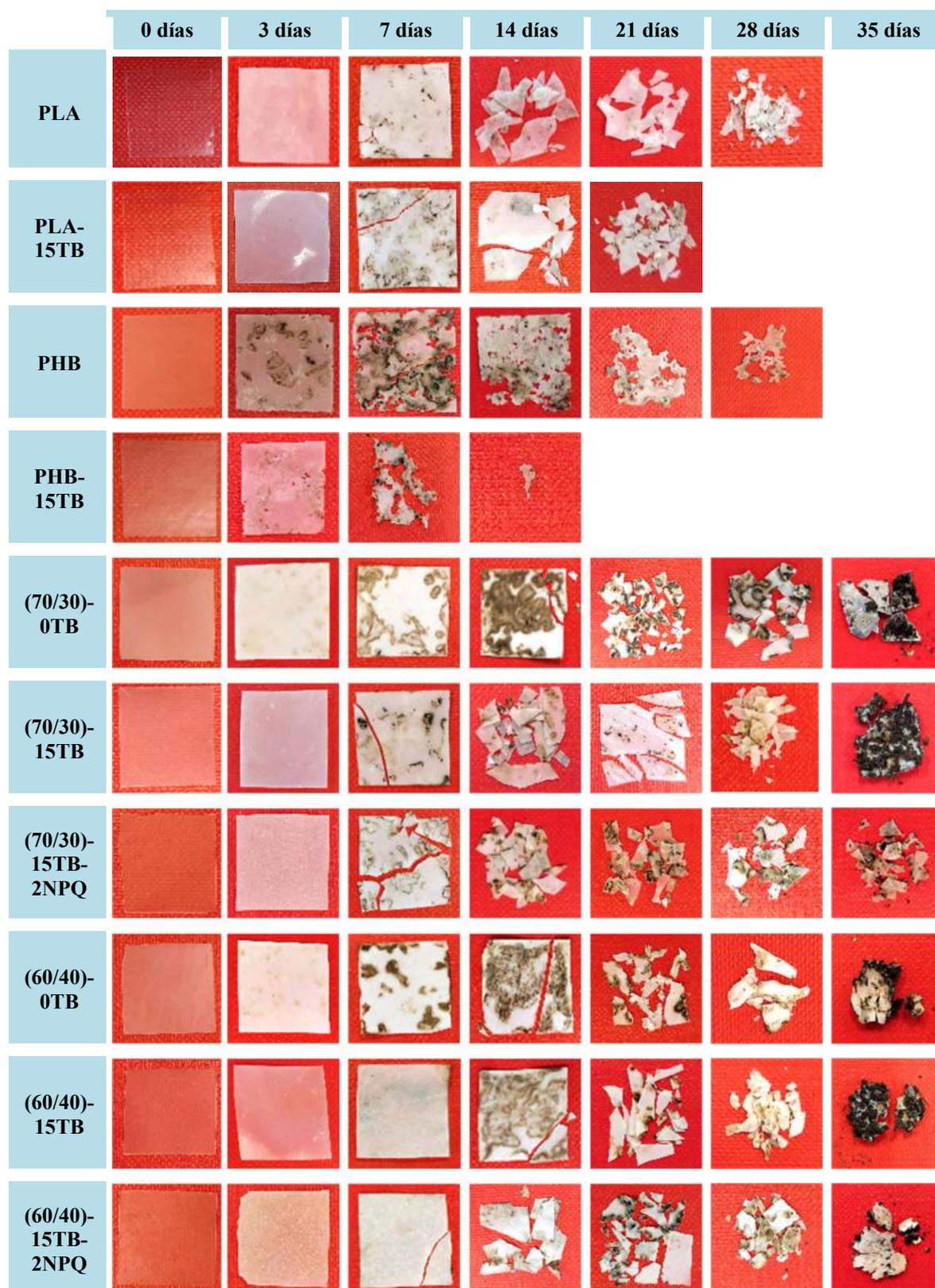
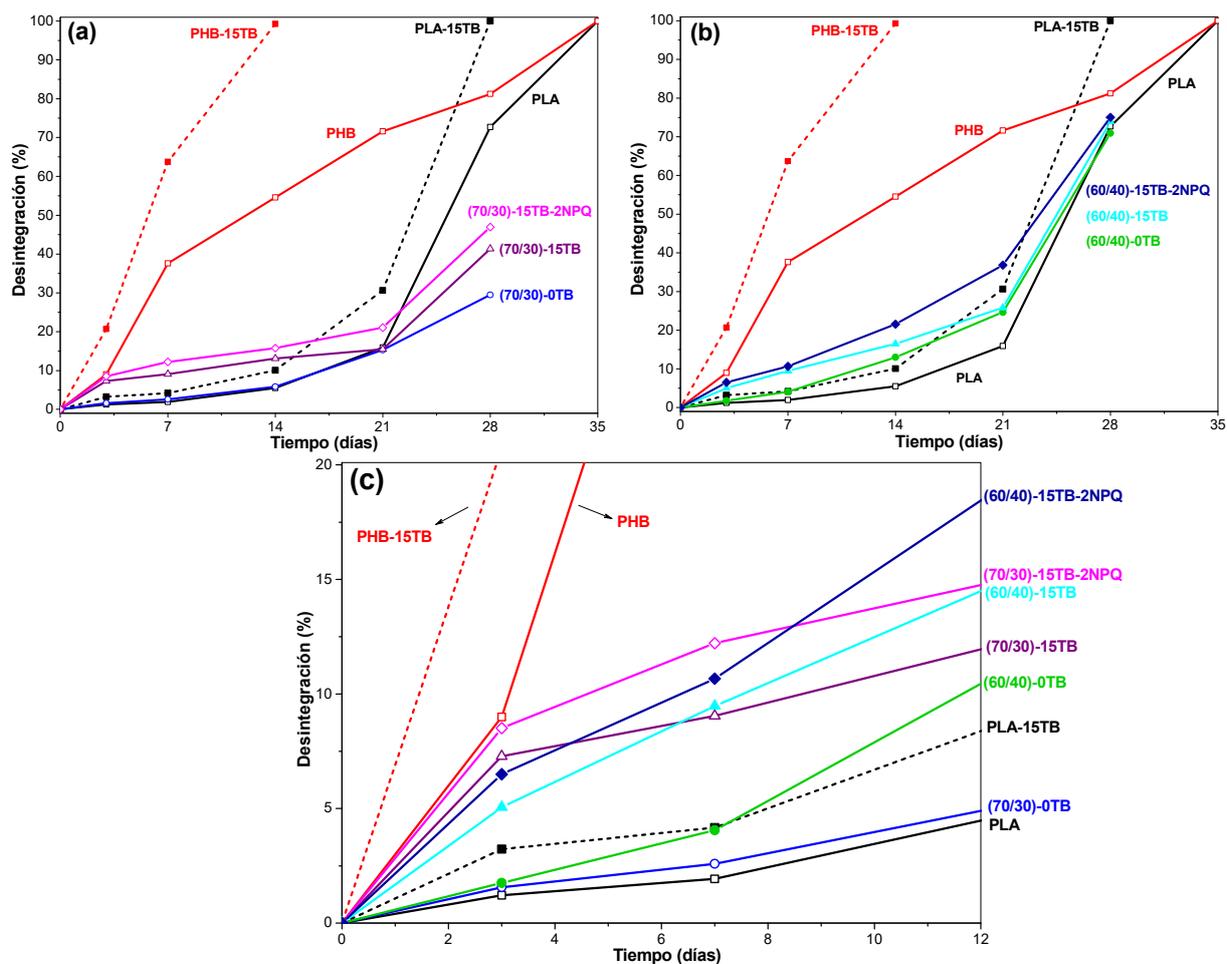


Figura 6.7 Fotografías de las películas a diferentes tiempos de incubación en condiciones de compostaje.

### 6.7.2 Pérdida de masa

La evolución en la pérdida de masa de las películas enterradas en compost se determinó mediante análisis gravimétrico de cada una de ellas. Las muestras se extrajeron a intervalos específicos de tiempo y se limpiaron cuidadosamente para eliminar los restos de tierra, tratando de no dañar las películas o los fragmentos extraídos. Sin embargo, se debe tener en cuenta que a medida que aumentaba el tiempo de incubación, el deterioro y fragilidad de las muestras era mayor y se dificultaba la limpieza y recuperación de los fragmentos sin que se dañasen de forma irreparable; en las fotografías de la Figura 6.7 se observan para el día 35 de ensayo muestras imposibles de recuperar. En consecuencia, los pesos gravimétricos de las muestras fueron tomados hasta el día 28 de ensayo y el análisis de la velocidad de degradación de los distintos materiales se realizó en base a los resultados obtenidos hasta el día 14 de incubación, considerando a estos valores como los más confiables y precisos de la serie.

En la Figura 6.8 se muestra la evolución de la desintegración en función del tiempo para películas de PLA, PHB y mezclas PLA/PHB en tres gráficos distintos para una mejor visualización del proceso.



**Figura 6.8** Evolución de la desintegración en función del tiempo para películas de PLA, PHB y mezclas PLA/PHB: **(a)** serie PLA/PHB (70/30), **(b)** serie PLA/PHB (60/40) y **(c)** todas las muestras durante los primeros días de incubación.

En primer lugar, se analizó la desintegración de los polímeros nativos, PLA y PHB. Se observó que el PHB degradó más rápidamente que el PLA desde el comienzo de la prueba; al día 7 de ensayo el PLA había perdido tan solo un 2% de masa mientras que el PHB, un 38% (Figura 6.8). La degradación del PLA comienza con la escisión aleatoria no-enzimática de las cadenas poliméricas; por lo general esta etapa tiene lugar durante las dos primeras semanas de incubación (Shah et al., 2008). Este proceso de hidrólisis se ve afectado por la velocidad de difusión del agua a través del polímero y, por lo tanto, por la movilidad de las cadenas del polímero que se ve reflejada en su temperatura de transición vítrea. La  $T_g$  del PLA fue de 62°C (Tabla 6.4), muy cercana a

la temperatura del ensayo. En estas condiciones la matriz aún podría encontrarse en estado vítreo restringiendo la movilidad de las cadenas y ralentizando el proceso de hidrólisis. Asimismo, la pérdida de peso gravimétrico sería apreciable una vez que comience la degradación enzimática del polímero; para ello las cadenas largas deberán primero convertirse en oligómeros o monómeros solubles en agua y lo suficientemente pequeños como para ser consumidos por microorganismos. Fabbri et al. (2016) estudiaron la degradación hidrolítica del PLA e informaron que en la escala de tiempo explorada (120 días) se produjo una disminución sustancial del peso molecular del polímero, confirmando el inicio del proceso de degradación, sin registrarse cambios significativos en su peso gravimétrico. Estos factores explicarían la baja tasa de desintegración del PLA durante las primeras semanas de incubación.

