

Evaluación de películas bicapa para
envases totalmente biodegradables
a partir de papel de celulosa y
Polihidroxitirato (PHB).

Proyecto final de la carrera de grado Ingeniería en Materiales.

Autora: María Soledad Commisso (soledad.commisso@yahoo.com.ar)

Directora: Analía Vázquez (anvazque@fi.mdp.edu.ar)

Codirectora: Viviana P. Cyras (vpcyras@fi.mdp.edu.ar)

"La capacidad destructora del hombre es infinita...afortunadamente
el universo también lo es", Albert Einstein



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/).

Agradecimientos.

A mis padres que trabajaron toda su vida para que no nos faltará nada y para que tengamos todas las oportunidades que ellos no tuvieron. Ellos me enseñaron que en la vida hay que luchar, no importa cuantas veces caigamos siempre es posible levantarse.

A mis hermanos, Adri, Naty y Pablo por acompañarme siempre y confiar en mí. A mi melli, Lau, mi mejor amiga y compañera.

A mis sobrinos, por que son los únicos que sin importar las circunstancias en las que esté, logran sacarme una sonrisa. A mis cuñados.

A mi directora del trabajo, Dra. Analía Vázquez, por su asesoramiento y estímulo para seguir creciendo intelectualmente.

A mi codirectora, Dra. Viviana P. Cyras, por su predisposición permanente e incondicional en aclarar mis dudas y por sus substanciales sugerencias durante la redacción de este trabajo, por su amistad.

A mis amigos y compañeros de la carrera que hicieron de la facultad mi segundo hogar durante todo este tiempo. A mis mejores amigos (Vicky, Toto, Leo y Sofi) por bancarme y estar siempre a mi lado.

A la gente que trabaja en el INTEMA, por su gentileza y colaboración.

A Adriana Mauri de CIDCA por su colaboración en el ensayo de permeación de vapor de agua.

A la Ing. María Echeverría y al Ing. Osvaldo Moncada del departamento de metalurgia de la Facultad de Ingeniería, por su aporte en la determinación de la rugosidad del material.

Y a muchas personas más que estuvieron en estos años...

Muchas gracias!

Índice.

Resumen	6
Objetivos	7
Hipótesis de trabajo	7
Introducción	8
¿Qué es la degradación?	13
Los Bioplásticos	13
Comparación de los bioplásticos con los plásticos tradicionales	14
Materiales Compostables	15
Polihidroxitirato (PHB)	16
Celulosa	18
Materiales utilizados	19
Preparación de los films bicapa	19
Caracterización	20
Resultados y Discusión.	
Caracterización de los materiales utilizados.	
Polihidroxitirato.	
Caracterización térmica	23
Espectroscopia Infrarroja	24
Difracción de Rayos X	26
Contenido de humedad de equilibrio	27
Permeación de vapor de agua	28
Rugosidad Superficial	29
Tensión Superficial	30
Propiedades Mecánicas	32
Papel de Celulosa.	
Caracterización térmica	34
Espectroscopia Infrarroja	35
Difracción de Rayos X	36
Contenido de humedad de equilibrio	37
Permeación de vapor de agua	38
Absorción de agua	38
Rugosidad Superficial	39
Tensión Superficial	39

Propiedades Mecánicas	39
Compuestos de papel y PHB producidos por casting.	
Caracterización térmica	42
Espectroscopia Infrarroja	45
Difracción de Rayos X	46
Contenido de humedad de equilibrio	47
Permeación de vapor de agua	48
Absorción de agua	49
Rugosidad Superficial	49
Tensión Superficial	50
Propiedades Mecánicas	51
Micrografía Electrónica	56
Compuestos de papel y PHB producidos por moldeo por compresión.	
Caracterización térmica	61
Espectroscopia Infrarroja	63
Difracción de Rayos X	64
Contenido de humedad de equilibrio	65
Permeación de vapor de agua	66
Absorción de agua	67
Rugosidad Superficial	67
Tensión Superficial	68
Propiedades Mecánicas	70
Micrografía Electrónica	73
Compuestos de papel y PHB prensados con tratamiento de la celulosa.	
Propiedades Mecánicas	79
Adhesión	81
Absorción de agua	82
Micrografía Electrónica	82
Comparación de los materiales obtenidos por Casting y por Prensado.	
Cristalinidad	84
Propiedades de barrera	84
Propiedades Mecánicas	87

Conclusiones	94
Referencias	96
Anexo I. Dificultades encontradas al desarrollar el proyecto	98
Anexo II. Permeación de vapor de agua	98
Anexo III. Propiedades mecánicas de los compuestos con humedad	99
Anexo IV. Compuestos con tratamiento químico de la celulosa	99

Resumen

Los polímeros son muy utilizados para el packaging de alimentos. Sin embargo, debido a su lenta degradación y al previsto agotamiento de las reservas mundiales de petróleo, el uso de polímeros trae significativos problemas ambientales. Por ello, es necesario reemplazarlos por Bioplásticos que se degraden en períodos de tiempo más cortos cuando están expuestos a ambientes biológicamente activos.

El papel puede cumplir una función muy importante en el packaging de alimentos. Es un material con excelentes propiedades mecánicas, sin embargo, su permeabilidad a los gases es muy alta, además su naturaleza hidrofílica es uno de los mayores retos. Actualmente, para la utilización del papel en la industria alimenticia, se recurre a un recubierto con una fina capa de un plástico sintético que provee al material de propiedades de barrera a los gases y al agua. La alternativa que se propone en este trabajo es lograr un material 100% bioplástico, utilizando un material hidrofóbico biodegradable, que actúe como barrera.

El alto costo de producción del PHB ha llevado a que su uso como "plástico" actualmente no sea de uso masivo, además los films de PHB son típicamente muy frágiles, lo que limita su uso para aplicaciones que requieren alta resistencia. Por ello, se propone preparar materiales compuestos de bioplásticos y fibras naturales u otros polímeros llevando a materiales de menor costo y mejores propiedades mecánicas.

En este trabajo se desarrolló un material compuesto bicapa conformado por PHB y papel de celulosa (PC), utilizando dos métodos de procesamiento distintos, uno aplicable a escala de laboratorio (casting con solvente) y otro de posible aplicación industrial (Moldeo por compresión). El PHB es un termoplástico con una alta cristalinidad e hidrofóbico, por ello es que para lograr una mejor compatibilidad con un material hidrofílico como lo es la celulosa se le realiza un tratamiento superficial a la misma para el moldeo por compresión.

La caracterización mecánica, térmica y morfológica fue llevada a cabo mediante ensayos de tracción uniaxial, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), absorción de humedad, absorción de agua,

permeación de vapor de agua y ensayo de la gota para el cálculo de la tensión superficial.

Objetivos.

- Obtener biocompuestos a partir de polihidroxitirato y papel de celulosa para uso en envases y/o embalaje. Estudiar las condiciones óptimas para obtener las películas: por impregnación del papel de celulosa con una solución de PHB y por compresión.
- Determinar la influencia del polihidroxitirato en el papel de celulosa, buscando definir el porcentaje óptimo del mismo para mejorar las propiedades mecánicas y de barrera.

Hipótesis de trabajo.

1. Es posible lograr bicapas de estos materiales por impregnación del papel y por compresión.
2. Es posible mejorar las propiedades de barrera del papel de celulosa, manteniendo las propiedades mecánicas del mismo.

Introducción.

Uno de los mayores problemas ambientales es la generación incontrolada de residuos, que acaban acumulándose como fase final de una cadena de producción y de consumo que no tiene fácil solución. La mayoría de las veces se intenta buscar la solución una vez que el problema existe, es decir, cuando ya tenemos los residuos delante. Pocas veces se plantea la cuestión a la inversa, orientando toda la cadena de un producto no sólo a la eliminación de los residuos que genera, sino contemplando todos los aspectos ambientales durante su ciclo de vida, lo que requiere una planificación, en la cual se diseñe considerando el medio ambiente, desde el inicio del proceso.

El reciclado es y será un método importante para la solución de este problema, pero es una solución que se produce sobre el residuo ya generado, además el reciclado no siempre es una respuesta efectiva en el caso de algunos materiales plásticos.

Los polímeros biodegradables son una solución desde el origen del problema ya que los productos realizados con esta materia no generan un residuo al descomponerse en un tiempo razonable (son compostables y por tanto desaparecen a la vista).

Además estos materiales suponen un ahorro importante de petróleo, base de los plásticos "tradicionales".

Por lo tanto son materiales claramente alternativos a los tradicionales (commodities) por las siguientes razones [1]:

- Razones legislativas:

El Protocolo de Kyoto, marco de referencia para toda política medioambiental, establece:

.... que los países industrializados reducirán sus emisiones de gases efecto invernadero en un 25% respecto a 1990. El objetivo es que se reduzca la cantidad de dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, etc entre 2008 y 2012.

- Razones medioambientales:

El consumo anual de plásticos está entorno a las 100 millones de toneladas, un 32% de ellas en Europa. El consumo anual de plástico per

cápita ha pasado de 20 Kg en 1990 a 33 kg. La capacidad de los vertederos y plantas de tratamiento ha sido definitivamente desbordada. Las alternativas para el reciclado (químico, mecánico e incineración con recuperación de energía) no son suficientemente viables ecológicamente hablando.

Los plásticos producidos por las bacterias son biodegradables, por lo cual se puede evitar la contaminación del medio ambiente. A esta ventaja ecológica se agrega el hecho de que para la fabricación de estos bioplásticos puede utilizarse como materia prima lactosuero, un subproducto de la industria láctea que es altamente contaminante [2].

- Razones Técnicas:

Sustitución.

Los polímeros biodegradables ya están demostrando que son materiales alternativos a los plásticos tradicionales (commodities) en aplicaciones como: envase para alimentos, agricultura, automoción y construcción.

Normalización.

Ya existen normas internacionales que establecen los requisitos técnicos para estos nuevos plásticos y que están ayudando a su promoción en sectores tan importantes como el de envases y embalaje:

- EN 13432:2000. Envases y embalajes. Requisitos de los envases y embalajes valorizables mediante compostaje y biodegradación.

- ASTM D-5488 esta norma estadounidense fue creada con el objetivo de informar sobre los envases hechos con plásticos biodegradables a los consumidores y usuarios. Incluye especificaciones sobre la producción, uso y eliminación de los materiales y de los propios envases [1].

- Razones económicas:

Mercados potenciales: el mercado para los productos realizados con estas nuevas materias primas está aún desarrollándose. Productos y tecnologías, al día de hoy, están a medio camino entre las pruebas de laboratorio y su lanzamiento definitivo al mercado. En Europa, se calcula que estas materias primas pueden suponer unos 40 millones de toneladas [1].

Los polímeros biodegradables ya se encuentran en grandes sectores como son: envase-embalaje, agricultura, juguetes, etc. Pero todavía con cuotas de mercado muy pequeñas.

Pero esta tendencia puede acelerarse mediante políticas que generalicen la utilización de polímeros biodegradables como productos más respetuosos con el medio ambiente, frente a los plásticos tradicionales.

Según una estimación del IBAW (International Biodegradable Polymers Association & Working Groups) el consumo en toneladas para Europa sería:

Tabla 1. Comparación en las cantidad consumidas de bioplásticos en el sector de envases y embalajes frente al consumo total de productos bioplásticos [1].

Millones tn	2001	2003
Consumo total de polímeros biodegradables	20	35- 40
Consumo total de Polímeros biodegradables en el sector de envases-embalajes.	1	5-10

Se buscan aplicaciones en productos de uso masivo que ayuden a abaratar el alto precio de la materia prima. Al aumentar la escala de producción, es posible reducir el costo de los productos.

La innovación en el caso de los polímeros biodegradables se produce tanto en el producto como en el mercado ya que la tecnología para la transformación de esta nueva materia prima es la misma que para los plásticos convencionales. En consecuencia la inversión en maquinaria no es una barrera para el uso de estos nuevos materiales.

- Tendencia industrial.

La presencia de productos realizados con polímeros biodegradables aumentará cuando los precios de la materia prima descienda.

Actualmente se está potenciando aquellos polímeros biodegradables con un componente agrícola lo que supone una atractiva alternativa para este sector: agricultura industrial, ya que produce un valor agregado sobre sustancia de muy bajo costo y disponibles. Los polímeros biodegradables tienen una gran proyección en los envases plásticos alimenticios

descartables porque este mercado tiene necesidad de envases de un solo uso (consumo masivo). Por otro lado, la política europea establece unas prioridades medioambientales en cuanto a gestión de residuos:

- reducción de residuos
- promoción de productos reciclables y reutilizables.

En algunos países (Alemania, Bélgica, etc.) los productos hechos con polímeros biodegradables han sido etiquetados como "compostables" gracias a la certificación y normalización por parte de organismos oficiales [1]. En Latinoamérica, en Brasil se fabrican industrialmente algunos polímeros biodegradables y en la Argentina, desde hace unos años, los investigadores del Laboratorio de Ecología y Genética Microbiana del Departamento de Química Biológica, FECyN, UBA, concentran su labor en la producción de Polihidroxiclcanoatos [2].

- Precios

A continuación se presenta un cuadro comparativo de precios entre polímeros biodegradables y plásticos tradicionales.

Tabla 2. Comparación de precios entre polímeros tradicionales y bioplásticos. En estos últimos, el precio depende de la materia prima utilizada para producirlos [1].

Plásticos tradicionales(EUR/kg) (Commodities)		Polímeros Biodegradables (EUR/kg)		
			2000	2003
PEAD	0.92	PLA	3.00	1.5
			4.00	2.0
PEBD	0.85	Almidón base polímero	2.00	0.75
			4.00	2.5
PEBDL	0.85	Poliéster Biodegradable	3.50	2.0
			5.0	3.0
PP	0.82 - 0.89	Lignina & base vegetal	4.55	-
			10.22	
PS	1.17 - 1.22	Diacetato de celulosa	6.2	-
PVC	0.81	Végémat (maíz)	1.00	

Fuente: Escalix

Pese a la tendencia a la baja en los últimos años, no hay duda que los precios de los polímeros biodegradables permanecen muy elevados y por tanto poco competitivos. Esto hace que el empresario no advierta en ellos

aun alternativa viable a los plásticos tradicionales. Los altos costos de esta materia prima vienen establecidos por:

- Fuerte gastos en I+D
- Inversión en plantas de producción. Aunque ya existen plantas de producción y distribución en Europa, EEUU, Brasil y Japón.
- Al día de hoy la cantidad producida de estos materiales es muy pequeña.
- Proceso de fabricación.

Un paulatino descenso de los precios, en comparación con los plásticos tradicionales, es esencial para que accedan a nichos de mercado importantes. Esto debería ocurrir gracias al aumento acumulado de la producción, a la economía de escala y a la contribución del I +D.

La falta de información por parte de los fabricantes de estas materias primas, debería ser otra de las barreras a saltar. Las especificaciones técnicas de estos productos no llegan al detalle del de los plásticos tradicionales generando cierta desconfianza entre los empresarios que no ven asegurado un satisfactorio comportamiento técnico (de los polímeros biodegradables) en comparación con los plásticos tradicionales.

Aunque en el caso de los polímeros biodegradables en contacto con alimentos cumple rigurosamente con la legislación estadounidense (FDA).

Sin duda, es necesario generalizar una "cultura industrial" hacia estas nuevas materias primas. Algunas ventajas que las industrias deben aprovechar son [3]:

- Ventaja de Marketing: el hecho de que los biopolímeros son recursos naturales renovables, por lo que complementan el concepto de Sustentabilidad.
- Ventaja Funcional: los biopolímeros poseen algunas propiedades específicas que no las presentan los polímeros tradicionales, como sus propiedades de barrera de oxígeno, dióxido de carbono y vapor de agua. Con estas propiedades se puede lograr una extensión en la vida útil del alimentos almacenado, aunque sea muy modesta.
- Ventaja en el costo de residuos: existe una ventaja aprovechable si el recipiente (bioplástico) puede ser desechado junto con el alimento

que contiene. Además, los bioplásticos pueden ser incinerados industrialmente sin la liberación de gases indeseables.

- Demandas Legislativas: el aumento en la utilización de productos de un solo uso ha llevado a algunas autoridades a introducir impuestos en los mismos (ejemplo: en Kassel, Alemania). Los productos biodegradables pueden lograr una reducción de esos impuestos.

¿Qué es la degradación?

En el caso de los plásticos, se dice que un plástico es degradable cuando su estructura química puede sufrir cambios significativos en condiciones ambientales específicas, que resultan en una pérdida de algunas propiedades que pueden variar según el test que se aplique y la unidad de tiempo en que se aplique dicho test. (Definición de la American Society for Testing & Materials - ASTM). Existen tres acciones que llevan a la degradación de los plásticos degradables: biológica, química, fotodegradación o combinación de ellas.

El término biodegradable es el reconocimiento de que en la biosfera, existe al menos una enzima que puede acelerar la ruptura de enlaces químicos de la cadena polimérica. Esto no asegura que un polímero biodegradable siempre se degrade. De hecho, la degradación no ocurrirá si el ambiente no es el adecuado, o no se degradará en un período corto de tiempo. El término biodegradable no indica que el proceso sea rápido [2].

Los "Bioplásticos"

A lo largo de la primera mitad del siglo XX, la investigación de materiales sintetizados a partir de ácido glicólico y otros ácidos - alcoholes fue abandonada porque los polímeros resultantes eran demasiado inestables para su utilización industrial a largo plazo, no perduraban en el tiempo. Hoy se está potenciando el uso de polímeros bioplásticos precisamente por esa misma característica, su inestabilidad, en principio no deseada y hoy tenida en cuenta como un factor de reducción o eliminación de residuos. Los bioplásticos de nueva generación retienen sus propiedades físico-químicas termoplásticas a lo largo del ciclo de vida del producto manufacturado pero, una vez depositado en condiciones de compostaje, se biodegradan completamente del mismo modo que los residuos orgánicos. Es decir,

pueden ser transformados a través de microorganismos en agua, dióxido de carbono y/o metano, a un ritmo equivalente o superior que el de la celulosa. La inestabilidad propia de estos termoplásticos -causada por la biodegradación- los convierte en buenas herramientas para reducir residuos [4].

Comparación de los Bioplásticos con los plásticos tradicionales.

Para evaluar el potencial de los bioplásticos como packaging para la industria de los alimentos, hay que analizar ciertas propiedades intrínsecas de los materiales, como sus propiedades mecánicas, térmicas, y sus propiedades de barrera. Uno de los retos que debe afrontar la industria de packaging de alimentos es que la duración del bioplástico sea superior a la vida útil del producto. La base biológica del material recipiente debe permanecer estable sin cambios en sus propiedades mecánicas o de barrera.

A continuación se muestran comparaciones de distintas propiedades de los bioplásticos más utilizados con los materiales plásticos tradicionales.

Tabla 3. Comparación de propiedades de polímeros tradicionales con algunos plásticos biodegradables [4], [5], [6] y [7].

PROPIEDADES \ MATERIAL	PHB	MATER BI	PCL	PP	LDPE
Densidad. (g/cm ³)	1.23	1.29	1.14	0.90	0.96
Resistencia a la tracción.	32 MPa	22 MPa	17 MPa	35 MPa	10 MPa
Elongación a la rotura. (%)	10	340	394	200	620
Temperatura de transición vítre.	9°C	-50°C	-59°C	-10°C	-30°C
Temperatura de fusión.	175°C	110°C	59°C	169°C	130°C

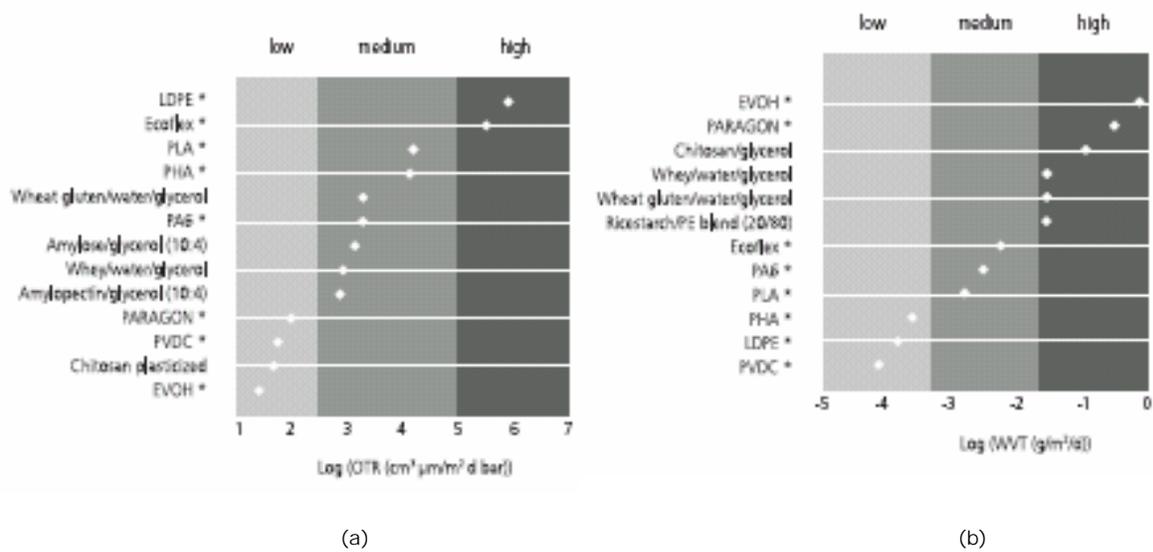


Figura 1. Comparación de la (a) Permeación de Oxígeno (b) Transmisión de vapor de Agua de materiales bioplásticos con plásticos tradicionales [8].

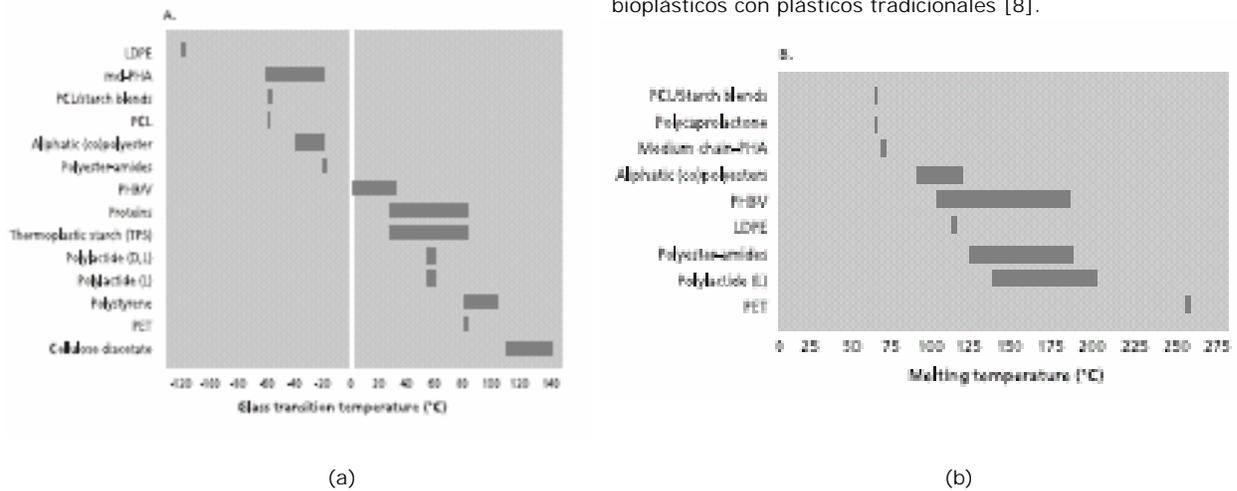


Figura 2. Comparación de las propiedades térmicas de los bioplásticos con los plásticos tradicionales. (a) Temperatura de transición Vitrea. (b) Temperatura de Fusión [8].

Materiales Compostables.

El tiempo indicado como compostaje, es el tiempo para el cuál se desintegró un nivel aceptable del material. Esto significa que el material original ya no es reconocible. El tiempo de compostaje no es el tiempo que se requiere para la biodegradación total, pero el compost, puede ser utilizado para ayudar a que el proceso se complete. A continuación se presenta una comparación de tiempo de compostaje para distintos materiales.

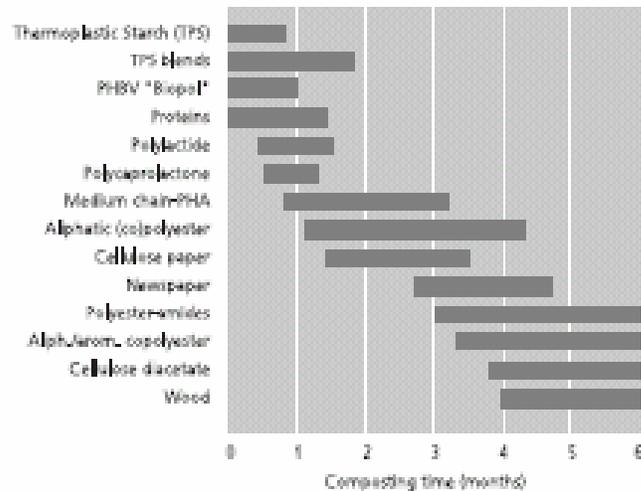


Figura 3. Comparación del tiempo de compostaje para bioplásticos y plásticos tradicionales. Los tiempos son calculados para un nivel de tecnología intermedia [8].

El PHA es completamente compostable y puede ser biodegradado en muchos ambientes. Se biodegrada en agua o en tierra, y compostable en condiciones aeróbicas o anaeróbicas. Cuando es expuesto a organismos naturales, se descompone rápidamente en dióxido de carbono y agua.

PHB (Polihidroxibutirato).

Los Polihidroxialcanoatos (PHA) son una familia de biopolímeros sintetizados por numerosas bacterias, se encuentra como inclusiones discretas de 0.2-0.5 μ m de diámetro en el citoplasma de las células (ver Figura 4). Normalmente, el PHA natural posee biodegradabilidad, por ello numerosas investigaciones se han llevado a cabo para utilizar el PHA como plásticos biodegradables. El Polihidroxibutirato pertenece a la familia de PHA [9] (ver Figura 5).

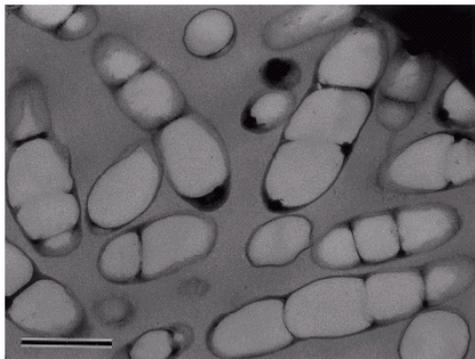


Figura 4. Micrografía electrónica de transmisión de una zona de la célula que contiene PHB [10].

Desde 1925, el Polihidroxiбутирато (PHB) ha sido producido por fermentación bacteriana. Lo producen una gran variedad de bacterias, como material de reserva de energía intracelular. Se conocen por lo menos, 75 diferentes géneros de bacterias que acumulan PHB como gránulos intracelulares, los más estudiados son Alcaligenes, Azobacter, Bacillus y Pseudomonas. El PHB es sintetizado bajo condiciones controladas de crecimiento de colonias. Cuando en el ambiente próximo al microorganismo escasea algún nutriente esencial como Nitrógeno, Azufre o Fosfatos, pero hay excesos de Carbono, algunas células acumulan a este último y sintetizan PHB, pudiendo acumular desde 60 al 80% de su peso en PHB. Alcaligenes eutrophus es el organismo más utilizado para la producción de PHB porque es de fácil crecimiento, acumula grandes cantidades de PHB (hasta un 80% del peso de sus células en seco) en un medio simple, y la fisiología y la bioquímica que llevan a la producción de PHB son bien conocidas [9].

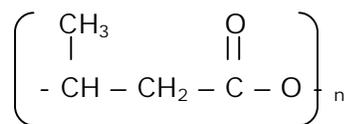


Figura 5. Estructura química de: Poli 3-hidroxiбутирато (PHB).

Los films de PHB son degradados por numerosos microorganismos (bacterias, hongos y algas) en varios ecosistemas. Cuando el microorganismo entra en contacto con el polímero, segrega enzimas que rompen enlaces en las cadenas poliméricas disminuyendo el peso molecular promedio.