Contrariamente, la degradación del PHB es mayoritariamente enzimática y superficial y, por lo tanto, la pérdida de peso del polímero se registró desde el comienzo del ensayo. Un estudio realizado por Doi et al. (1990) acerca de la degradación enzimática de PHB afirma que el peso molecular del polímero permaneció casi invariable durante el ensayo mientras que la pérdida de masa fue elevada. Este resultado indicaría que las enzimas hidrolizan principalmente las cadenas de poliéster en la capa superficial de la película y la erosión del polímero procede a través de la disolución superficial, no interna (Doi et al., 1990). La Tg hallada para el PHB fue de 1°C (Tabla 6.4) confirmando que, a la temperatura del ensayo, las regiones amorfas del polímero se encuentran en estado de goma concediéndoles a las cadenas movilidad y accesibilidad hacia las enzimas extracelulares de los microorganismos presentes en el compost.

Luego de la tercera semana del experimento, se registró un salto en la velocidad de degradación del PLA alcanzando valores de pérdida de peso del 70% a los 28 días. Al día 35 de ensayo no se encontraron residuos de películas de PLA o PHB en el compost,

lo que indicaría la completa degradación de ambos homopolímeros luego de 5 semanas de incubación.

La incorporación del plastificante TB a los polímeros, resultó en una aceleración en la tasa de biodegradación de las películas PLA-15TB y PHB-15TB. Las pequeñas moléculas de TB son fácilmente atacadas por bacterias y hongos y la formación de grupos ácido debido a la hidrólisis del plastificante cataliza la hidrólisis de las cadenas de polímeros (Fortunati et al., 2015). Además, la degradación inicial de estas moléculas interfiere con la integridad estructural de los polímeros aumentando considerablemente el área superficial para el ataque enzimático e hidrolítico (Shah et al., 2008). Las temperaturas de transición vítrea de ambos polímeros fueron reducidas tras la incorporación de TB, resultando ser ambas inferiores a la temperatura de ensayo. Este factor influye en la aceleración de la degradación, principalmente en la tasa de hidrólisis del PLA. La muestra de PHB-15TB se degradó completamente luego de 14 días de ensayo, mientras que PLA-15TB lo hizo a los 28 días, reduciendo considerablemente los tiempos de compostaje con respecto a los de los homopolímeros (Figura 6.8).

Se espera que la biodegradabilidad de las películas mezcla PLA/PHB muestre un mecanismo de degradación combinado que inicie tanto con la degradación enzimática como con la hidrólisis. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el polímero predominante en ambas formulaciones es el PLA, y por lo tanto el mecanismo inicial de degradación se espera que sea principalmente la hidrólisis. La mezcla (70/30)-0TB mostró un comportamiento de desintegración muy similar al PLA puro, mientras que el leve incremento del porcentaje de PHB en la película (60/40)-0TB logró acelerar moderadamente el proceso. Con respecto a la incorporación de TB en las películas (70/30)-15TB y (60/40)-15TB, se observó un efecto similar al hallado para los homopolímeros, aumentando la tasa de biodegradación durante todo el ensayo. Por otro

lado, la adición de nanopartículas de quitina (NPQ) a las películas mezcla plastificadas, aceleró aún más la degradación. Este aumento podría explicarse considerando que los grupos hidroxilo de la quitina promueven la absorción de agua en la matriz polimérica acelerando la degradación hidrolítica del polímero. Efectos similares fueron observados por otros autores en estudios de la degradación de nanocompuestos de PLA, PHB y mezclas PLA/PHB con nanocristales de celulosa (Arrieta et al., 2014a; Fortunati et al., 2014; Seoane et al., 2017).

Todas las películas sufrieron altos porcentajes de pérdida de masa después de 28 días de incubación e incluso algunos de ellos se desintegraron de forma completa previo a ese tiempo. Por lo tanto, los materiales cumplirían con unos de los requisitos de la norma IRAM 29421:2018 para ser considerados como materiales plásticos biodegradables y compostables: desintegración en un mínimo del 90% del material con ausencia de contaminación visual en un plazo máximo de 3 meses durante el tratamiento biológico.

### **6.7.3 Análisis morfológico**

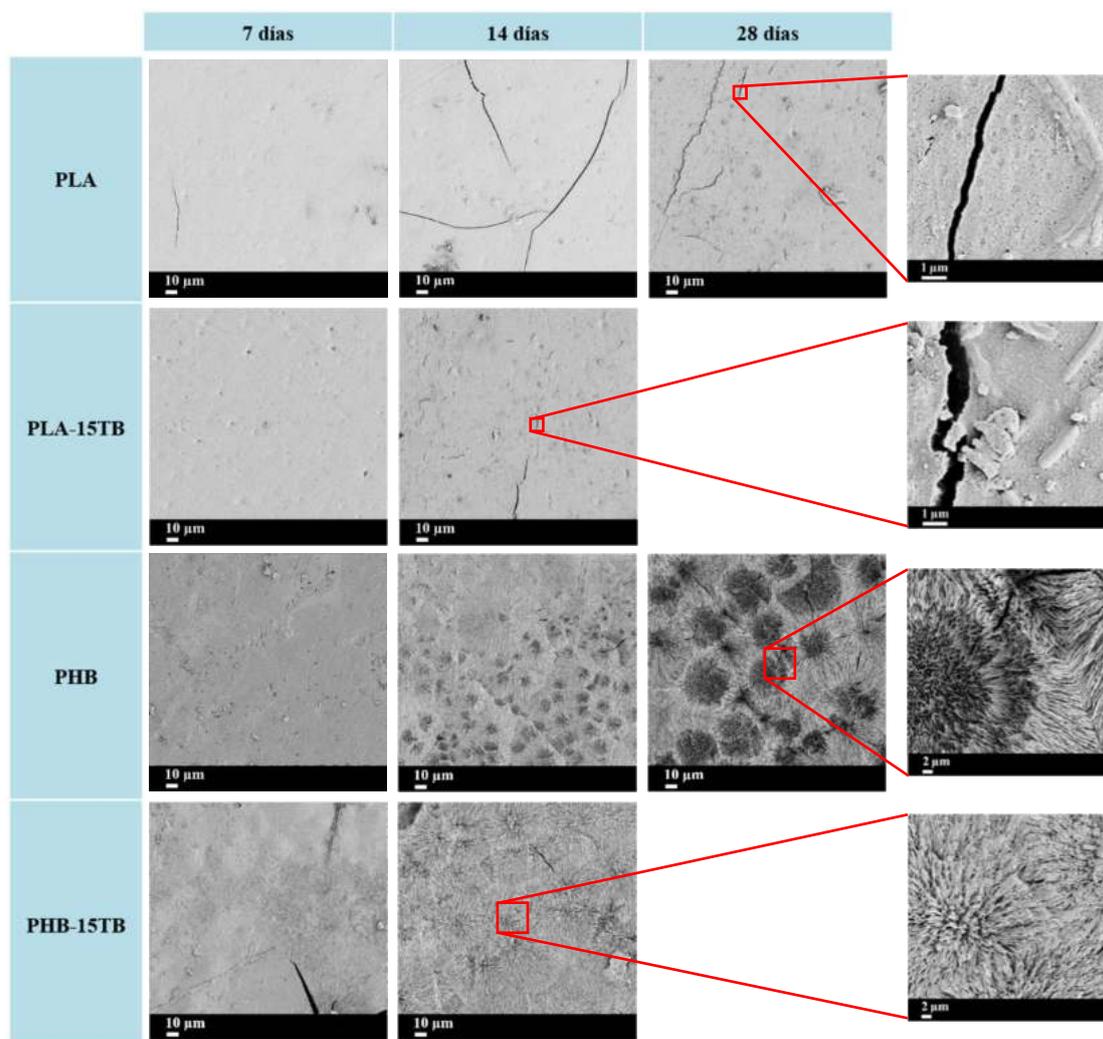
Con el objetivo de estudiar la evolución de la morfología externa de las muestras con el tiempo de degradación, se tomaron micrografías mediante FESEM de la superficie de las películas extraídas a distintos tiempos de incubación. En las Figuras 6.9 y 6.10 se muestran las micrografías para los materiales PLA, PHB, PLA-15TB, PHB-15TB y la serie PLA/PHB:(60/40) para los días 7, 14 y 28 de incubación. Todas las películas exhibieron superficies lisas y homogéneas antes de comenzar el experimento.

A partir de la topografía superficial de las películas también se puede obtener información acerca del mecanismo de degradación. En las películas de PLA y PLA-15TB se observan superficies agrietadas con fisuras y huecos que van aumentando en número a medida que transcurren los días de incubación. Este tipo de topografías son típicas de

mecanismos de degradación hidrolítica no-enzimática, donde el proceso de escisión de cadenas poliméricas ocurre principalmente en el interior de la matriz (área transversal) y no sobre la superficie. Las fisuras superficiales pueden ser signos de erosión por parte del agua durante el proceso de difusión hacia el volumen del polímero y de la migración hacia el medio de contacto de los compuestos de bajo peso molecular y solubles en agua formados durante la hidrólisis del polímero. En las micrografías de mayor resolución de las películas PLA y PLA-15TB para los días 28 y 14 respectivamente, es posible observar superficies rugosas y porosas y la presencia de bacterias.