Los PHA poseen baja permeación de vapor de agua y muy cercana a la de LDPE (Polietileno de baja densidad). Es esta una propiedad que los hace muy interesantes para ser aplicados como envases para alimentos. El PHB posee un comportamiento mecánico similar al Polipropileno Isotáctico (iPP) y una temperatura de fusión muy cercana al mismo (175-180°C). Su temperatura de transición vítrea se encuentra alrededor de los 9°C y su elongación a la rotura (entre el 3 y el 10%) es marcadamente inferior a la del iPP (400%). Una de las mayores desventajas que presenta es el rápido envejecimiento que sufre el homopolímero [3].

Celulosa.

La celulosa fue reconocido como material de las células de las plantas por Anselm Payen en 1838. Es uno de los polímeros naturales más abundantes en la tierra. Es un material barato, pero su utilización resulta dificultosa debido a su naturaleza hidrofílica y a su estructura cristalina [11].

La celulosa es un polímero lineal compuesto por unidades de glucosa unidas por enlaces covalentes formando parte de la cadena principal. Los monómeros se unen por enlaces éter a través de una reacción de condensación entre el grupo 1-hidroxi de una unidad y el grupo 4-hidroxi de otra. En la Figura 6 se muestra su estructura química. La cadena adopta una configuración en la que todos los grupos funcionales quedan en posiciones ecuatoriales causando que se extienda casi en línea recta, y es por ello que es un buen formador de fibras. Sus cadenas se mantienen unidas a través de Puentes de Hidrógeno [12].

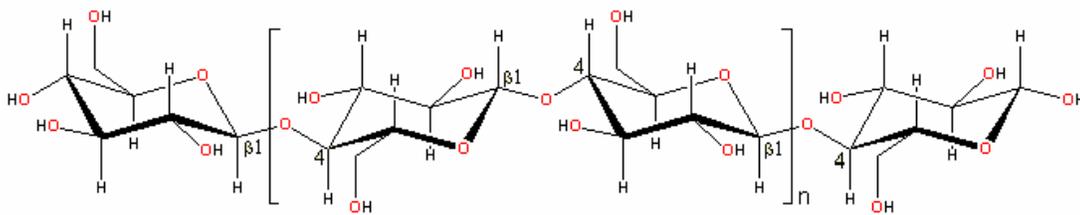


Figura 6. Estructura Química de la Celulosa.

La celulosa presenta secciones cristalinas unidas por zonas amorfas. La estructura en general es de agregados con extensos poros capaces de retener agua en grandes cantidades por capilaridad.

Materiales utilizados.

Se utilizó un polímero biodegradable, Polihidroxibutirato (PHB). Es un producto blanco con alto grado de pureza con un peso molecular entre 250.000 y 600.000, provisto en pellets por PHB Industrial S/A Brasil. La materia prima para la producción de sus pellets es sacarosa, y el proceso utilizado es biosíntesis por fermentación aeróbica de una bacteria de género alcalígeno. También se utilizó papel de Celulosa (CP), más específicamente de Jute provisto por Celesa Celulosa de levante S.A.

Preparación de los Films Bicapa.

Se utilizaron dos técnicas para la fabricación de los compuestos bicapa.

En la primera se obtuvieron los biocompuestos por un proceso de casting con solvente. Se realizaron compuestos con diferentes cantidades de PHB (2, 5, 10 y 15% p/p). La solución homogénea de PHB con cloroformo se prepara a 60°C a 300 rpm, por el menor tiempo posible para evitar la degradación del PHB (aproximadamente 10 min.). La solución es colada en cápsulas de Petri que contienen discos de papel de celulosa y se mantienen cubiertos con vidrio a temperatura ambiente para que la evaporación del solvente sea lenta y lo más uniforme posible, durante 24 horas. Luego, los films se almacenan por 15 días para permitir la completa cristalización del PHB.

La segunda técnica de procesamiento consiste en moldeo por compresión. El papel de celulosa es prensado con un film de PHB obtenido por casting. Nuevamente, se prepararon compuestos con diferentes porcentajes de PHB (5, 10, 15 y 20% p/p), prensando a una temperatura de 160°C para lograr la fusión del PHB pero sin llegar a degradarlo, y con una presión de 50 Kg/cm². Con este procesamiento se introdujo como una variante más el tratamiento del papel de celulosa para una mejor compatibilidad con el PHB.

El tratamiento superficial consistió en un tratamiento químico con ácido acético durante 15 minutos, luego se lo lavo con alcohol etílico para retirar el ácido que no reaccionó y se lo secó en una estufa a 60°C durante 24hs. Por último, se prensó el papel tratado con la película de PHB.

Luego, las películas se almacenaron por 15 días al igual que en el caso de casting con solvente.

Caracterización.

Una vez obtenidos los compuestos bicapa, se realizó un análisis térmico gravimétrico con un Mettler TA a 4000 a una velocidad de 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno. El peso de las muestras fue de 3-7 mg.

Se realizaron corridas en un calorímetro diferencial de barrido a una velocidad de 10°C/min bajo una corriente de nitrógeno desde -40°C hasta 300°C. A partir de las corridas de DSC se obtuvieron la temperatura de fusión y la de transición vítrea.

Se determinó el espectro infrarrojo de ambas caras de las muestras con un Mattson mod Genesis 2, usando 32 escáneres a 2 cm⁻¹ de resolución, en modo DRIFT. Para correlacionar los espectros de las distintas muestras, cada espectro fue normalizado con la banda de 2900 cm⁻¹. Esta banda corresponde al estiramiento del grupo CH₂, que es insensible a la composición y al grado de cristalinidad [13].

Los difractogramas de Rayos X fueron obtenidos en un difractograma Philips PW 1710 con radiación de KCuα ($\lambda = 1.54\text{Å}$, a 45 kV y 30 mA) A una velocidad de 2°/min.

Las micrografías de SEM se tomaron con un microscopio JSM- 6460 en la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Mar del Plata. Mediante esta técnica se determinó el espesor de los compuestos, prestándose especial atención a la interfase entre los materiales.

Se determinaron las propiedades mecánicas de las muestras secas y condicionadas (75% RH) utilizando una máquina de ensayo INSTRON 4467. Se realizaron ensayos de tracción uniaxial, a una velocidad de 5 mm/min., usando una geometría tipo bone – shape (ASTM D1708-93), como se muestra en la Figura 7. En todos los casos se ensayaron 5 o 6 probetas.

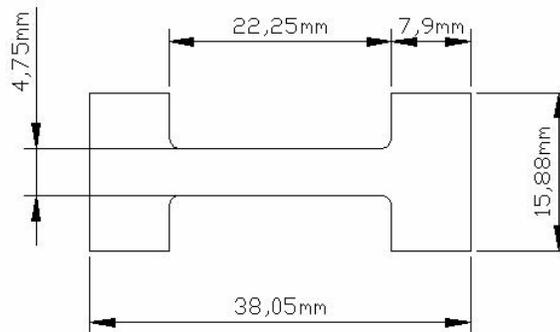


Figura 7. Geometría de la probeta del ensayo de Tracción.

Se determinó la máxima absorción de humedad y el coeficiente de difusión en un ambiente de humedad relativa constante de 75% RH (ASTM E104-85), para ello se colocaron las muestras en un contenedor hermético con una solución saturada de sal (NaCl). Se colocaron tres muestras de película de PHB, de PC y de cada uno de los compuestos bicapa. Previamente las muestras se secaron en una estufa a 80°C en vacío, hasta un peso constante (M_0). Luego el peso fue medido a diferentes tiempos (M_t) a 75% RH.

Para caracterizar la superficie se determinó la rugosidad superficial de los materiales utilizando un rugosímetro Taylor-Hobson, subtronic 3+: precisión: 2%. Utilizando el software: TALYPROF se obtuvieron 3 parámetros de rugosidad. La longitud de evaluación fue de 4mm con una resolución de 0.02 μ m. Se relevaron distintas zonas y en diferentes direcciones sobre cada muestra, efectuando numerosas mediciones.

Se determinó la tensión superficial de los compuestos a través del ensayo de la gota, que consiste en la medición del ángulo de contacto entre el solvente y la superficie de los compuestos. Las gotas de etilenglicol (99,1% Aldrich) y diiodometano (99% Aldrich) se formaron sobre los compuestos bicapa (sobre el lado del PHB) y se midieron los ángulos de contacto entre el líquido y las superficies, utilizando una cámara MV-50, con un zoom 6x y un software Image NIH. Las mediciones fueron el promedio de 5 gotas por líquido.

Se determinó la permeación de vapor de agua a partir del test ASTM método E96-80. Cada muestra fue sellada sobre una celda de permeación de 0.00177 m² colocada en un desecador a 25°C. En el desecador se colocó

una solución de NaCl saturada (75% HR) y en la celda se colocó sílice (0% HR). El transporte de vapor de agua se determinó por la ganancia de peso de la celda de permeación. Después de alcanzar condiciones estables (1 hr.), se realizaron ocho mediciones. Los cambios de peso de la celda como función del tiempo fueron registrados para cada muestra.

Se realizó el ensayo de absorción de agua de las muestras obtenidas por casting y las muestras prensadas con y sin tratamiento químico (ASTM D570). Se sumergieron dos muestras de 2.5 x 3 cm de cada compuesto en agua destilada. Previamente, se secaron las muestras hasta obtener un peso inicial constante M_0 y se sellaron del lado que no posee PHB con silicona para evitar la absorción por esa cara, lo mismo se hizo con el espesor. Luego se calculó el aumento en peso de las muestras de la misma forma que se calculó en el caso de las muestras condicionadas con un 75% RH.

Por último, se realizó un ensayo de adhesión (ASTM D3359-93) método de Test B, a las muestras prensadas con y sin tratamiento químico, para evaluar el tratamiento realizado.

Resultados y Discusión.

Caracterización de los materiales utilizados.

Polihidroxibutirato (PHB).

Caracterización térmica.

La estabilidad térmica del PHB se determinó por termogravimetría. El termograma de la derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura del PHB se muestra en la Figura 8. Se puede observar que la degradación del PHB es caracterizada por un único pico a 261°C.

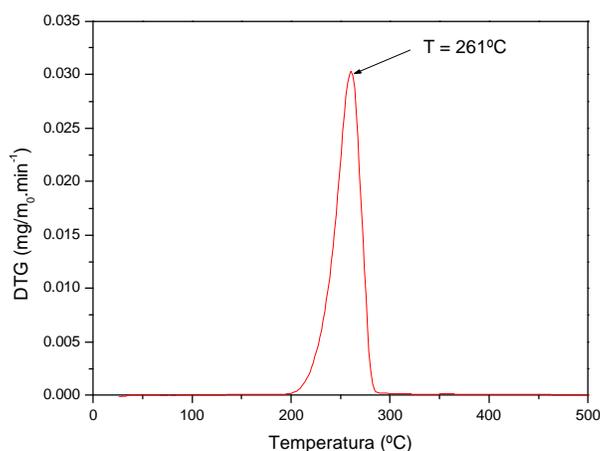


Figura 8. Análisis térmico gravimétrico (TGA) de un film de PHB.

Por análisis diferencial de barrido, se puede identificar la temperatura de transición vítrea, la de fusión y la de degradación, como se muestra en la Figura 9.

Tabla 4. Datos de DSC de PHB.

Film de PHB		
T _g (°C)	T _{melting} (°C)	T _{degradación} (°C)
10	177.8	285.9

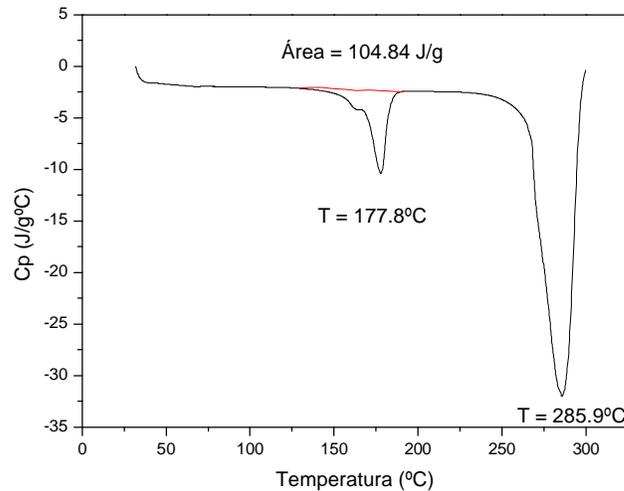


Figura 9. Curva obtenida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para un film de PHB. Masa muestra = 6.2mg.

Con el área del pico que corresponde a la fusión, se calculó la cristalinidad del film de PHB, considerando que el PHB 100% cristalino posee una entalpía de fusión de 146 J/g [14]:

Área = 104.84 J/g \rightarrow 71.81% de cristalinidad.

El PHB es un material que presenta una alta cristalinidad.

Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

En la Figura 10 se muestra el espectro infrarrojo para una película de PHB. Entre las bandas que se pueden distinguir, se encuentra el estiramiento de los enlaces C–H debido a la presencia de los grupos metilo (CH_3), entre 2800 y 3100 cm^{-1} . También, se presentan las bandas correspondientes a la fase cristalina a 980, 1230, 1278 y 1724 cm^{-1} y las pertenecientes a la fase amorfa a 1186 y 1741 cm^{-1} . Las bandas a 1724 y 1741 cm^{-1} se deben a la elongación de los grupos carbonilos. En la fase cristalina, los átomos de oxígeno de los grupos carbonilo se localizan más cerca de los átomos de hidrógeno de otros segmentos, lo que lleva a una disminución del momento dipolar. Esto lleva a una disminución en el número de onda de la banda [16][17].

La banda a una longitud de onda de 1380 cm^{-1} se asigna al movimiento simétrico de los grupos metilo. La banda a 1230 cm^{-1} se propone como la banda conformacional de las cadenas helicoidales de la

estructura cristalina, ya que no se encuentran bandas amorfas del mismo grupo.

Las bandas a 1186 y a 1133 cm^{-1} son características de la elongación asimétrica y simétrica de los grupos C–O–C, respectivamente.

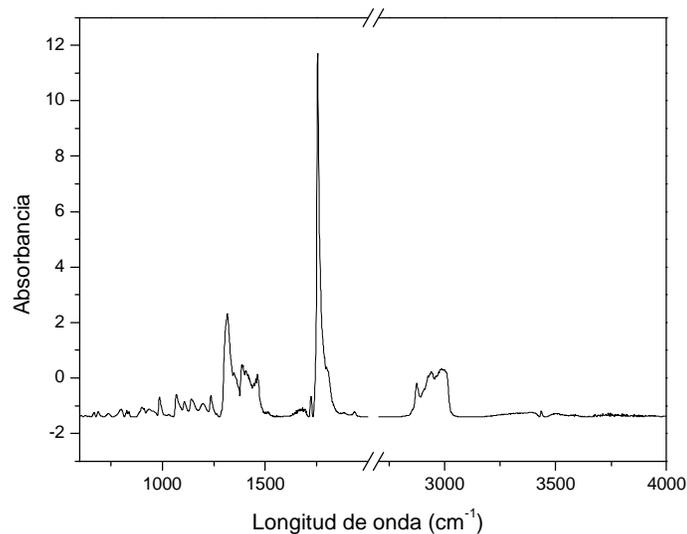


Figura 10. Espectro Infrarrojo con la transformada de Fourier de un film de PHB.

El DSC es un método directo para obtener la cristalinidad de un polímero semicristalino a través del área del pico endotérmico de la curva de DSC. Sin embargo, durante el proceso de calentamiento es posible que continúe la cristalización, lo cual es frecuente que ocurra en el caso del PHB debido a su baja velocidad de cristalización. Si esto ocurre, la cristalinidad obtenida por el DSC no es la original, por ello es que es mejor obtener un índice de cristalinidad a través de FTIR. El índice de cristalinidad se define como la relación entre la absorbancia de la banda de referencia a 1724cm^{-1} y la banda de la parte amorfa del material a 1741cm^{-1} [18][19]. En este caso, el índice resultó de 0.66.

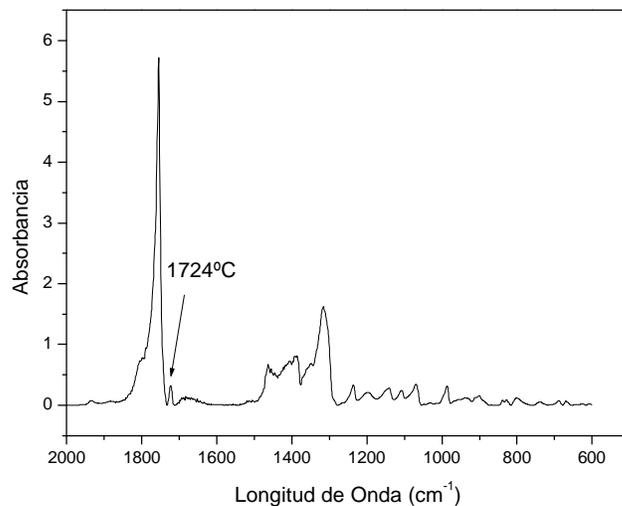


Figura 11. FTIR del film de PHB. Para el calculo de la cristalinidad.

Difracción de rayos X.

Con el fin de determinar la cristalinidad del PHB se midió el espectro de RX, como se muestra en la Figura 12. A partir de la relación entre el área de los picos (correspondiente a la fase cristalina) y el área total del espectro ($A_{\text{picos}} / A_{\text{total}}$) se determinó el grado de cristalinidad, que resultó del 60%.

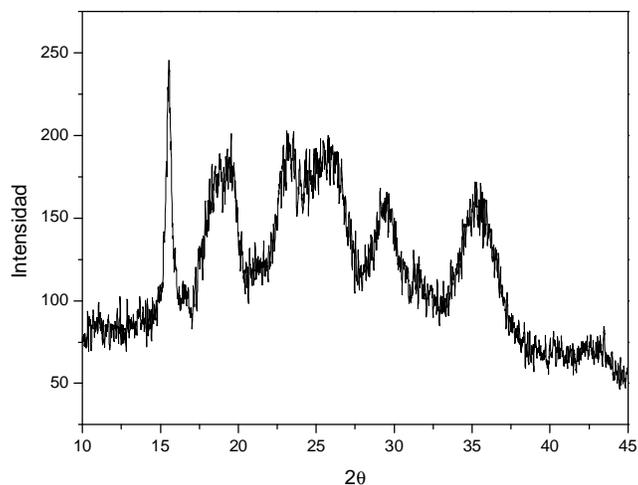


Figura 12. Difracción de Rayos X de un film de PHB.

Contenido de humedad de equilibrio.

Se midió el contenido de agua en función del tiempo para determinar la humedad de equilibrio que absorbe el PHB en un medio de humedad controlada. La Figura 13 muestra el aumento en porcentaje del peso (M%) de las muestras a 25°C. El aumento en porcentaje del peso fue calculado de la siguiente manera:

$$M\% = \frac{M_t - M_0}{M_0} \quad (1)$$

donde, M_t es el peso de las muestras a cada tiempo y M_0 es el peso inicial de las muestras secas.

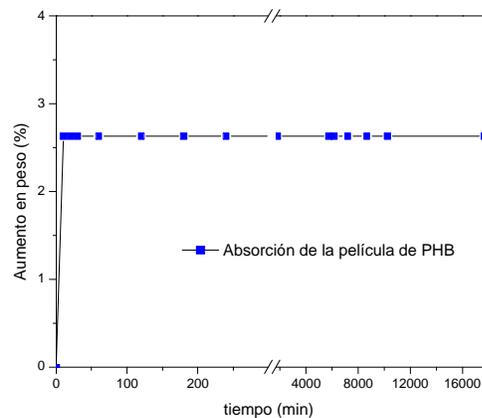


Figura 13. Aumento en peso de un film de PHB en condiciones de 75% HR.

Para el cálculo del coeficiente de difusión, se supuso que el material es un sólido donde la absorción de humedad está controlada por la difusión y se considera que [20]:

- la difusión ocurre únicamente a través de la cara plana y no por los lados,
- el material es expuesto a una humedad relativa constante,
- el material tiene inicialmente una concentración uniforme.

Luego, se ajustaron las curvas con la siguiente ecuación:

$$\frac{M_t - M_0}{M_\infty - M_0} = 1 - \sum_0^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 p^2} \exp\left[\frac{-D \cdot t}{h^2} (2n+1)^2 p^2\right] \quad (2)$$

donde M_∞ es la masa a tiempo infinito, h es el espesor (entre 0.05 y 0.065 mm para los films de PHB), t el tiempo y D , el coeficiente de difusión. Para desarrollar la ecuación se consideró que hasta $n = 3$ era suficiente.

Esta ecuación es la resolución analítica de la segunda ley de Fick para el caso específico de la difusión a través de una lámina plana.

Tabla 5. Resultados absorción de humedad de un film de PHB.

ABSORCIÓN DE HUMEDAD DE UN FILM DE PHB			
Aumento de peso máximo (%)	Desviación Estándar	Coefficiente de Difusión (cm ² /s)	Desviación Estándar
2.6	0.3	1.7.10 ⁻⁷	0.4.10 ⁻⁷

El film de PHB absorbe muy poca humedad porque presenta muy poca afinidad química con el agua. Además es un material muy cristalino por lo que se dificulta la penetración de las moléculas de agua. Sin embargo, existen moléculas de agua que quedan inmobilizadas en la matriz del polímero debido a una interacción con los grupos carbonilo de las macromoléculas de PHB [21].

Permeación de Vapor de Agua.

La permeabilidad de vapor de agua es la velocidad de transmisión del vapor de agua por unidad de área de material plano, por unidad de espesor, inducida por la diferencia de presión de vapor entre dos superficies en condiciones específicas de temperatura y humedad.

Para determinar la permeabilidad del PHB, se registraron los cambios en el peso en una celda de permeación y se graficaron los mismos en función del tiempo. Se calculó la pendiente de cada línea por regresión lineal y luego a partir de dividir la pendiente (g/s) por el área de la celda (m²) se calculó la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR).

La permeación de vapor de agua (WVP) (g/s.m.Pa) se calculó de la siguiente forma:

$$WVP = [WVTR/S (R_1-R_2)] \times d \tag{3}$$

donde S es la presión saturada de vapor de agua a la temperatura del ensayo (20°C). R₁ es la humedad relativa en el desecador, R₂ es la humedad relativa en la celda de permeación y d es el espesor del film.

Tabla 6. Resultados Permeación de Vapor de Agua de un film de PHB.

PERMEACIÓN DE VAPOR DE AGUA DE UN FILM DE PHB	
WVP (g.s ⁻¹ m ⁻¹ Pa ⁻¹)	Desviación Estándar
2.3.10 ⁻¹²	6.10 ⁻¹³

Los valores de permeabilidad al vapor de agua para las películas de PHB estudiadas están alrededor de $2.3 \cdot 10^{-12}$ g/s.m.Pa, este valor es cercano al de los polímeros típicos de empaque (Tabla 7). Además, se encuentra por debajo de los valores de permeabilidad presentados por películas comestibles elaboradas a base de proteínas.

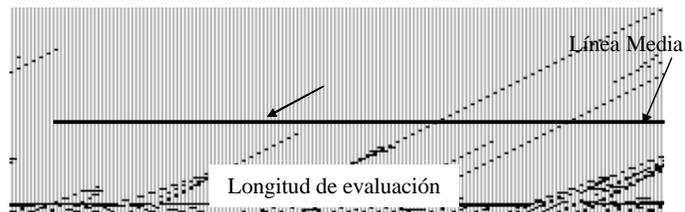
Tabla 7. Valores de permeación de vapor de agua de películas comestibles y poliméricas. [22][23]

Film	P (g/m.s.Pa)
Cloruro de polivinilideno ^a	$0.7-2.4 \times 10^{-13}$
Polietileno de alta densidad ^{a,b}	2.4×10^{-13}
Polietileno de baja densidad ^{a,b}	$7.3-9.7 \times 10^{-13}$
Etilen-vinil acetato ^a	$2.4-4.9 \times 10^{-13}$
Poliéster ^a	$1.2-1.5 \times 10^{-12}$
Celofán ^b	$7.7-8.4 \times 10^{-11}$
Acetato de celulosa ^a	$0.5-1.6 \times 10^{-11}$
Almidón de alta amilosa	$2.0-10 \times 10^{-10}$
Gluten de trigo ^a	$1.4-4.6 \times 10^{-9}$
Aislado de proteína de soja ^a	$1.6-4.4 \times 10^{-9}$

Rugosidad Superficial.

Se determinó la rugosidad de películas de PHB para comparar luego con la del papel y los compuestos. Se informan tres parámetros de rugosidad que se definen a continuación.

Ra (Rugosidad media aritmética): Representa la media aritmética de los valores absolutos de las ordenadas (y) del perfil de rugosidad en relación a la línea media. Es el parámetro más empleado para caracterizar la rugosidad superficial.



Rt (Rugosidad máxima): Es la distancia vertical entre el pico más alto y el valle más profundo del perfil de rugosidad, dentro de la longitud de evaluación.



Wt (Ondulación): Es la distancia vertical entre el pico más alto y el valle más profundo del perfil de ondulación, dentro de la longitud de evaluación.

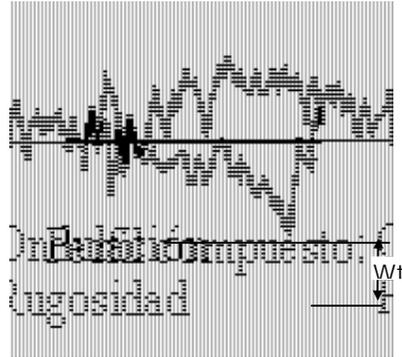


Tabla 8. Parámetros de rugosidad superficial de una película de PHB.

Parámetro	PHB
Ra	0.24
Rt	1.68
Wt	3.72

En la Tabla 8 se presentan los parámetros de rugosidad analizados para la película de PHB. Los valores obtenidos indican que la superficie del polímero es uniforme y con baja rugosidad.

Tensión Superficial.

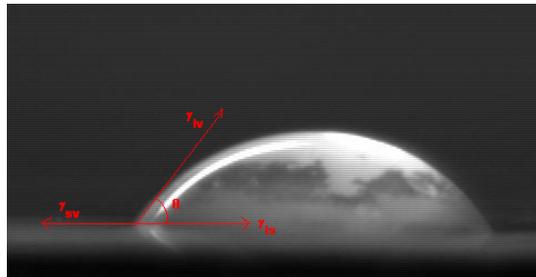
La tensión superficial es un parámetro que se calcula usando el ángulo de contacto con solventes de características distintas, para determinar la polaridad de una muestra. Cuando una gota de líquido es colocada en una superficie rígida, plana, se dispersa sobre la superficie hasta que se alcanza el equilibrio mecánico y termodinámico. El equilibrio se describe con la ecuación de Young – Dupre [24]:

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0 \tag{4}$$

donde θ es el ángulo de contacto de equilibrio resultante de las tres tensiones interfaciales, sólido – vapor (γ_{SV}), sólido – líquido (γ_{SL}) y líquido – vapor (γ_{LV}). θ es medido dentro de la fase líquida y es definido por la

tangente de las interfases líquido vapor y sólido líquido (Figura 14). Un ángulo de contacto pequeño resulta cuando las fuerzas de atracción entre el líquido y el sólido son iguales o mayores que las fuerzas de atracción que existen al interior del líquido. Cuando el sólido es completamente mojado por el líquido el ángulo de contacto es prácticamente cero.

Figura 14. Diagrama de Tensiones interfaciales en una gota de etilenglicol sobre una superficie de PHB.



Para determinar la tensión superficial total del material y su componente polar y dispersiva, se usó la ecuación de Owens y Went:

$$0.5g_2(1 + \cos\theta) = (g_1^d g_2^d)^{1/2} + (g_1^p g_2^p)^{1/2} \quad (5)$$

donde 1 y 2 se refiere al sólido y al líquido respectivamente; g^d es la componente dispersiva y g^p la componente polar de la tensión superficial; θ es el ángulo de contacto. Si se mide el ángulo de contacto con dos líquidos de g^d y g^p conocidos, es posible resolver la ecuación (5) e inferir g_1^d y g_1^p del material. Luego, la tensión superficial total se calcula de la siguiente forma [25]:

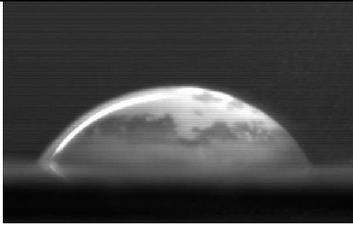
$$g_1 = (g_1^d + g_1^p) \quad (6)$$

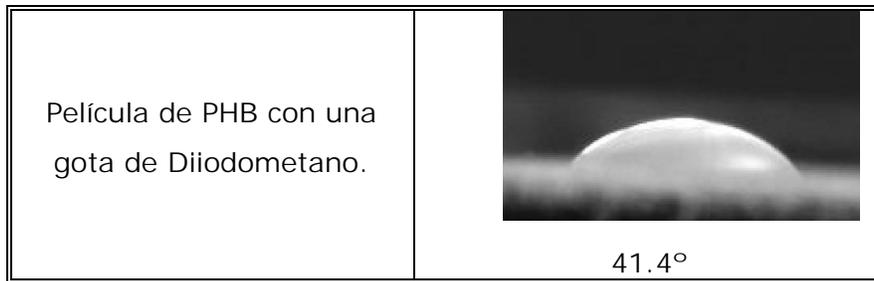
A continuación se muestra la tensión superficial del etilenglicol (líquido polar) y diiodometano (líquido no polar) y una tabla con el ángulo de contacto para los mismos con el film de PHB.