Contrariamente, las micrografías de las películas de PHB y PHB-15TB revelaron una gran erosión superficial de las muestras con la aparición de esferulitas cristalinas, lo que corroboraría la hipótesis de que el mecanismo de degradación para este polímero es principalmente enzimático y, por ende, superficial. La degradación comienza por la fracción amorfa del polímero dejando al descubierto las estructuras cristalinas, con tasa de degradación más lenta, en las superficies. En la micrografía para la película de PHB para el día 28 de incubación (Figura 6.9) se pueden ver claramente las distintas esferulitas, los bordes de grano y los puntos triples de la superficie cristalina.

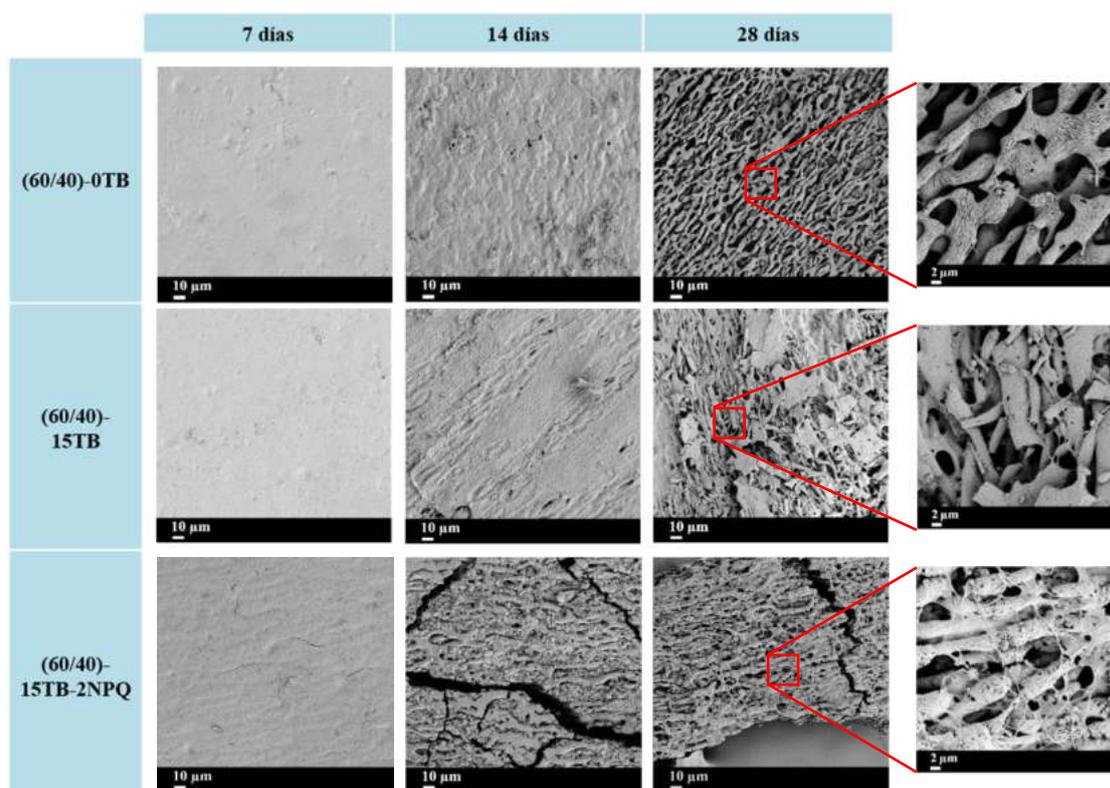
Varios autores también observaron estas diferencias en los mecanismos de degradación de PLA y PHB mediante el uso de la microscopía electrónica de barrido. Doi et al. (1990) obtuvieron fotografías SEM de PHB degradado enzimáticamente las cuales muestran una superficie muy irregular y deteriorada por la acción de las enzimas, mientras que la sección transversal de la misma no muestra signos de degradación. Zhang et al. (2011) observaron mediante imágenes SEM de la sección transversal de las películas durante ensayos de biodegradación que el PHB se erosiona solo superficialmente, mientras que la degradación del PLA tiene lugar en toda la muestra.



**Figura 6.9** Micrografías superficiales FESEM para los sistemas de PLA, PLA-15TB, PHB y PHB-15TB a diferentes días de incubación en compostaje.

Las películas basadas en mezclas de PLA/PHB muestran una evolución de su topografía distinta a la de los homopolímeros (Figura 6.10), lo que sugiere nuevamente un mecanismo de degradación combinado. Al séptimo día de incubación las muestras exhibieron los primeros signos de degradación con la aparición de huecos y grietas. Al día 14 fue realmente notoria la erosión superficial de todas las muestras, especialmente para la película (60/40)-15TB-2NPQ, en concordancia con los resultados de pérdida de peso para las muestras de la serie PLA/PHB:(60/40) (Figura 6.8). A los 28 días de degradación, se formó una red de cavidades para todos los sistemas. Es notorio observar en las fotografías amplificadas que la fase remanente que sostiene la integridad de las

muestras es esencialmente cristalina, confirmando una degradación preferencial de la fracción amorfa de la matriz. Por lo tanto, se podría decir que los materiales PLA/PHB sufrieron una fuerte erosión superficial debido al ataque microbiano y una erosión masiva (en volumen) debido al ataque hidrolítico.



**Figura 6.10** Micrografías superficiales FESEM para los sistemas de PLA/PHB: (60/40)-0TB, (60/40)-15TB y (60/40)-15TB-2NPQ a diferentes días de incubación en compostaje.

#### 6.7.4 Análisis térmico y estructural. Comparación con Muestras Control.

Las Muestras Biodegradadas, junto a las Muestras Control, fueron analizadas mediante ensayos de DSC y TGA para evaluar los cambios de las propiedades térmicas y estructurales de los materiales con el tiempo.

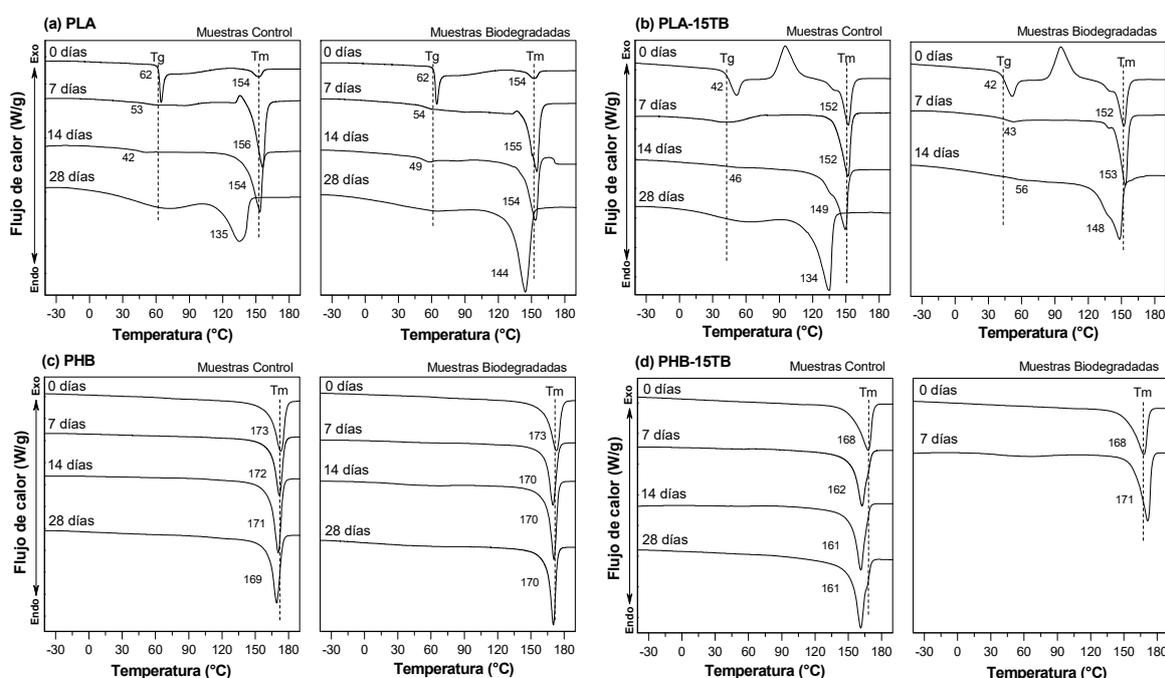
En las Figuras 6.11 y 6.12 se muestran las curvas DSC para el primer calentamiento de las distintas muestras a diferentes días de incubación, y en las Tablas 6.4 y 6.5 se resumen los principales parámetros. El grado de cristalinidad ( $X_c$ ) de las

distintas fases poliméricas de cada muestra fueron calculadas a modo comparativo según la Ecuación 2.1 del Capítulo 2. Cabe aclarar que los ensayos térmicos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para los experimentos de biodegradación fueron realizados a una velocidad de calentamiento diferente ( $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) a la utilizada para los ensayos reportados en los Capítulos anteriores ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Por este motivo, los valores de los parámetros determinados en la presente sección pueden variar con respecto a los informados anteriormente.

Los termogramas de las Muestras Control de PLA (Figura 6.11-a) mostraron una disminución en la  $T_g$  y un ensanchamiento y desplazamiento del pico de fusión hacia temperaturas  $T_m$  menores con el tiempo de incubación. Ambos comportamientos se atribuyeron al proceso de hidrólisis del polímero durante el cual ocurre la escisión aleatoria de las cadenas poliméricas, disminuyendo en consecuencia el peso molecular e índice de polidispersidad del PLA. La transición vítrea está relacionada con la movilidad de segmentos de cadenas y con la disponibilidad de un cierto volumen (volumen libre) para que dicho segmento se mueva. Cuando el peso molecular promedio en número ( $\overline{M}_n$ ) de un polímero disminuye existen más extremos de cadena libres los cuales poseen mayor movilidad y requieren menos energía (menor  $T_g$ ) para comenzar a moverse (Coreño-Alonso et al., 2010). A su vez, dado que la  $T_g$  fue descendiendo paulatinamente hacia temperaturas menores a la del ensayo, las cadenas de menor  $\overline{M}_n$  de las zonas amorfas fueron capaces de cristalizar formando cristales menos perfectos. Estos últimos funden a menor temperatura y de una manera menos homogénea, lo cual explica la reducción de  $T_m$  y ensanchamiento de dicho pico. Además, se observó un aumento en el índice de cristalinidad de las películas control y las mismas se volvieron frágiles después de 7 días de incubación.