Solventes utilizados:

- Etilenglicol: $\gamma = 47.7$
- Diiodometano: $\gamma = 50.8$

Tabla 9. Ángulo de contacto de los solventes (polar y no polar) con un film de PHB.

Material	Ángulo sólido – líquido
Película de PHB con una gota de Etilenglicol.	 <p>53.3°</p>



La componente dispersiva y polar de la tensión superficial se muestra en la Tabla 10. Además se presenta el grado de polaridad definido como la relación entre la componente polar y la tensión superficial total (γ^p / γ).

Tabla 10. Tensión Superficial de un film de PHB, sus componentes (polar y dispersiva) y el grado de polaridad de la superficie.

Material	γ_d	γ_p	γ	X_p
PHB	37.94	1.05	38.99	0.03

Se puede observar, que la superficie del film es poco polar a pesar de la presencia de los grupos ésteres debido a la alta cristalinidad que presenta. La polaridad está indicada en el grado de polaridad (x_p) que es la relación entre la componente polar y la tensión superficial total.

Propiedades Mecánicas.

El PHB es un material frágil con relativo alto módulo. Tiene una alta resistencia a la tracción, pero muy poca deformación plástica [26].

Tabla 11. Propiedades Mecánicas de un film de PHB.

ENSAYO DE TRACCIÓN FILM DE PHB					
E (GPa)	Desviación Estándar (E)	σ (MPa)	Desviación Estándar (σ)	Deformación (%)	Desviación Estándar (δ)
3.57	0.10	28.9	0.7	10.2	1.2

Durante la cristalización del PHB, se desarrollan esferulitas entre las cuales se encuentran zonas amorfas. La fragilidad del PHB se encuentra vinculada al desarrollo de fisuras radiales y circunferenciales dentro de las esferulitas.

A continuación se muestra la superficie de fractura por micrografía electrónica de barrido.

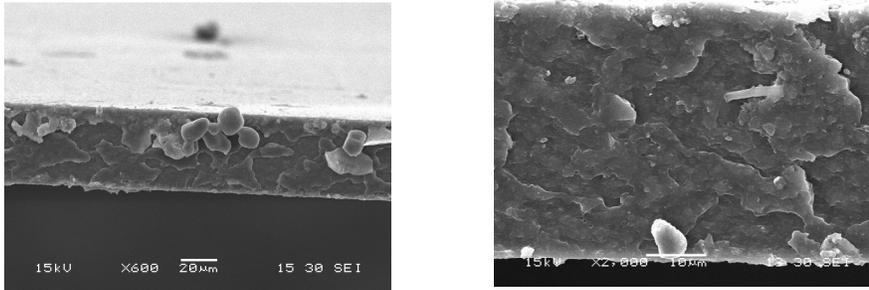


Figura 15. Micrografía electrónica de la superficie de fractura de un film de PHB con distintos aumentos.

En las micrografías se puede ver, que la superficie de fractura presenta una morfología con cierto brillo que es característico de un comportamiento frágil. Presenta muy poca deformación y la superficie de fractura es plana y perpendicular a la dirección de tracción.

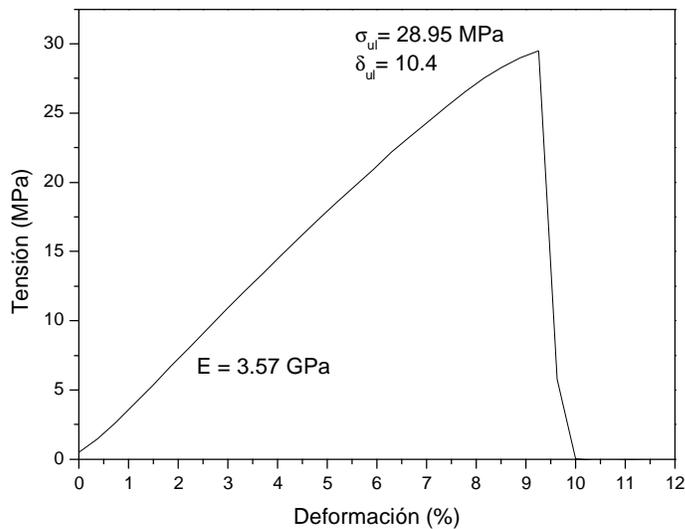


Figura 16. Curva de tracción uniaxial de un film de PHB.

La curva del ensayo de tracción demuestra que el comportamiento del film de PHB es muy frágil, ya que luego de alcanzar la carga máxima, la tensión cae abruptamente casi sin deformación.

El comportamiento mecánico de las películas de PHB hace que no puedan ser utilizados en envases para alimentos, por ello es que se obtienen compuestos bicapa con papel de celulosa que presenta mejores propiedades mecánicas y un costo mucho menor, y el compuesto resulta 100% biodegradable.

Papel de Celulosa.

Caracterización térmica.

A partir de los datos de pérdida de pérdida de masa en el tiempo, se calculó la derivada de la pérdida de peso. El pico que se presenta en la Figura 17, indica que la degradación del papel de celulosa ocurre a 362.6°C.

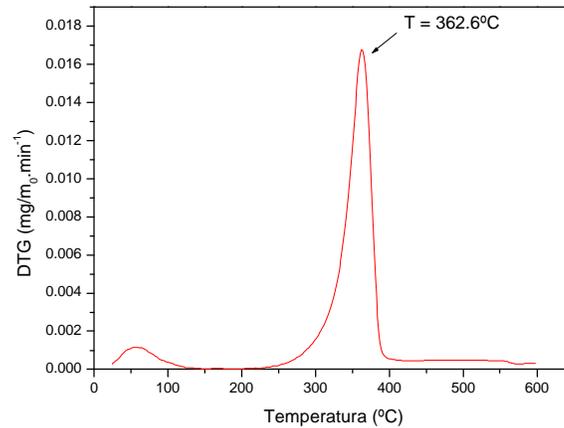


Figura 17. Análisis termogravimétrico (TGA) del papel de celulosa.

Por análisis de las curvas de DSC se puede observar, Figura 18, un pico muy ancho a 93.8°C, que corresponde a la evaporación del agua presente naturalmente en las muestras de papel de celulosa. Esto se demostró, realizando dos corridas a una misma muestra, la primera desde 25°C hasta 200°C y la segunda desde 25°C hasta 300°C. La primera corrida se realizó para eliminar las moléculas de agua que se encontraban en el PC, pero sin llegar a degradarla, y la segunda corrida, para poder corroborar que el pico desaparecía. De esta forma se puede asegurar que no es evento térmico perteneciente al PC sino que el pico se debe a la presencia de moléculas de agua en la misma (ver Figura 19).

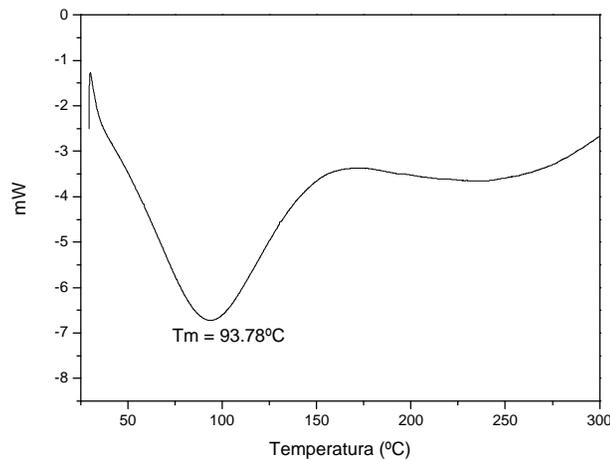


Figura 18. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de papel de celulosa.

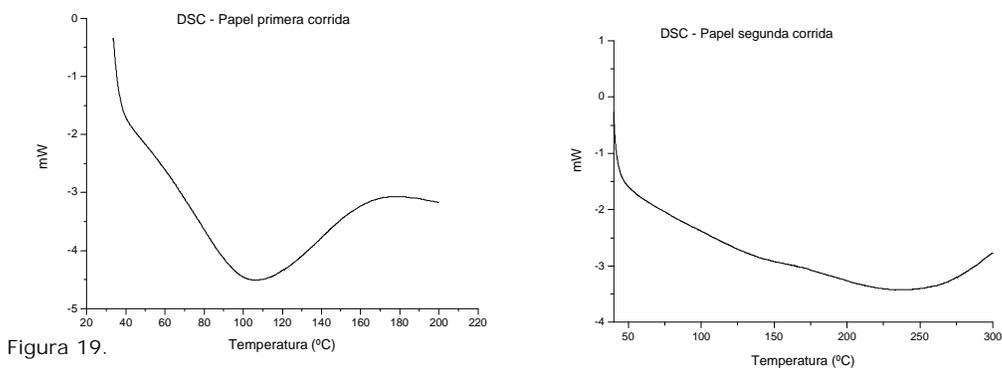


Figura 19.

Curvas de DSC del papel de celulosa. Primera y segunda corrida sobre la misma muestra.

Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

En el espectro infrarrojo del papel de celulosa (Figura 20) se observan los picos correspondientes al estiramiento de los grupos oxhidrilos a una longitud de onda entre 4000 y 3100cm^{-1} . Las bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos C-H (por la presencia de CH_2) aparecen entre 3100 y 2800cm^{-1} . La banda asignada a la flexión de los grupos CH_2 , se encuentra a una longitud de onda entre 1500 y 1300cm^{-1} . A 1635cm^{-1} se encuentra la banda correspondiente a los OH del agua absorbida por la celulosa [15].

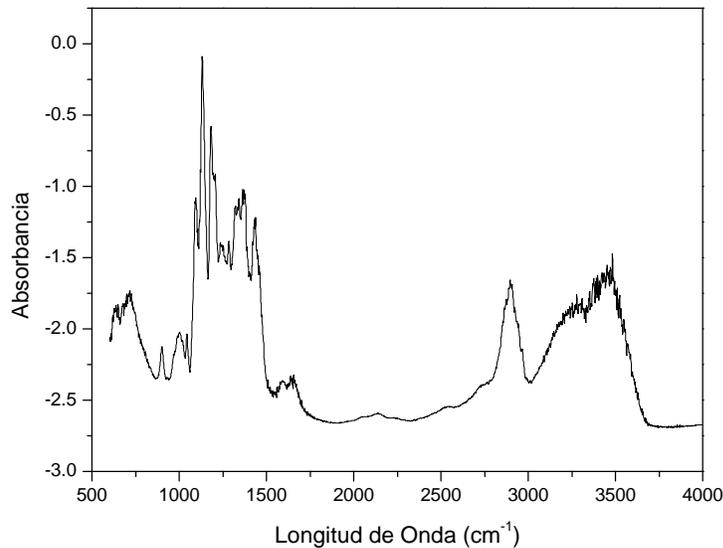


Figura 20. Espectro Infrarrojo con la Transformada de Fourier del papel de celulosa.

A partir de la relación entre la banda localizada a 1375 y la localizada a 2902cm^{-1} se puede determinar un índice de cristalinidad total. La celulosa se encuentra en distintas formas cristalinas (celulosa cristalizada I, II y III) y este índice presenta la ventaja de poder ser aplicado para celulosa I y II, así como para mezcla de ambos constituyentes. La banda a 1375cm^{-1} , asignada a la vibración por flexión del grupo CH, no se ve afectada por diferencias en la cantidad de agua absorbida sobre la celulosa. La banda a 2902cm^{-1} no se ve afectada por los cambios de cristalinidad. Por lo que se define el índice de cristalinidad como la absorbancia a $1375/2902\text{cm}^{-1}$. En este caso, se determinó el índice de cristalinidad que resultó de 0.65 aproximadamente [15].

Difracción de rayos X.

A través de la curva de difracción de rayos X se calculó la cristalinidad de la celulosa como: $\% \text{ cristalinidad} = A_{\text{picos}} / A_{\text{total}}$, en este caso, la cristalinidad resultó del 66%.

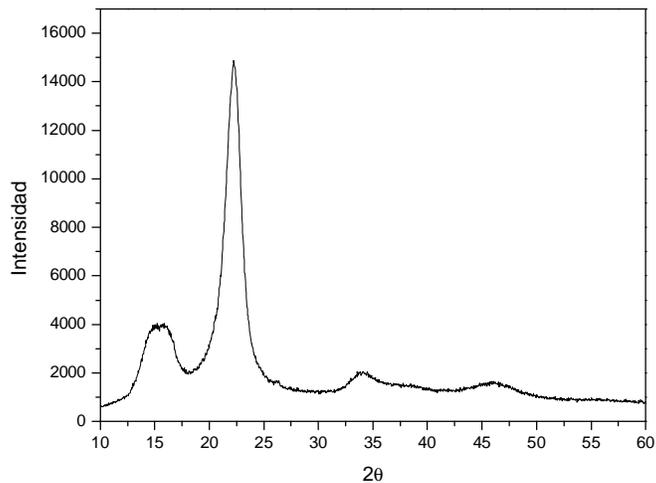


Figura 21. Difracción de Rayos X de papel de celulosa (PC).

Contenido de humedad de equilibrio.

Al igual que en el caso del PHB, se calculó el porcentaje en peso de agua que absorbe el papel, sometiéndolo a condiciones de humedad relativa de un 75%. También se determinó el coeficiente de difusión del papel.

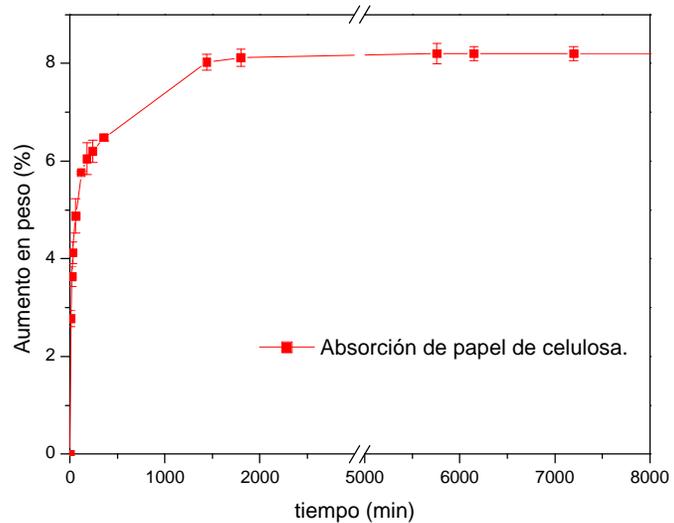
Tabla 12. Resultados absorción de humedad de papel de celulosa.

ABSORCIÓN DE HUMEDAD DE PAPEL DE CELULOSA			
Aumento de peso máximo (%)	Desviación Estándar	Coefficiente de Difusión (cm ² /s)	Desviación Estándar
9.8	0.3	$6.1 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$

En este caso, por tratarse de un material hidrofílico, el porcentaje de humedad que absorbe el papel es mucho mayor. El agua no puede penetrar la celulosa cristalina pero la celulosa amorfa absorbe agua convirtiéndose en flexible y blanda. La mayoría de las moléculas de agua no están inmóviles en la estructura, pero quedan atrapadas. Hay unas pocas moléculas que se unen por enlaces puente de hidrógeno con las cadenas si la celulosa es altamente cristalina. En general, la estructura de fibras que presenta el papel de celulosa, puede retener grandes cantidades de agua en sus poros.

La difusión del agua en la celulosa está controlada principalmente por la afinidad termodinámica, asociada a la hidratación hidrofílica y a los cambios estructurales inducidos por la absorción.

Figura 22. Curva de Absorción de humedad de papel de celulosa. Aumento en peso vs. tiempo.



Permeación de Vapor de Agua.

En el papel de celulosa, la permeación de vapor de agua también resultó mayor que en el caso de las películas de PHB, es justamente por las buenas propiedades de barrera que presenta el PHB que se propone utilizarlo para mejorar las propiedades de la celulosa para su aplicación en contacto con alimentos.

Tabla 13. Resultados permeación de vapor de agua del papel de celulosa.

PERMEACIÓN DE VAPOR DE AGUA DEL PAPEL DE CELULOSA	
WVP ($\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)	Desviación Estándar
$1.7 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-10}$

Absorción de Agua.

Se sumergieron las muestras de papel de celulosa en agua destilada y se realizaron pesadas a distintos tiempos. Una vez que se llegó a una masa de equilibrio (es decir que no cambiaba en sucesivas pesadas) se calculó el porcentaje de agua que absorbe el papel de celulosa.

Tabla 14. Aumento en peso del papel de celulosa sumergido en pileta de agua destilada.

PAPEL DE CELULOSA			
Porcentaje de agua absorbida.	430.2%	Desviación Estándar	50.6%

Rugosidad Superficial.

En la Tabla 15 se muestran los parámetros de rugosidad del papel de celulosa.

Tabla 15. Parámetros de rugosidad superficial.

Parámetros	Papel de celulosa
Ra	4.30
Rt	30.90
Wt	34.37

En este caso, la superficie tiene una rugosidad importante. El papel presenta una rugosidad media, una rugosidad máxima y una ondulación mucho mayor que las películas de PHB. Estas condiciones superficiales son propicias para lograr una adhesión mecánica en los compuestos.

Tensión Superficial.

En el caso del papel de celulosa no fue posible determinar la tensión superficial porque la gota era absorbida por el papel con ambos solventes. Esto se debe a la alta rugosidad superficial que presenta.

Propiedades Mecánicas.

El papel de celulosa presenta un módulo mucho menor que el PHB. Durante el ensayo de tracción uniaxial se produce el arranque de fibras debido a la estructura laminar con fibras entrecruzadas del papel de celulosa ("pull out").

Tabla 16. Propiedades Mecánicas del papel de celulosa.

ENSAYO DE TRACCIÓN DE PAPEL DE CELULOSA					
E (GPa)	Desviación Estándar (E)	σ (MPa)	Desviación Estándar (σ)	Deformación (%)	Desviación Estándar (δ)
0.88	0.12	11.7	2.4	18.3	2.6

En la Figura 23 se muestran las micrografías obtenidas por microscopio electrónico de las probetas ensayadas por tracción uniaxial.

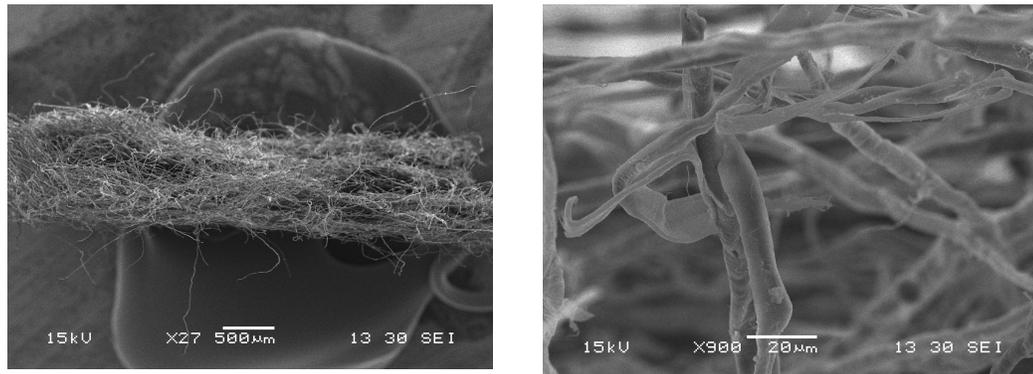


Figura 23. Superficies de fractura de las probetas de papel de celulosa con diferentes aumentos.

En las micrografías de SEM se observa la estructura de fibras entrelazadas que presenta el papel de celulosa. Además, se puede ver que la superficie de fractura es irregular debido al arranque de fibras que se produce durante el ensayo. El contraste en la micrografía muestra el relieve que presenta la superficie de fractura. La zona más clara se presenta debido a las fibras arrancadas de la superficie opuesta y la zona más oscura se debe a las fibras arrancadas.

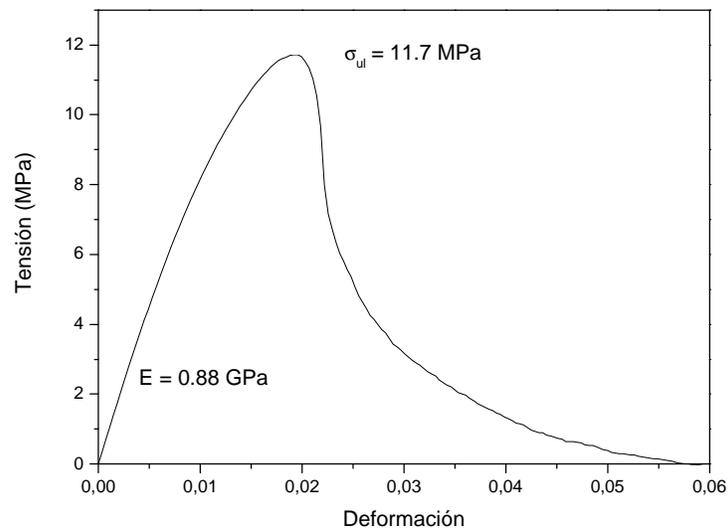


Figura 24. Ensayo de tracción uniaxial de papel de celulosa.

Se realizó un ensayo de tracción uniaxial a probetas previamente condicionadas con un 75 % de humedad relativa. Las moléculas de agua actúan como plastificantes de la celulosa y permiten un movimiento relativo entre las cadenas, esto lleva a una disminución del módulo y de la tensión última. La elongación a rotura no presenta un cambio muy significativo.

Tabla 17. Propiedades Mecánicas del Papel de Celulosa con 75% de humedad relativa.

ENSAYO DE TRACCIÓN DE PAPEL DE CELULOSA CON HUMEDAD					
E (GPa)	Desviación Estándar (E)	σ (MPa)	Desviación Estándar (σ)	Deformación (%)	Desviación Estándar (δ)
0.63	0.05	7.68	0.08	22.0	1.3

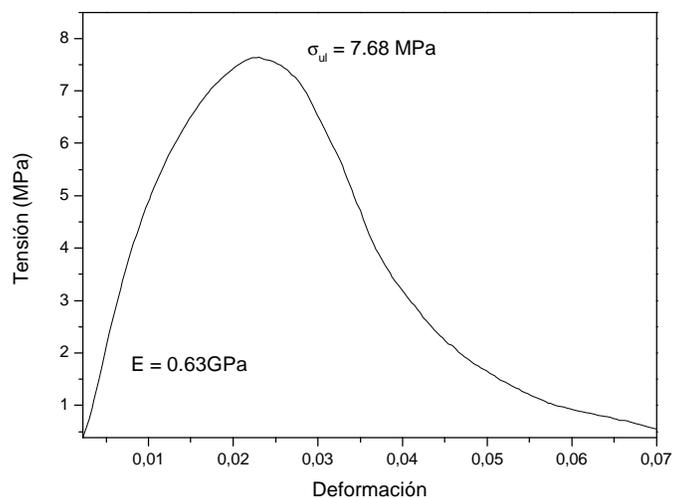


Figura 25. Ensayo de tracción de papel de celulosa con humedad.

Como se ve en la Figura 25 el papel de celulosa con humedad presenta menores propiedades mecánicas, pero el modo de fractura es similar al que presentaba sin condicionamiento. La fractura de la probeta continúa siendo por arranque de fibras.

Compuestos de papel y PHB producidos por casting.

Se realizaron compuestos de papel de celulosa por casting, con 2, 5, 10 y 15% de PHB. Se intentó realizar compuestos con más porcentaje de PHB pero por esta técnica no era posible ya que precipitaba el PHB quedando por debajo del papel.

Caracterización térmica.

En el termograma de la derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura, se pueden identificar en los compuestos la degradación de ambos materiales como picos separados, el correspondiente al PHB y el correspondiente a la celulosa. Sin embargo, en los compuestos, la degradación del PHB se corre a temperaturas mayores y la de la celulosa se corre a temperaturas menores, esto indica cierta interacción entre los materiales.

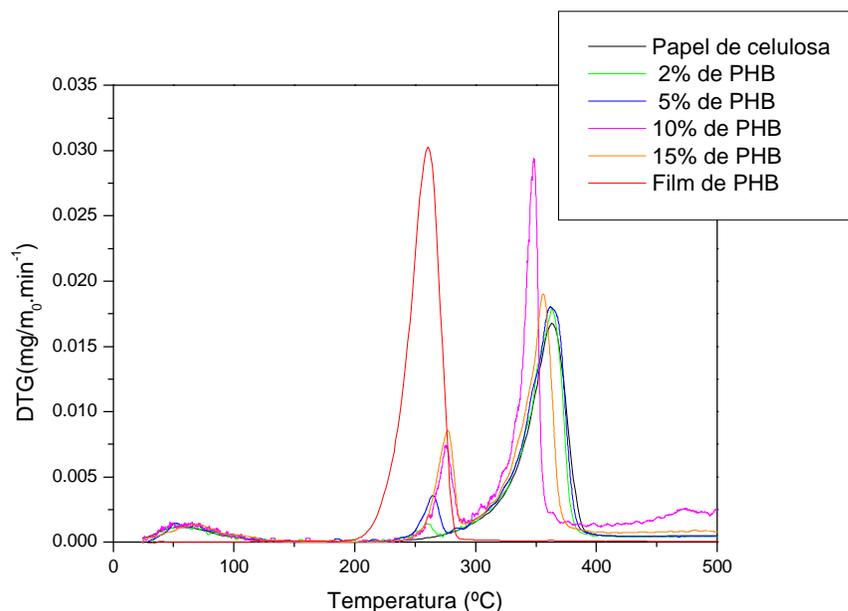


Figura 26. TGA de los compuestos obtenidos por casting.

En la Tabla 18 se indican las temperaturas de degradación del PHB y de la celulosa para los compuestos.

Tabla 18. Temperaturas de degradación de los compuestos por casting.

ANÁLISIS DE TGA DE LOS COMPUESTOS POR CASTING		
Porcentaje de PHB	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)
0%	-	362.6
2%	261.1	362.6
5%	264.6	362.4
10%	276.4	348.2
15%	277	355.9
100%	260.6	-

Cuanto mayor es el porcentaje de PHB, mayor es el corrimiento de las temperaturas correspondientes a la degradación de los materiales, esto indica que cuanto mayor es el porcentaje de PHB, mayor es la interacción con la celulosa. Probablemente, existe mayor interacción entre los grupos ésteres del PHB y los oxhidrilos de la celulosa.

Por calorimetría diferencial de barrido se obtuvieron las temperaturas de fusión de los compuestos:

Tabla 19. Temperaturas obtenidas por DSC para los compuestos obtenidos por casting.

Porcentaje de PHB	T ₁ (°C)	T _{melting} (°C)	T _{degradación} (°C)
0%	93.78	-	-
2%	98.79	175.8	266
5%	109.4	176.5	273.2
10%	93.4	176.8	274
15%	97.1	177.1	275
100%	-	177.8	285.9

En la Tabla 19 se describen las temperaturas correspondientes a la evaporación del agua presente naturalmente en la celulosa (T₁), la temperatura de fusión del compuesto (T_{melting}), que corresponde a la fusión del PHB y la temperatura de degradación (T_{degradación}) que es muy similar a la obtenida por TGA. En la Figura 27 se presentan las curvas obtenidas.