Un comportamiento análogo se obtuvo para las Muestras Biodegradadas de PLA extraídas del compost (Figura 6.11-a). Sin embargo, los cambios térmicos observados en DSC fueron menos notorios, debido a la acción enzimática de los microorganismos que consumen las cadenas más cortas producidas por hidrólisis. De esta forma, no se detectó un ensanchamiento del pico de fusión y las disminuciones en  $T_g$  y  $T_m$  fue menores. Además, el incremento en  $X_c$  fue mayor para las Muestras Biodegradadas ya que las bacterias degradan preferentemente la parte amorfa del polímero (Tabla 6.4).

Las Muestras Control y Biodegradadas de PLA-15TB (Figuras 6.11-b) sufrieron una disminución de la  $T_m$  con los días de incubación aún mayor que las de PLA puro, acorde a su mayor velocidad de degradación registrada anteriormente. No obstante, se registró un aumento en la  $T_g$ , contrariamente a lo sucedido con el PLA nativo. La causa podría ser la exudación y la degradación temprana del plastificante en las Muestras Control y Biodegradadas, respectivamente, reduciendo el efecto plastificante.



**Figura 6.11** Termogramas de PLA, PLA-15TB, PHB y PHB-15TB a diferentes tiempos de incubación para muestras control y biodegradadas.

**Tabla 6.4** Comportamiento térmico por DSC para PLA, PLA-15TB, PHB y PHB-15TB a diferentes tiempos de incubación para muestras control y biodegradadas (n.d.: no detectado).

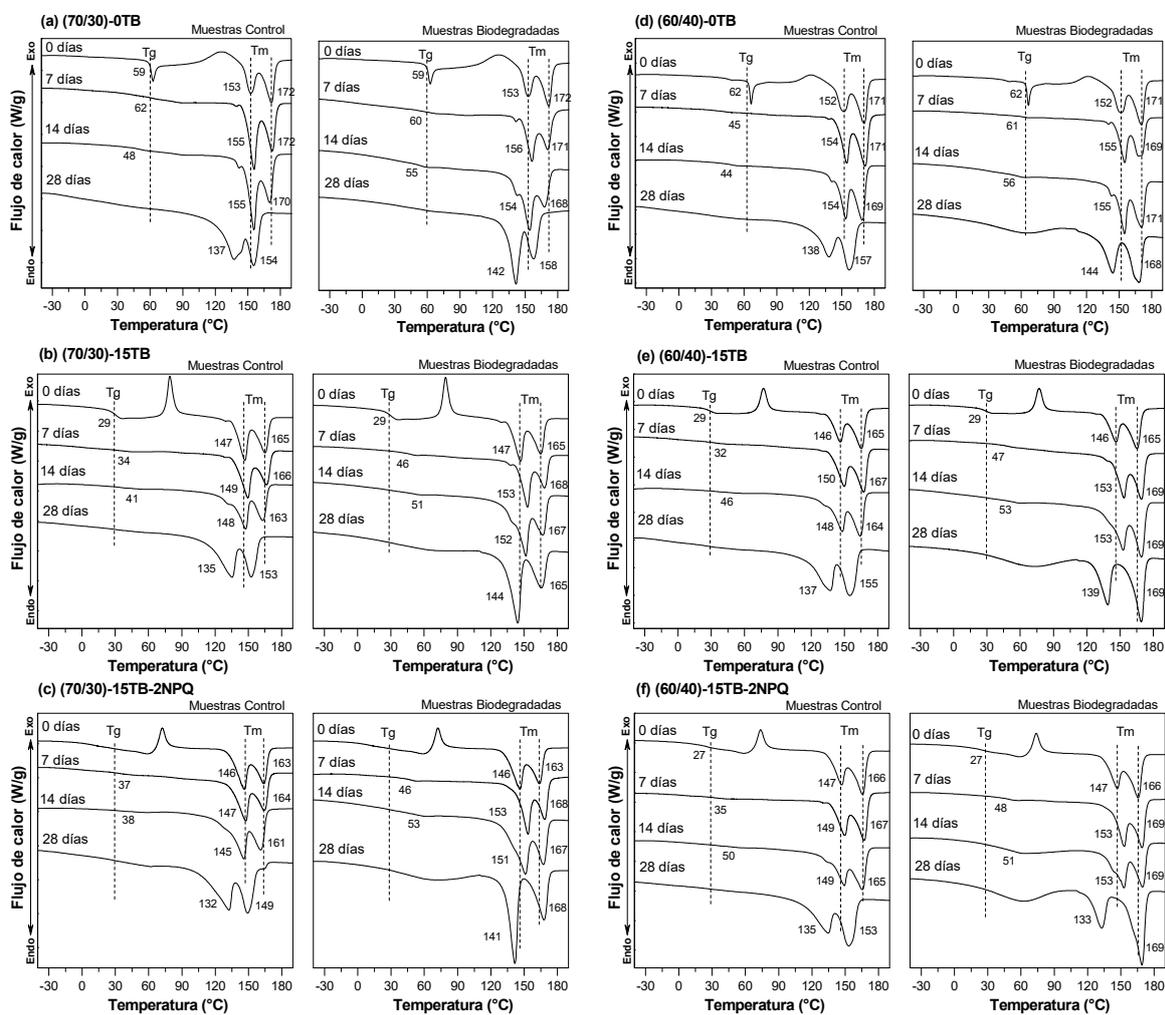
	t (días)	Muestras Control					Muestras Biodegradadas				
		Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	$\Delta H_r$ (J/g)	Xc (%)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)	$\Delta H_r$ (J/g)	Xc (%)
PLA	0	62	127	154	5	5	62	127	154	5	5
	7	53	-	156	28	30	54	-	155	31	34
	14	42	-	154	40	43	49	-	154	30	32
	28	n.d.	-	135	41	45	n.d.	-	144	62	67
PLA-15TB	0	42	95	152	2	3	42	95	152	2	3
	7	n.d.	-	152	35	44	43	-	153	33	42
	14	46	-	149	47	60	56	-	148	51	64
	28	n.d.	-	134	58	74					
PHB	0	n.d.	-	173	85	58	n.d.	-	173	85	58
	7	n.d.	-	172	76	52	n.d.	-	170	82	56
	14	n.d.	-	171	94	64	n.d.	-	170	101	69
	28	n.d.	-	169	86	59	n.d.	-	170	85	58
PHB-15TB	0	n.d.	-	168	67	54	n.d.	-	168	67	54
	7	n.d.	-	162	65	52	n.d.	-	171	80	65
	14	n.d.	-	161	71	57					
	28	n.d.	-	161	79	64					

Por otro lado, en los termogramas de los materiales PHB y PHB-15TB (Figuras 6.11-c, d) no se observaron cambios significativos en la  $T_m$  ni en la forma del pico de fusión con los días de incubación, y tampoco diferencias apreciables entre Muestras Control y Biodegradadas. Asimismo, el grado de cristalinidad de los polímeros (Tabla 6.4) permaneció prácticamente invariable. El PHB es susceptible de degradarse por hidrólisis hasta cierto punto y en condiciones normales es estable en agua. Pero el alto grado de polimerización, la alta cristalinidad, la isotacticidad y la hidrofobicidad se encuentran entre los factores que limitan la hidrólisis del polímero (Muhammadi et al., 2015), es por eso que la degradación hidrolítica del PHB no es tan evidente.

Sin embargo, es posible incrementar la degradación hidrolítica del PHB mediante la adición de otros polímeros que sean fácilmente hidrolizables (Renard et al., 2007). Se ha reportado que la presencia de polietilenglicol (PEG) o PLA en películas de PHBV aumentó la velocidad hidrolítica (Renard et al., 2004). Lo mismo ocurrió en el caso

presente. Se observó una mayor degradación hidrolítica del PHB en las Muestras Control de todas las películas mezcla PLA/PHB (Figura 6.12), evidenciada por una disminución ulterior de la  $T_m$  para la fase PHB en comparación con las películas PHB y PHB-15TB.

Al igual que para el caso de los materiales PLA y PLA-15TB, la  $T_g$  de las películas mezcla PLA/PHB disminuyó con el tiempo para las Muestras Control y Biodegradadas de las películas no plastificadas (Figuras 6.12-a, d), mientras que aumentó para las películas plastificadas (Figuras 6.12-b, c, e, f).



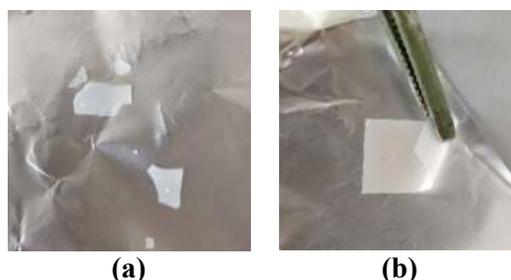
**Figura 6.12** Termogramas de los sistemas PLA/PHB (70/30) y (60/40) a diferentes tiempos de incubación para muestras control y biodegradadas.

**Tabla 6.5** Comportamiento térmico por DSC para los sistemas PLA/PHB (70/30) y (60/40) a diferentes tiempos de incubación para muestras control y biodegradadas (n.d.: no detectado).