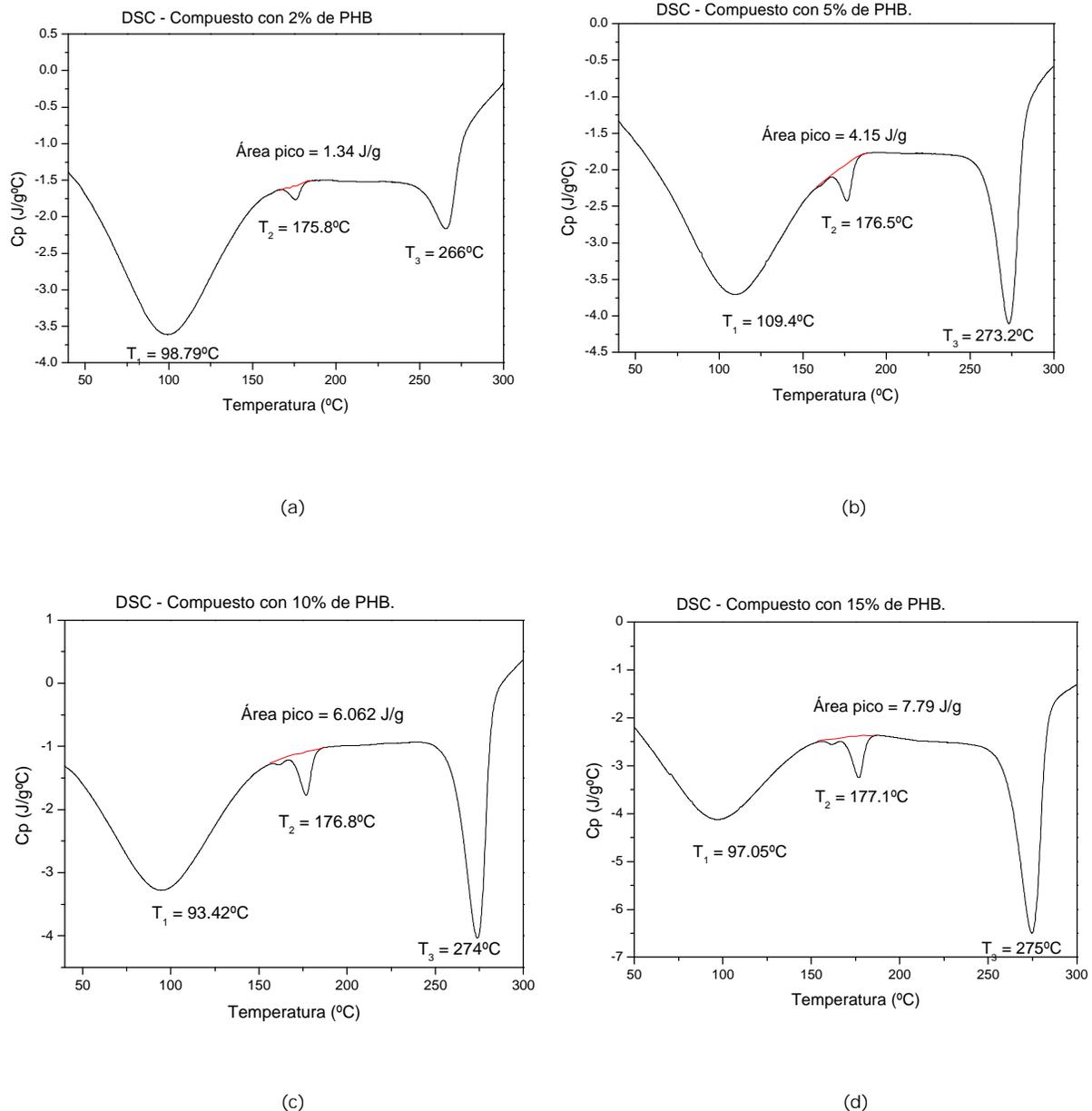


Figura 27. Calorimetría diferencial de barrido de los compuestos obtenidos por casting. (a) Compuesto con 2% de PHB. (b) Compuesto con 5% de PHB. (c) Compuesto con 10% de PHB. (d) Compuesto con 15% de PHB.

Con el área del pico endotérmico correspondiente a la fusión del PHB, se calculó la cristalinidad del PHB presente en los compuestos. El área corresponde a la energía entregada por unidad de gramo del material compuesto, por ello, luego se calculó la energía por unidad de gramo de PHB presente. Y considerando que el PHB 100% cristalino posee una entalpía de fusión de 146 J/g se determinó la cristalinidad. A continuación

se muestra como se realizó el cálculo para el compuesto con 2% de PHB a modo de ejemplo:

Área pico = 1.34 J -- 1 gramo de compuesto = 0.02 gramos de PHB.
à se obtiene 67.19 J/g de PHB, que resulta en un 46.02% de cristalinidad.

Tabla 20. Cristalinidad del PHB de los compuestos obtenidos por casting, obtenida por DSC.

PORCENTAJE DE PHB	CRISTALINIDAD
2%	46%
5%	57%
10%	42%
15%	36%

En este caso, la cristalinidad del PHB es baja. Esto puede deberse a la presencia de solvente que no terminó de evaporarse.

Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

Se puede distinguir dos espectros infrarrojos diferentes dependiendo si se evalúa la cara superior o la cara inferior del compuesto. La cara superior es la cara sobre la cual se cuele la solución del polímero y la inferior es la que se encuentra del lado del vidrio. El papel no presenta pico de absorbancia a una longitud de onda de 1724 y 1741 cm^{-1} que se debe al stretching de los grupos ésteres [18], pero el PHB si, por ello, al aumentar el porcentaje de PHB, comienza a distinguirse el pico, pero sólo de la cara superior. El pico correspondiente a los oxhidrilos (entre 4000 y 3100 cm^{-1}), presente en la celulosa, desaparece en los compuestos de 10 y 15% de PHB de la cara superior, pero se ven perfectamente del lado del vidrio (inferior).

Se puede decir entonces, que el espectro de la cara inferior de todos los compuestos es igual al espectro obtenido con la celulosa, pero la cara superior, al aumentar el porcentaje de PHB, se va pareciendo más al espectro del PHB.

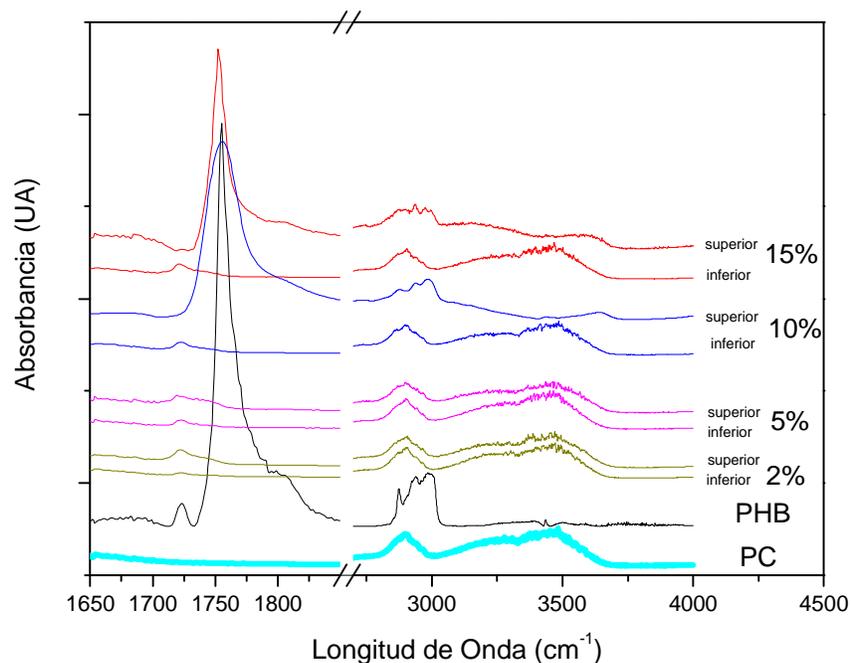


Figura 28. FTIR de los compuestos obtenidos por casting.

Difracción de rayos X.

En difracción de rayos X, no es posible distinguir la presencia de PHB porque los materiales coinciden en los ángulos de difracción y la intensidad de la celulosa es mucho mayor. Sin embargo, se calculó el grado de cristalinidad como se indicó anteriormente, aunque este valor es el obtenido de celulosa y PHB juntos. Pareciera que el valor a 15% es más bajo que el esperado si tuviéramos sólo PHB en la superficie, tal como parece existir en 10%.

Tabla 21. Grado de cristalinidad obtenido por RX para los compuestos por casting.

PORCENTAJE DE PHB	GRADO DE CRISTALINIDAD
2%	64%
5%	63%
10%	71%
15%	64%

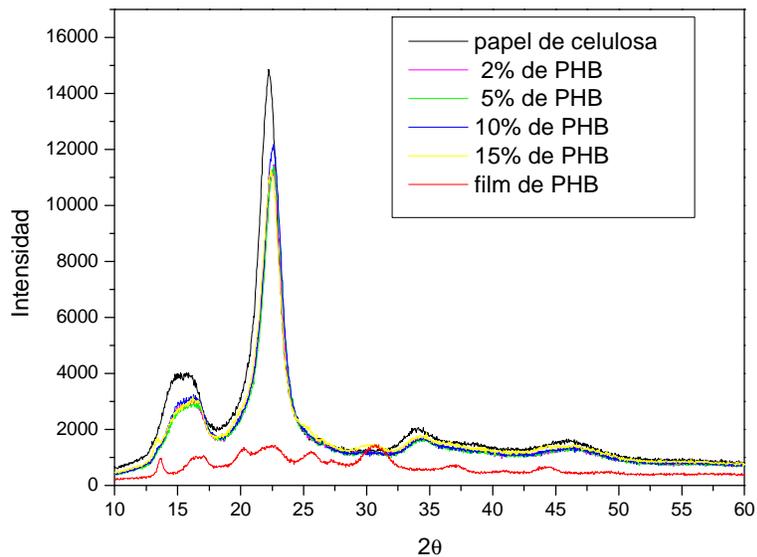


Figura 29. Difracción de Rayos X de los compuestos obtenidos por casting.

Contenido de humedad de equilibrio.

En la Tabla 22 se muestran los porcentajes de humedad absorbida y el coeficiente de difusión para los compuestos.

Tabla 22. Coeficiente de difusión y porcentaje de agua absorbida para los compuestos de casting.

ABSORCIÓN DE HUMEDAD DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS POR CASTING				
Porcentaje de PHB	Aumento de peso máximo (%)	Desviación Estándar	Coeficiente de Difusión (cm ² /s)	Desviación Estándar
0%	9.8	0.3	$6.1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-9}$
5%	8.4	0.5	$8.97 \cdot 10^{-8}$	$1.09 \cdot 10^{-8}$

10%	8.1	0.2	$8.83 \cdot 10^{-8}$	$7.6 \cdot 10^{-9}$
15%	7.4	0.2	$7.95 \cdot 10^{-8}$	$4.9 \cdot 10^{-9}$
100%	2.6	0.3	$1.67 \cdot 10^{-7}$	$0.39 \cdot 10^{-7}$

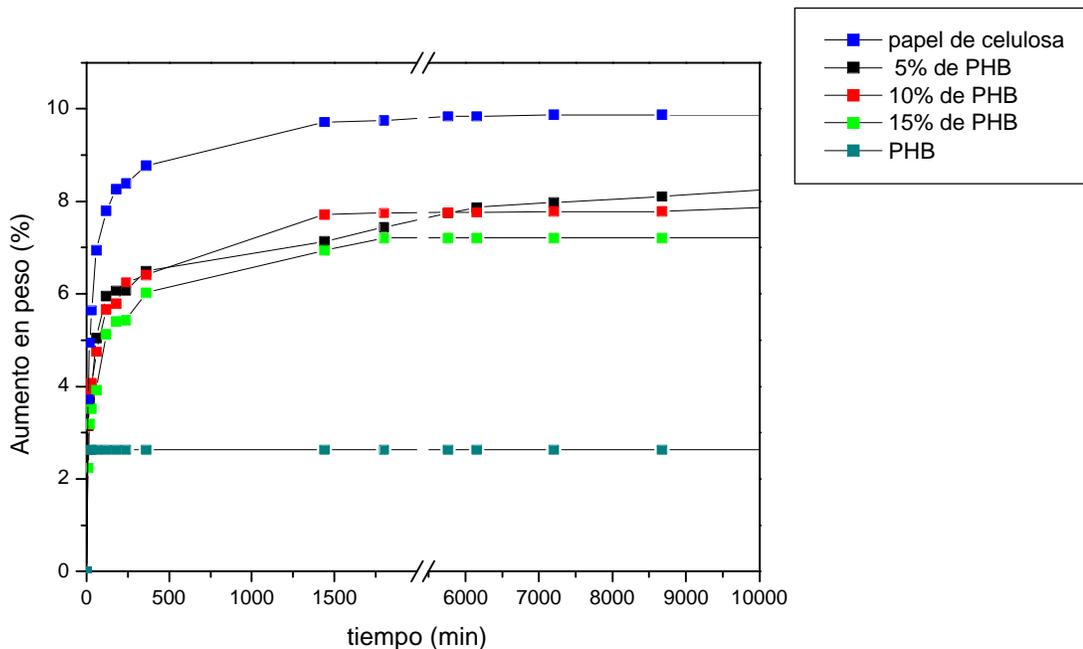


Figura 30. Absorción de humedad de los compuestos obtenidos por casting.

En la Figura 30 se puede observar claramente que al aumentar el porcentaje de PHB, disminuye el porcentaje de agua que es absorbido por el compuesto. Esta disminución se debe a dos efectos, por un lado, el PHB se localiza entre las fibras de celulosa, ocupando los poros en los que se ubicarían las moléculas de agua, disminuye el volumen libre. Por otro lado, el PHB es un polímero menos hidrofílico, por lo que produce una disminución en la afinidad termodinámica de la celulosa [21].

Permeación de Vapor de Agua.

En la Figura 31 se muestra como disminuye la permeación de vapor de agua al aumentar la cantidad de polímero. En este caso, el ensayo nos lleva a la misma conclusión que obtuvimos en la absorción de humedad. Al aumentar el porcentaje de PHB en el compuesto, aumentan las propiedades de barrera al vapor de agua.

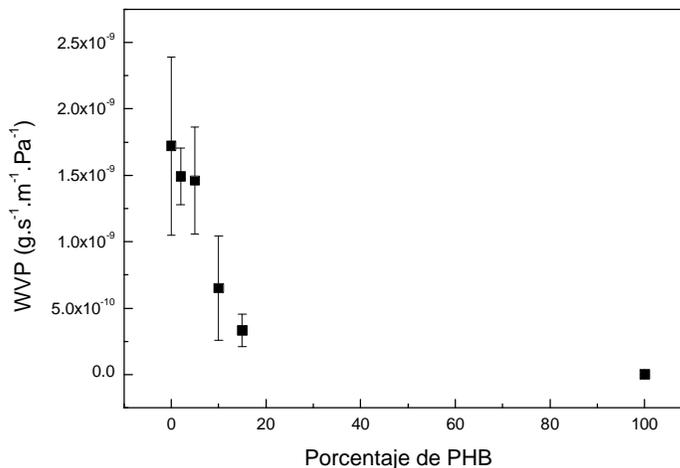


Figura 31. Permeación de Vapor de Agua de los compuestos obtenidos por casting.