	Muestras Control									Muestras Biodegradadas									
	t (días)	Fase PLA					Fase PHB				Fase PLA					Fase PHB			
		Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	$\Delta H_r$ (J/g)	Xc (%)	Tm (°C)	$\Delta H_r$ (J/g)	Xc (%)	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	$\Delta H_r$ (J/g)	Xc (%)	Tm (°C)	$\Delta H_r$ (J/g)	Xc (%)		
(70/30)- 0TB	0	59	126	153	0.5	1	172	19	43	59	126	153	0.5	1	172	19	43		
	7	62	-	155	28	43	172	20	46	60	-	156	21	33	171	17	39		
	14	48	-	155	30	46	170	20	46	55	-	154	35	54	168	17	40		
	28	n.d.	-	137	42	65	154	24	56	n.d.	-	142	36	55	158	23	52		
(70/30)- 15TB	0	29	79	147	7	12	165	19	51	29	79	147	7	12	165	19	51		
	7	34	-	150	24	44	166	18	49	46	-	153	23	42	168	15	41		
	14	41	-	148	30	54	163	19	50	51	-	152	39	70	167	21	55		
	28	n.d.	-	135	36	65	152	23	62	n.d.	-	144	45	81	165	22	59		
(70/30)- 15TB- 2NPQ	0	n.d.	72	146	17	31	163	17	46	n.d.	72	146	17	31	163	17	46		
	7	37	-	147	21	40	164	18	50	46	-	153	24	44	168	17	47		
	14	38	-	145	31	58	161	16	45	53	-	151	33	62	167	19	53		
	28	n.d.	-	132	30	56	149	23	64	n.d.	-	141	38	70	168	26	71		
(60/40)- 0TB	0	62	121	152	2	4	171	29	50	62	121	152	2	4	171	29	50		
	7	45	-	154	29	51	171	32	55	61	-	155	25	44	169	26	44		
	14	44	-	154	34	61	169	34	59	56	-	155	32	57	171	29	50		
	28	n.d.	-	138	39	69	157	35	59	n.d.	-	144	42	75	168	34	58		
(60/40)- 15TB	0	29	77	146	5	11	165	25	50	29	77	146	5	11	165	25	50		
	7	32	-	150	23	49	167	25	50	47	-	153	24	51	169	25	50		
	14	46	-	148	24	50	164	26	52	53	-	153	32	68	169	31	63		
	28	n.d.	-	137	35	73	155	33	66	n.d.	-	139	28	59	169	39	78		
(60/40)- 15TB- 2NPQ	0	27	74	147	11	24	166	24	50	27	74	147	11	24	166	24	50		
	7	35	-	149	20	44	167	27	56	48	-	153	23	50	169	25	52		
	14	50	-	149	23	51	165	24	50	51	-	153	26	57	169	23	47		
	28	n.d.	-	135	31	66	153	32	67	n.d.	-	133	25	54	169	47	98		

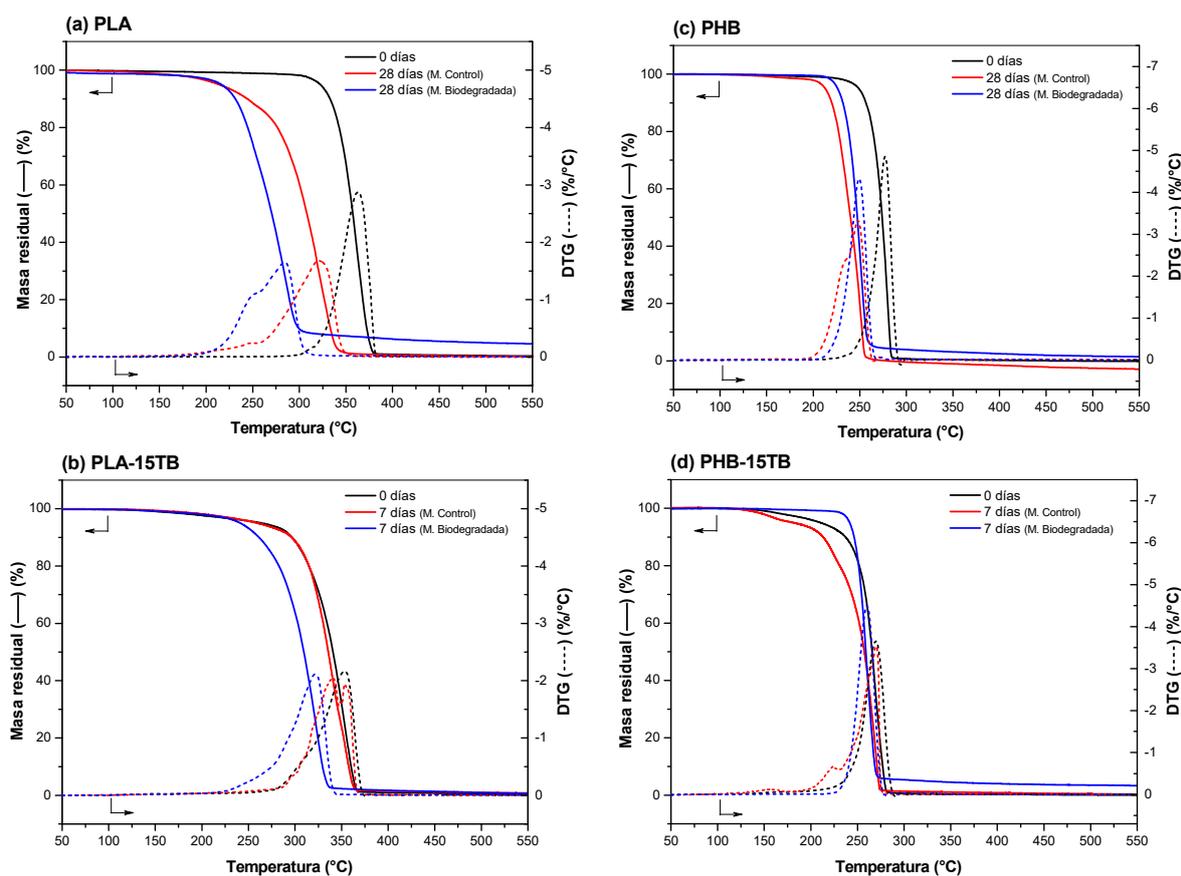
Las entalpías de fusión, y por ende el grado de cristalinidad, de la fase PLA de las películas mezcla aumentaron progresivamente con los días de incubación (tanto en el compost como en el control) y las de la fase PHB permanecieron prácticamente constantes. El mismo comportamiento fue registrado previamente para las películas de los homopolímeros. La Figura 6.13 muestra fotografías de las Muestras Control de PLA y PHB a los 21 días de incubación, en las que se puede ver que la película de PLA se volvió blanca, opaca y quebradiza. Por otro lado, la película de PHB permanece intacta (no se vuelve quebradiza, podría curvarse sin romperse). Esta es otra evidencia del pequeño aumento en la Xc del PHB y del bajo grado de reacción por hidrólisis,

pudiéndose afirmar entonces que el proceso principal por el cual degrada el PHB bajo condiciones de compostaje es la actividad enzimática de los microorganismos.



**Figura 6.13** Fotografías de las muestras control de (a) PLA y (b) PHB luego de 21 días de exposición a 58°C y 90% de HR.

Se estudió las diferencias en la estabilidad térmica entre las Muestras Control y Biodegradadas mediante ensayos de TGA. En las Figuras 6.14 y 6.15 se presentan las curvas TG y DTG para las distintas muestras a diferentes días de incubación, y en la Tabla 6.6 se recopilan los valores de las temperaturas  $T_{5\%}$  y  $T_{\max}$  obtenidos. Cabe aclarar que los ensayos termogravimétricos para este experimento fueron realizados en un instrumento TGA distinto al utilizado para los ensayos de los Capítulos anteriores. Por este motivo, los valores de las temperaturas características informados en la presente sección pueden variar con respecto a los informados anteriormente.



**Figura 6.14** Curvas TG y DTG de las películas PLA, PLA-15TB, PHB y PHB-15TB a diferentes tiempos de incubación para muestras control y biodegradadas.

Como ya fue mencionado en los Capítulos anteriores, se observó un detrimento en la estabilidad térmica de las películas de PLA y PHB originales (tiempo 0) con la adición del plastificante TB. Este resultado concuerda con la mayor velocidad de desintegración en compostaje hallada para las películas plastificadas (Figura 6.8). Las  $T_{max}$  disminuyeron considerablemente con el tiempo de incubación, principalmente para PLA y PLA-15TB. El PHB mostró más diferencias después de 7 días de incubación.

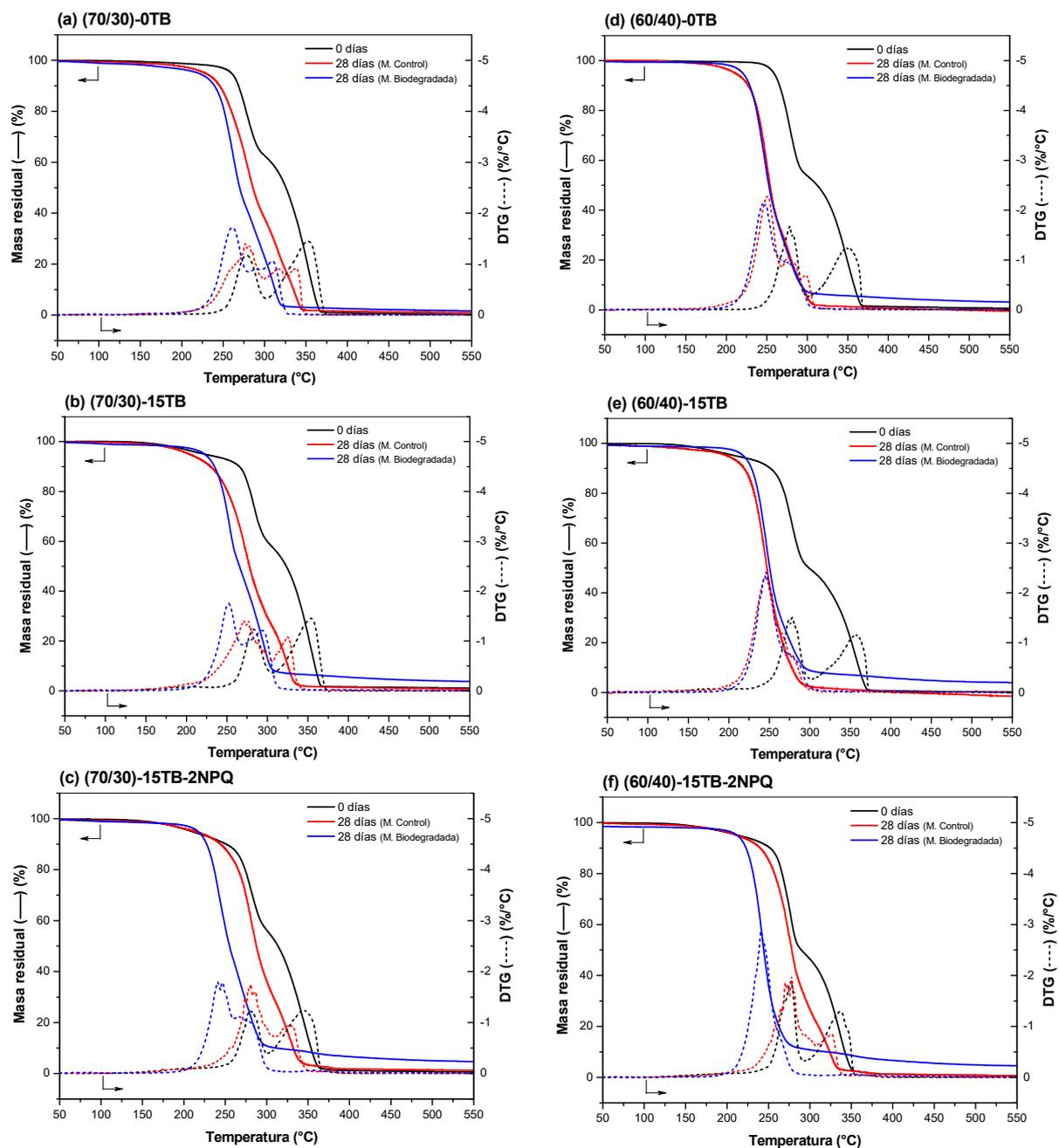


Figura 6.15 Curvas TG y DTG de las películas de los sistemas PLA/PHB (70/30) y (60/40) a diferentes tiempos de incubación para muestras control y biodegradadas.

**Tabla 6.6** Comportamiento térmico por TGA para los sistemas de PLA, PHB y PLA/PHB (70/30) y (60/40) a diferentes tiempos de incubación para muestras control y biodegradadas

	t (días)	Muestras Control			Muestras Biodegradadas		
		T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)		T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	
			Fase PLA	Fase PHB		Fase PLA	Fase PHB
PLA	0	322	363		322	363	
	28	213	319		216	284	
PLA-15TB	0	254	353		254	353	
	7	259	340		241	322	
PHB	0	250		277	250		277
	28	213		248	226		249
PHB-15TB	0	210		269	210		269
	7	186		269	242		260
(70/30)-0TB	0	260	352	278	260	352	278
	28	226	316	278	219	309	262
(70/30)-15TB	0	222	354	283	222	354	283
	28	202	325	271	222	294	252
(70/30)-15TB-2NPQ	0	210	345	282	210	345	282
	28	210	328	281	217	274	244
(60/40)-0TB	0	258	351	279	258	351	279
	28	211	278	251	220	277	245
(60/40)-15TB	0	208	358	278	208	358	278
	28	198	277	248	218	276	246
(60/40)-15TB-2NPQ	0	213	337	277	213	337	277
	28	212	326	277	212	268	241

Se observaron dos etapas de degradación para las mezclas PLA/PHB, cada una de las cuales corresponde a la degradación de los polímeros individuales. Las T<sub>max</sub> de los polímeros en la mezcla siguen el mismo comportamiento que las de los polímeros nativos con el tiempo de incubación. Nuevamente, la adición de plastificante, y posterior adición de NPQ, reduce la resistencia térmica de los polímeros en las mezclas de las Muestras Biodegradadas.

En general, las muestras incubadas en compost presentaron una estabilidad térmica más baja que las que se incuban solo en condiciones de control, ya que se suman los efectos de las degradaciones hidrolítica y enzimática.

## 6.8 Conclusiones parciales

Se evaluó el posible uso de algunas de las películas desarrolladas en este trabajo de Tesis para su aplicación como envases, realizando diferentes ensayos específicos.

Las películas procesadas a base a mezclas de PLA/PHB-TB y PLA/PHB-TB-NPQ resultaron ser transparentes con una leve tonalidad ámbar. Presentaron valores prácticamente nulos de transmitancia a la luz en el rango ultravioleta, lo que los convierte en materiales con excelentes propiedades de barrera a la luz UV. Estos resultados fueron positivos ya que, en líneas generales, se espera que un envase destinado a estar en contacto con alimentos sea transparente a la luz visible y opaco en la región ultravioleta del espectro con el fin de proteger los alimentos del deterioro oxidativo, decoloración y pérdida de sabores causados por la radiación UV.

La incorporación de PHB semicristalino a la matriz de PLA resultó ser una estrategia efectiva para disminuir la permeación de gases y vapor de agua del PLA. Sin embargo, las mejoras en el rendimiento de barrera se vieron posteriormente afectadas por la adición del plastificante. Aun así, las películas PLA/PHB-TB demostraron tener valores de permeación al vapor de agua dentro del rango de los materiales basados en PE y presentaron mayor resistencia a la transferencia de oxígeno y dióxido de carbono que el LDPE. El agregado de nanopartículas de quitina a las películas no introdujo cambios significativos ulteriores en las propiedades de barrera.

Todas las películas procesadas mostraron carácter hidrofóbico, revelando una pobre afinidad del agua con las superficies de los materiales. Esta característica es favorable para materiales destinados a estar sometidos a condiciones de alta humedad relativa.

Los ensayos de migración global realizados a las formulaciones óptimas de PLA/PHB-TB con y sin nanocarga demostraron que las películas preparadas podrían ser

utilizadas en el envasado de alimentos de carácter graso a temperatura ambiente, pero no para alimentos acuosos por superar el límite de migración global indicado en la legislación vigente para este último caso.

El análisis cualitativo de la conservación de alimentos en envases fabricados a partir de las películas procesadas, coincidió con las conclusiones derivadas de los ensayos de migración; los tiempos de conservación del alimento graso (panceta), sin presencia visible de hongos ni cambio de color perceptible, resultaron ser mayores para las películas PLA/PHB-TB.

Los ensayos de biodegradación mostraron que todos los materiales estudiados fueron visiblemente degradados después de los 28 días de incubación e incluso algunos de ellos se desintegraron de forma completa previo a ese tiempo. Todas las muestras sufrieron procesos de degradación macro y microscópicamente muy notables, aunque con diversas velocidades. Se estima que todas las películas sufren un proceso de desintegración de un mínimo del 90% del material durante el tratamiento biológico en un plazo máximo de 3 meses, uno de los tres criterios que establece la norma IRAM 29421:2018 como requisito para que un material plástico sea declarado apto para compostaje industrial.

## 6.9 Referencias

- AIMPLAS. (2016). La correcta especificación de los envases. *AINIA Centro Tecnológico Agroalimentario y AIMPLAS Instituto Tecnológico Del Plástico*.
- Arrieta, M. P., Fortunati, E., Dominici, F., Rayón, E., López, J., & Kenny, J. M. (2014a). PLA-PHB/cellulose based films: Mechanical, barrier and disintegration properties. *Polymer Degradation and Stability*, *107*, 139–149. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.010>
- Arrieta, M. P., López, J., Hernández, A., & Rayón, E. (2014b). Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. *European Polymer Journal*, *50*(1), 255–270. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.11.009>
- Arrieta, M. P., Samper, M. D., López, J., & Jiménez, A. (2014c). Combined Effect of Poly(hydroxybutyrate) and Plasticizers on Polylactic acid Properties for Film Intended for Food Packaging. *Journal of Polymers and the Environment*, *22*(4), 460–470. <https://doi.org/10.1007/s10924-014-0654-y>
- Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, *4*(9), 835–864. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>
- Avérous, L. (2008). Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. In N. Belgacem & A. Gandini (Eds.), *Monomers, Polymers and Composites from renewable resources* (pp. 433–450). Elsevier Limited Publication.
- Bradley, R. L. (1980). Effect of Light on Alteration of Nutritional Value and Flavor of Milk: A Review. *Journal of Food Protection*, *43*(4), 314–320. <https://doi.org/10.4315/0362-028X-43.4.314>
- Burgos, N., Armentano, I., Fortunati, E., Dominici, F., Luzi, F., Fiori, S., Cristofaro, F., Visai, L., Jimenez, A., & Kenny, J. M. (2017). Functional Properties of Plasticized Bio-Based Poly(Lactic Acid)\_Poly(Hydroxybutyrate) (PLA\_PHB) Films for Active Food Packaging. *Food and Bioprocess Technology*, *10*(4), 770–780. <https://doi.org/10.1007/s11947-016-1846-3>
- Coreño Alonso, J., & Mendez Bautista, M. T. (2010). Relación estructura-propiedades de polímeros. *Educación Química, Universidad Nacional Autónoma de México*, *21*(4), 291–299.
- Dhar, P., Bhardwaj, U., Kumar, A., & Katiyar, V. (2015). *Poly (3-hydroxybutyrate) / Cellulose Nanocrystal Films for Food Packaging Applications : Barrier and Migration Studies*. <https://doi.org/10.1002/pen>
- Doi, Y., Kanesawa, Y., Kunioka, M., & Saito, T. (1990). Biodegradation of microbial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules*, *23*(1), 26–31. <https://doi.org/10.1021/ma00203a006>
- Fabbri, M., Soccio, M., Costa, M., Lotti, N., Gazzano, M., Siracusa, V., Gamberini, R., Rimini, B., Munari, A., García-Fernández, L., Vázquez-Lasa, B., & San Román, J. (2016). New fully bio-based PLLA triblock copoly(ester urethane)s as potential candidates for soft tissue engineering. *Polymer Degradation and Stability*, *132*, 169–180.

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.024>

- Fortunati, E., Armentano, I., Iannoni, A., Barbale, M., Zaccheo, S., Scavone, M., Visai, L., Kenny, J. M., Maugeri, F. S., Scientifico, I., & Maugeri, V. S. (2015). *New Multifunctional Poly ( lactide acid ) Composites : Mechanical , Antibacterial , and Degradation Properties*. <https://doi.org/10.1002/app>
- Fortunati, E., Peltzer, M., Armentano, I., Torre, L., Jiménez, A., & Kenny, J. M. (2012). Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, *90*(2), 948–956. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.06.025>
- Fortunati, E., Rinaldi, S., Peltzer, M., Bloise, N., Visai, L., Armentano, I., Jiménez, A., Latterini, L., & Kenny, J. M. (2014). Nano-biocomposite films with modified cellulose nanocrystals and synthesized silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, *101*(1), 1122–1133. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.055>
- Guidotti, G., Soccio, M., Siracusa, V., Gazzano, M., Munari, A., & Lotti, N. (2018). Novel random copolymers of poly(butylene 1,4-cyclohexane dicarboxylate) with outstanding barrier properties for green and sustainable packaging: Content and length of aliphatic side chains as efficient tools to tailor the material's final performance. *Polymers*, *10*(8), 1–17. <https://doi.org/10.3390/polym10080866>
- Hambleton, A., Fabra, M.-J., Debeaufort, F., Dury-Brun, C., & Voilley, A. (2009). Interface and aroma barrier properties of iota-carrageenan emulsion-based films used for encapsulation of active food compounds. *Journal of Food Engineering*, *93*(1), 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.01.001>
- Höglund, A., Hakkarainen, M., & Albertsson, A.-C. (2010). Migration and Hydrolysis of Hydrophobic Polylactide Plasticizer. *Biomacromolecules*, *11*(1), 277–283. <https://doi.org/10.1021/bm901157h>
- Kale, G., Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M., Selke, S. E., & Singh, S. P. (2007). Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview. *Macromolecular Bioscience*, *7*(3), 255–277. <https://doi.org/10.1002/mabi.200600168>
- Li, J.-H., Miao, J., Wu, J.-L., Chen, S.-F., & Zhang, Q.-Q. (2014). Preparation and characterization of active gelatin-based films incorporated with natural antioxidants. *Food Hydrocolloids*, *37*, 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.10.015>
- Li, S., & McCarthy, S. (1999). Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide). *Biomaterials*, *20*(1), 35–44. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00226-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00226-3)
- Luzi, F., Fortunati, E., Puglia, D., Petrucci, R., Kenny, J. M., & Torre, L. (2015). Study of disintegrability in compost and enzymatic degradation of PLA and PLA nanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia Oceanica*. *Polymer Degradation and Stability*, *121*, 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.08.016>
- Martino, V. P., Ruseckaite, R. A., Jiménez, A., & Averous, L. (2010). Correlation between Composition, Structure and Properties of Poly(lactic acid)/Polyadipate-Based Nano-Biocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, *295*(6), 551–558. <https://doi.org/10.1002/mame.200900351>

- Mattioli, S., Peltzer, M., Fortunati, E., Armentano, I., Jiménez, A., & Kenny, J. M. (2013). Structure, gas-barrier properties and overall migration of poly(lactic acid) films coated with hydrogenated amorphous carbon layers. *Carbon*, 63, 274–282. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.080>
- Muhammadi, Shabina, Afzal, M., & Hameed, S. (2015). Bacterial polyhydroxyalkanoates-eco-friendly next generation plastic: Production, biocompatibility, biodegradation, physical properties and applications. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 8(3–4), 56–77. <https://doi.org/10.1080/17518253.2015.1109715>
- Paul, M. A., Delcourt, C., Alexandre, M., Degée, P., Monteverde, F., & Dubois, P. (2005). Polylactide/montmorillonite nanocomposites: Study of the hydrolytic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 87(3), 535–542. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.10.011>
- Ramos, M., Beltrán, A., Peltzer, M., Valente, A. J. M., & Garrigós, M. del C. (2014). Release and antioxidant activity of carvacrol and thymol from polypropylene active packaging films. *LWT - Food Science and Technology*, 58(2), 470–477. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.04.019>
- Renard, E., Langlois, V., & Guérin, P. (2007). Chemical modifications of bacterial polyesters: from stability to controlled degradation of resulting polymers. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 42(4), 300–311. <https://doi.org/10.1179/174327807X238918>
- Renard, E., Walls, M., Guérin, P., & Langlois, V. (2004). Hydrolytic degradation of blends of polyhydroxyalkanoates and functionalized polyhydroxyalkanoates. *Polymer Degradation and Stability*, 85(2), 779–787. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.11.019>
- Requena, R., Vargas, M., & Chiralt, A. (2017). Release kinetics of carvacrol and eugenol from poly ( hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate ) ( PHBV ) films for food packaging applications. *European Polymer Journal*, 92(April), 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.05.008>
- Rodriguez-Gonzalez, F. ., Ramsay, B. ., & Favis, B. . (2003). High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene. *Polymer*, 44(5), 1517–1526. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00907-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00907-2)
- Seoane, I. T., Manfredi, L. B., Cyras, V. P., Torre, L., Fortunati, E., & Puglia, D. (2017). Effect of Cellulose Nanocrystals and Bacterial Cellulose on disintegrability in composting conditions of Plasticized PHB Nanocomposites. *Polymers*, 9(11). <https://doi.org/10.3390/polym9110561>
- Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., & Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26(3), 246–265. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.12.005>
- Tsuji, H., & Miyauchi, S. (2001). Poly(l-lactide): VI Effects of crystallinity on enzymatic hydrolysis of poly(l-lactide) without free amorphous region. *Polymer Degradation and Stability*, 71(3), 415–424. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00191-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00191-9)
- Vogler, E. A. (1998). Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 74(1–3), 69–117. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(97\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)00040-7)

- 
- Vu, D. T., Kolah, A. K., Asthana, N. S., Peereboom, L., Lira, C. T., & Miller, D. J. (2005). Oligomer distribution in concentrated lactic acid solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 236(1–2), 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.06.021>
- Yoshie, N., Nakasato, K., Fujiwara, M., Kasuya, K., Abe, H., Doi, Y., & Inoue, Y. (2000). Effect of low molecular weight additives on enzymatic degradation of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer*, 41(9), 3227–3234. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00547-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00547-9)
- Zhang, M., & Thomas, N. L. (2011). Blending Polylactic Acid with Polyhydroxybutyrate: The Effect on Thermal, Mechanical, and Biodegradation Properties. *Advances in Polymer Technology*, 30(2), 67–79. <https://doi.org/10.1002/adv.20235>
- Zygoura, P. D., Paleologos, E. K., & Kontominas, M. G. (2011). Changes in the specific migration characteristics of packaging-food simulant combinations caused by ionizing radiation: Effect of food simulant. *Radiation Physics and Chemistry*, 80(8), 902–910. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.03.020>



# *Capítulo 7*

Conclusiones generales

---

## CAPÍTULO 7. Conclusiones generales

### 7.1 Conclusiones finales del trabajo de Tesis

De acuerdo con los objetivos planteados y los resultados obtenidos en el presente trabajo, se plantean las siguientes conclusiones generales:

1. Se estudió la compatibilidad de los poliésteres, poli (ácido láctico) (PLA) y poli (3-hidroxiбутirato) (PHB), con el plastificante tributirín (TB). El plastificante resultó ser miscible y compatible con ambos polímeros, hasta al menos un porcentaje del 20% en peso. Se obtuvieron películas homogéneas y traslúcidas basadas en PLA o PHB con distintos porcentajes de TB; la plastificación de los polímeros puros impactó directamente en las propiedades de las películas. Se registró una disminución gradual de la temperatura de transición vítrea y de la rigidez de cada polímero con el contenido de TB, y un aumento en la capacidad del PLA para cristalizar.
2. Se obtuvieron satisfactoriamente películas poliméricas homogéneas y traslúcidas a partir de mezclas de PLA y PHB utilizando TB como plastificante natural compatible con ambos polímeros. Se procesó una gama de materiales PLA/PHB plastificados con un 20% en peso de TB, utilizando un amplio rango de relaciones másicas entre ambos polímeros (variando del 30 al 70%). Se realizó una evaluación extensa del comportamiento de las mezclas. Los polímeros resultaron ser inmiscibles o parcialmente miscibles en todas las formulaciones estudiadas; esto fue evidenciado mediante ensayos estructurales, morfológicos y térmicos de

las películas. La adición de PHB altamente cristalino en una matriz de PLA actuó como agente nucleante aumentando la cristalización del PLA. Según ensayos mecánicos de tracción, la rigidez de los materiales disminuyó y la ductilidad aumentó en función del incremento en el contenido de PLA en las formulaciones. Todas las películas exhibieron propiedades mecánicas significativamente mejoradas en comparación con PLA o PHB puros y/o plastificados, logrando un efecto sinérgico de las propiedades de los componentes individuales. De todas las formulaciones ensayadas, se ha demostrado que las formulaciones con mayor contenido de PLA, es decir PLA/PHB 70/30 y 60/40, plastificadas con 20% de TB fueron las más prometedoras de esta serie para la preparación de películas flexibles.

3. Se estudió el efecto de la variación del contenido de plastificante TB en materiales a base de PLA/PHB, con relaciones másicas entre los polímeros de (60/40) y (70/30). Se procesaron y obtuvieron películas delgadas y homogéneas conteniendo 0, 10, 15 y 20% de TB. Se verificó el efecto de plastificación del TB mediante el análisis de la variación de las propiedades térmicas, mecánicas y de barrera de las películas con el contenido de TB. La incorporación de una fase dispersa de PHB altamente cristalino a la matriz de PLA sin plastificar originó la disminución de sus propiedades de barrera al vapor de agua y gases, actuando como un promotor de barrera eficiente para PLA. La plastificación de la matriz provocó el efecto contrario, aumentando la permeabilidad del material. Se concluyó que la resistencia de las películas a la transmisión de gases y vapor depende del equilibrio entre la relación PLA/PHB y el contenido de plastificante. La incorporación de un 15% de TB a matrices de PLA/PHB (60/40) y (70/30)

---

permitió obtener las películas con la mejor combinación en cuanto a propiedades térmicas, mecánicas y de barrera de la matriz plastificada. Asimismo, estas películas presentaron un comportamiento dúctil frente a ensayos uniaxiales de fractura mecánica con presencia de entalla aguda y un comportamiento semi-dúctil frente a experimentos de impacto biaxial con caída libre de dardo instrumentado. Estos materiales exhibieron características adecuadas para la fabricación de películas flexibles con una potencial aplicación en envases.

4. Se evaluó el potencial uso de las películas de PLA/PHB (60/40)-15TB y (70/30)-15TB desarrolladas para su aplicación como envases, realizando diferentes ensayos específicos. Las películas, de una leve tonalidad ámbar, resultaron ser moderadamente transparentes a la luz visible y opacas a la transmitancia de la luz en el rango ultravioleta, lo que les otorga excelentes propiedades de protección contra la radiación UV. Presentaron valores de permeación al vapor de agua dentro del rango de los materiales basados en PE y valores de permeación a oxígeno y dióxido de carbono inferiores que el LDPE. Todas las películas mostraron carácter hidrofóbico, revelando una pobre afinidad de las superficies de los materiales con el agua. Los ensayos de migración global demostraron que las películas preparadas podrían ser utilizadas en el envasado de alimentos de carácter graso; el análisis cualitativo de la conversación de alimentos en envases fabricados a partir de las películas procesadas, coincidió con las conclusiones derivadas de los ensayos de migración. Los ensayos de biodegradación en compostaje mostraron que todos los materiales estudiados fueron visiblemente degradados después de los 28 días de incubación exhibiendo signos de degradación macro y microscópicamente muy notables; algunos materiales se desintegraron de forma

---

completa antes de los 28 días de ensayo. En base a los resultados, se estimó que todas las películas se desintegrarían en un porcentaje igual o superior al 90% de su masa inicial en menos de 90 días de tratamiento biológico, uno de los tres criterios fundamentales que establece la norma IRAM 29421:2018 para considerar un material plástico como apto para compostaje industrial.

5. Se sintetizaron nanopartículas de quitina (NPQ) satisfactoriamente por medio de hidrólisis ácida a partir de quitina comercial purificada, con un tamaño de partícula uniforme. Se obtuvieron películas de nanocompuestos basados en PLA/PHB-TB y NPQ. Las micrografías de las superficies transversales de los nanocompuestos de quitina mostraron aglomeraciones de nanopartículas las cuales formaron varias partículas de tamaño micro con forma de escamas. Esto podría atribuirse a la diferencia de hidrofobicidad entre la matriz polimérica y la nanocarga, dificultando de esta manera una correcta dispersión de las nanopartículas individuales. La incorporación de un 2% de nanopartículas de quitina a las películas de PLA/PHB-15TB no generó cambios significativos en las propiedades térmicas y de barrera de los materiales, pero produjo una leve reducción de la transmisión de la luz UV y favoreció a la degradación en condiciones de compostaje. Se observó un marcado cambio en el comportamiento mecánico de los materiales de dúctiles a semi-frágiles luego de la incorporación de las NPQ, debido principalmente a la pobre dispersión de las nanopartículas en la matriz.

Como conclusión global del presente trabajo de Tesis se puede indicar que la elaboración de mezclas de los polímeros PLA y PHB y su modificación mediante la adición de plastificantes, fueron estrategias efectivas para obtener nuevos materiales en forma de películas flexibles capaces de ser empleadas en la fabricación de sistemas de envasado y, de esta forma, extender las aplicaciones de estos poliésteres. Todos los componentes (polímeros y aditivos) de las mezclas y nanocompuestos aquí procesados se obtuvieron de recursos naturales, renovables y totalmente biodegradables, lo que los convierte en alternativas sostenibles a los polímeros convencionales de alto impacto medioambiental utilizados en la fabricación de envases.

## **7.2 Trabajo a futuro**

Tras las conclusiones obtenidas en el presente trabajo y considerando la potencial aplicación para el envasado de las películas poliméricas flexibles a base de PLA/PHB y plastificante, se plantean nuevos retos que será necesario abordar en un futuro próximo. De esta forma, la continuación del presente trabajo se planteará de acuerdo a los siguientes criterios:

- Realizar una modificación hidrofóbica superficial de las nanopartículas de quitina con el objeto de incrementar su compatibilidad con las matrices poliméricas de PLA y PHB.
  
- Estudiar el efecto de la variación de la concentración de nanopartículas de quitina en las propiedades finales de las películas basadas en PLA y PHB.

- Realizar un estudio del efecto antibacteriano de los materiales desarrollados debido a la presencia de las nanopartículas de quitina.
- Realizar estudios de envejecimiento para evaluar la estabilidad con el tiempo de las películas almacenadas en condiciones ambientales controladas acordes a su posible aplicación. Estudiar la variación de sus propiedades estructurales, térmicas, mecánicas y de barrera con el tiempo con respecto a las originales.
- Estudiar la fotodegradación por radiación UV de las películas y evaluar su estabilidad con el tiempo. Estos ensayos simulan las condiciones de servicio a las que estarían sometidos los materiales (luz solar, luz UV en supermercados).
- Evaluar la utilización de distintas técnicas de procesamiento para la producción de las películas, como extrusión, inyección o soplado. Optimizar las condiciones de procesamiento para mejorar el rendimiento de las películas.
- Estudiar la plastificación de las películas con un plastificante de tipo polimérico, como el poli (adipato de dietilenglicol), con el objetivo de disminuir los fenómenos de migración y extender la aplicación de las películas para estar en contacto con diferentes clases de alimentos.



*Producción  
Científica*

## Producción científica

Algunos de los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral han dado lugar a las siguientes publicaciones y presentaciones a congresos:

### Publicaciones en revistas internacionales

D'Amico, D. A., Iglesias Montes, M. L., Manfredi, L. B., & Cyras, V. P. (2016). Fully bio-based and biodegradable polylactic acid/poly(3-hydroxybutyrate) blends: Use of a common plasticizer as performance improvement strategy. *Polymer Testing*, 49, 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.11.004>

Iglesias Montes, M. L., D'Amico, D. A., Manfredi, L. B., & Cyras, V. P. (2019). Effect of natural glyceryl tributyrate as plasticizer and compatibilizer on the performance of bio-based polylactic acid/poly(3-hydroxybutyrate) blends. *Journal of Polymers and the Environment*, 27(7), 1429–1438. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01425-y>

Iglesias Montes, M. L., Luzi, F., Dominici, F., Torre, L., Cyras, V. P., Manfredi, L. B., & Puglia, D. (2019). Design and Characterization of PLA Bilayer Films Containing Lignin and Cellulose Nanostructures in Combination With Umbelliferone as Active Ingredient. *Frontiers in Chemistry*, 7(March), 1–13. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00157>

Iglesias Montes, M. L., Cyras, V. P., Manfredi, L. B., Pettarín, V., & Fasce, L. A. (2020). Fracture evaluation of plasticized polylactic acid / poly (3-hydroxybutyrate) blends for commodities replacement in packaging applications. *Polymer Testing*, 84(November 2019), 106375. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106375>

## Presentaciones en congresos

Iglesias Montes, M. L., Luzi, F., Puglia, D., Manfredi, L. B., Cyras, V. P. Disintegration under composting conditions of PLA/PHB/TB films. XIII Simposio Argentino de Polímeros (SAP 2019), Buenos Aires, Argentina, 9-11 de octubre, 2019.

Iglesias Montes, M. L., Luzi, F., Puglia, D., Cyras, V. P., Manfredi, L. B. PLA bilayer films containing lignin nanoparticles in combination with umbelliferone as active agent. XIII Simposio Argentino de Polímeros (SAP 2019), Buenos Aires, Argentina, 9-11 de octubre, 2019.

Iglesias Montes, M. L., Luzi, F., Puglia, D., Cyras, V. P., Manfredi, L. B. Disintegration under composting conditions of poly(lactic acid) / poly(3-hydroxybutyrate) plasticized films. XVI Simposio Latinoamericano de Polímeros (SLAP 2018) y XIV Congreso Iberoamericano de Polímeros (CIP 2018), Mar del Plata, Argentina, 6-9 de noviembre, 2018.

Iglesias Montes, M. L., Fasce, L. A., Pettarin, V., D'Amico, D. A., Manfredi L. B., Cyras, V. P. Mechanical performance under severe stress conditions of plasticized polylactic acid/poly(3-hydroxybutyrate) blends. Fifth International Symposium Frontiers in Polymer Science, Sevilla, España, 17-19 de mayo, 2017.

Iglesias Montes, M. L., D'Amico, D. A., Cyras, V. P., Manfredi L. B. Effect of the addition of a natural compatibilizer on mechanical, thermal and barrier properties of polylactic acid/ poly(3-hydroxybutyrate) blends. Fifth International Symposium Frontiers in Polymer Science, Sevilla, España, 17-19 de mayo, 2017.

Iglesias Montes, M. L., Fasce, L. A., D'Amico, D. A., Manfredi L. B., Cyras, V. P. Fractura de mezclas poli(3-hidroxibutirato)/ácido poliláctico. Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2016, Córdoba, Argentina, 22-25 de noviembre, 2016.

Iglesias Montes, M. L., D'Amico, D. A., Cyras, V. P., Manfredi L. B. Mezclas poli(3-hidroxibutirato)/ácido poliláctico: efecto del agregado de un plastificante natural.

Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2016, Córdoba, Argentina, 22-25 de noviembre, 2016.

D'Amico, D.A., Iglesias Montes, M. L., Manfredi, L. B., Cyras, V. P. Thermal degradation kinetic analysis of polylactic acid/tributyryn blends. II Workshop on Bio-degradable Polymers and Biocomposites III Workshop BIOPURFIL, Bio-based Polyurethane Composites with Natural Fillers, Buenos Aires, Argentina, November 11-13, 2015.

Iglesias Montes, M. L., D'Amico, D. A., Manfredi, L. B., Cyras, V. P. Analysis of miscibility and permeability in polylactic acid/tributyryn blends. II Workshop on Bio-degradable Polymers and Biocomposites III Workshop BIOPURFIL, Bio-based Polyurethane Composites with Natural Fillers, Buenos Aires, Argentina, November 11-13, 2015.

D'Amico, D. A., Iglesias Montes, M. L., Manfredi, L. B., Cyras, V. P. Mezclas basadas en polihidroxibutirato y ácido poliláctico: utilización de un plastificante común como estrategia de procesamiento. XI Simposio Argentino de Polímeros - SAP 2015, Santa Fe – Argentina, 20 al 23 de octubre de 2015.