Absorción de Agua.

En la Tabla 23 se muestra el porcentaje de agua que absorben los compuestos por casting en función del porcentaje de PHB.

Tabla 23. Absorción de agua de los compuestos por casting sumergidos en agua.

COMPUESTOS OBTENIDOS POR CASTING		
Porcentaje de PHB	Porcentaje de agua absorbida	Desviación Estándar
0%	430.2	50.6
5%	139.2	14.2
10%	82.5	7.9
15%	71.4	3.7

Como se puede observar, el porcentaje de agua absorbido disminuye al aumentar el porcentaje de PHB presente en el compuesto. Por ello, se puede decir, que al agregar PHB al papel de celulosa se mejoran sus propiedades de barrera.

Rugosidad superficial.

En la Tabla 24 se muestran los parámetros de rugosidad de los compuestos: Ra (rugosidad media), Rt (rugosidad máxima) y Wt (ondulación).

Tabla 24. Rugosidad superficial de los compuestos obtenidos por casting.

Porcentaje de PHB	Ra	Rt	Wt
0%	4.30	30.90	34.37
2%	4.66	34.83	31.07
5%	4.58	31.03	35.87
10%	4.37	26.73	34.37
15%	2.08	16.37	29.63
100%	0.24	1.68	3.72

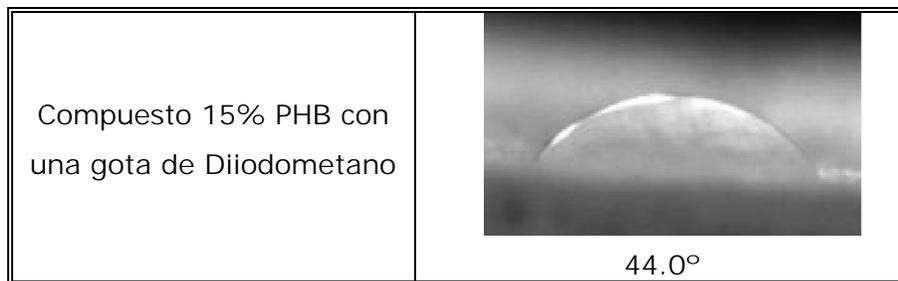
En estos compuestos, hasta un 15% de PHB, los compuestos presentan una rugosidad similar a la que presenta el papel de celulosa, esto puede deberse a que el PHB se ubica uniformemente en toda la superficie superior. Sin embargo, la rugosidad máxima disminuye para un 10% de PHB, es decir, en estos compuestos, el PHB se ubica en las rugosidades superficiales preferentemente. Esta rugosidad mejora la adhesión porque permiten una unión mecánica. Los compuestos con 15% de PHB presentan una rugosidad más baja, porque para este porcentaje, la cantidad de PHB es suficiente como para llenar los valles del papel de celulosa modificando el relieve superficial.

Tensión Superficial.

En el caso de los compuestos, sólo se pudo medir el ángulo de contacto con el 15% de PHB ya que el resto de los compuestos, al igual que ocurría con el papel, la gota era absorbida. En los valores de rugosidad obtenidos se observa claramente que para un 15% de PHB la superficie es más lisa y uniforme.

Tabla 25. Ángulo de contacto con el compuesto de 15% de PHB obtenido por casting.

Material	Ángulo sólido – líquido
Compuesto 15% PHB con una gota de Etilenglicol	 38.8°



El ángulo de contacto con el solvente polar (etilenglicol) disminuye respecto del ángulo que presentaba el film de PHB con el mismo. En cambio, el ángulo con el solvente no polar aumenta. Esto se debe a la presencia de la celulosa que es más afín al etilenglicol, por tener ambas estructuras polares.

Tabla 26. Tensión superficial del compuesto con 15% de PHB.

Material	γ_d	γ_p	γ	xp
Compuesto 15 %PHB	32.36	7.17	39.53	0.18

La tensión superficial aumenta respecto a la que presentaba el PHB, y el grado de polaridad también, esto se debe la hidrofiliidad de la celulosa. La celulosa es una molécula con gran cantidad de oxhidrilos en su estructura, por lo que la polaridad es alta.

Propiedades Mecánicas.

Del ensayo de tracción uniaxial se obtuvieron las propiedades mecánicas de los compuestos.

Tabla 27. Propiedades mecánicas de los compuestos obtenidos por casting.

Porcentaje de PHB	E (GPa)	Desviación Estándar (E)	σ (MPa)	Desviación Estándar (σ)	Deformación (%)	Desviación Estándar (δ)
0%	0.88	0.12	11.7	2.4	18.3	2.6
5%	1.09	0.13	17.7	1.8	22.9	1.3
10%	1.14	0.15	23.7	1.3	36.4	4.3
15%	1.32	0.09	22.9	2.0	29.1	3.2
100%	3.57	0.10	28.9	0.7	10.2	1.2

En la Figura 32 se muestran los valores experimentales de módulo para los distintos porcentajes de PHB junto con el valor que debería obtenerse siguiendo la regla de las mezclas en serie:

$$E_c = w_1 \cdot E_1 + w_2 \cdot E_2$$

Donde E_c , E_1 y E_2 son los módulos elásticos del compuesto, y de los componentes (1: PHB y 2: papel de celulosa), w_1 y w_2 son las fracciones en peso de cada componente.

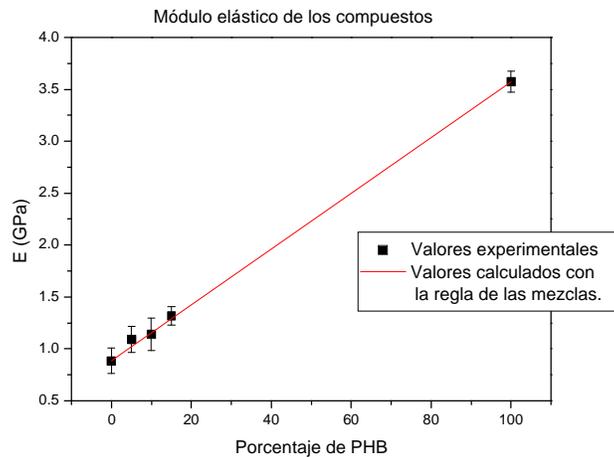


Figura 32. Comparación de los valores experimentales con los obtenidos por la regla de las mezclas para el módulo de los compuestos obtenidos por casting.

Los valores experimentales del módulo elástico de los compuestos pueden ser ajustados con la regla de las mezclas. Al aumentar el porcentaje de PHB, aumenta el módulo del material, y lo mismo ocurre con la tensión última, pero está no fue posible ajustarla con la regla de las mezclas. En cambio, la elongación que soportan los compuestos, presenta lo que pareciera un óptimo. A partir del 10% de PHB, la elongación comienza a disminuir, como se puede ver en la Figura 33 (b).

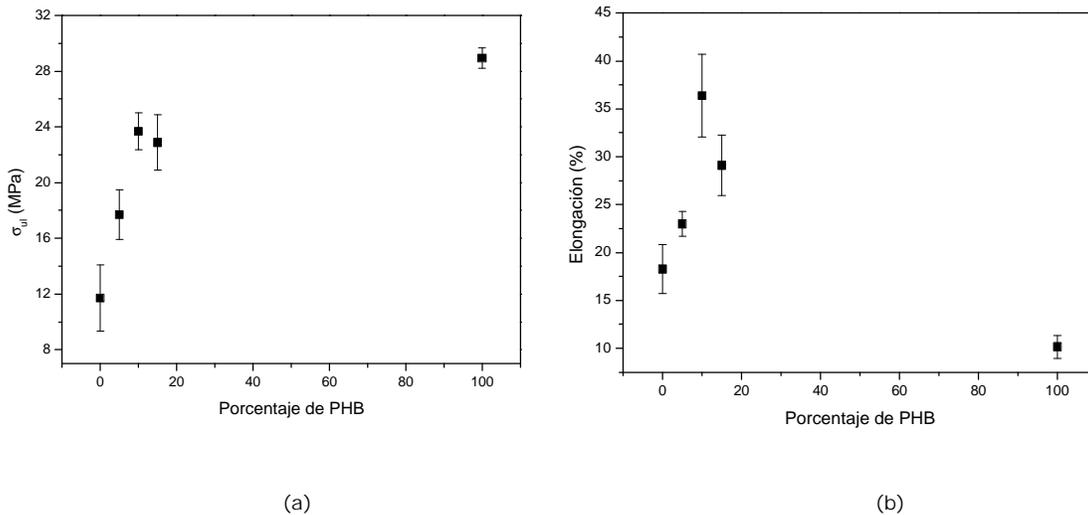


Figura 33. (a) Tensión última (b) Elongación de los compuestos obtenidos por casting en función del porcentaje de PHB.

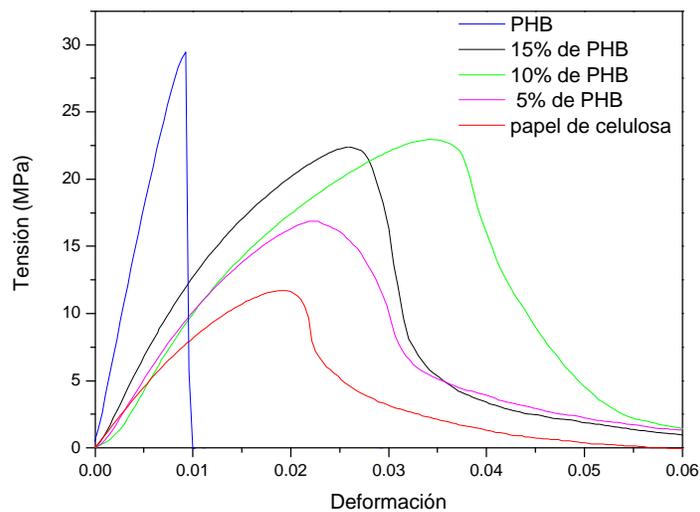


Figura 34. Curvas del ensayo de tracción uniaxial de los compuestos obtenidos por casting.

Como se puede observar en las curvas, al aumentar el porcentaje de PHB aumenta la resistencia y el módulo del compuesto. El compuesto con 10% de PHB se presenta como el porcentaje óptimo para mejorar las propiedades mecánicas del papel de celulosa. La forma de fractura sigue siendo muy similar a la del papel. Se produce el arranque de fibras, pero en estos casos, se produce a mayor nivel de tensión, porque la interfase fibra/matriz (PHB) resiste la carga aplicada.

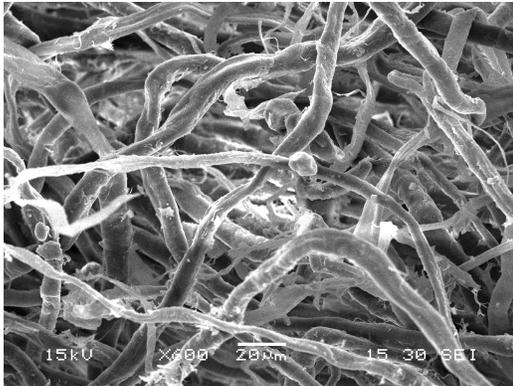
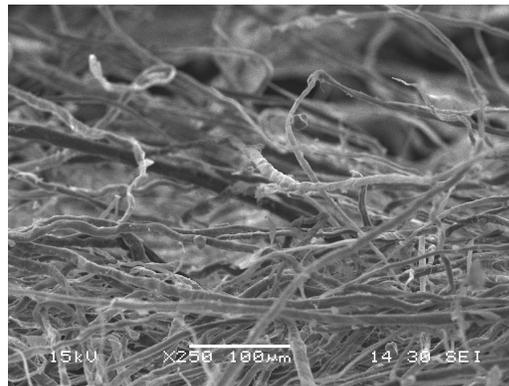


Figura 35. A la izquierda. Micrografía de SEM de la superficie de fractura de un compuesto obtenido por casting con un 5% de PHB (600x) Las fibras se encuentran rodeadas de PHB que es la fase más clara.

Figura 36. A la derecha. Superficie de fractura de un compuesto con el 10% de PHB (250x).



La superficie se ve completamente irregular debido al desgarre de las fibras que se produce.

A continuación se muestran las propiedades obtenidas cuando las probetas fueron condicionadas con un 75% de humedad relativa durante 3 semanas (tiempo suficiente para que se saturen las muestras).

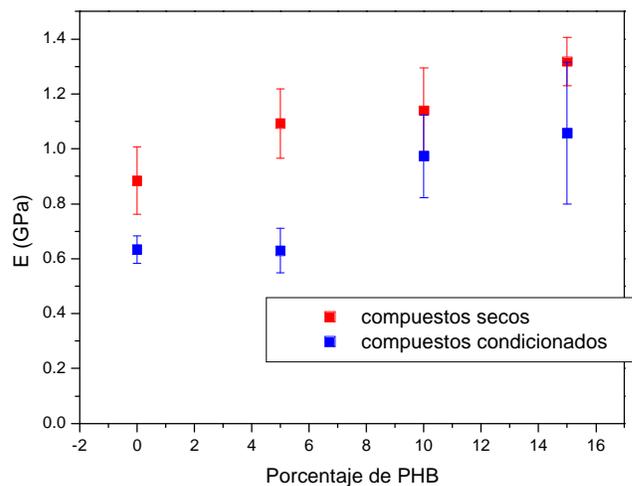


Figura 37. Módulo de las muestras secas en comparación con las condicionadas.

En todos los casos, el módulo del material disminuye, esto se debe a que el agua penetra entre las fibras de celulosa y permite el movimiento relativo. Las moléculas de agua plastifican la celulosa como dijimos anteriormente, sin embargo, al aumentar el porcentaje de PHB, la disminución en el módulo es menor respecto de la muestra sin humedad. El PHB presente en el compuesto no es afectado por las moléculas de agua, por ello, además de disminuir la permeabilidad, aumenta el módulo del compuesto cuando aumenta el porcentaje del mismo.

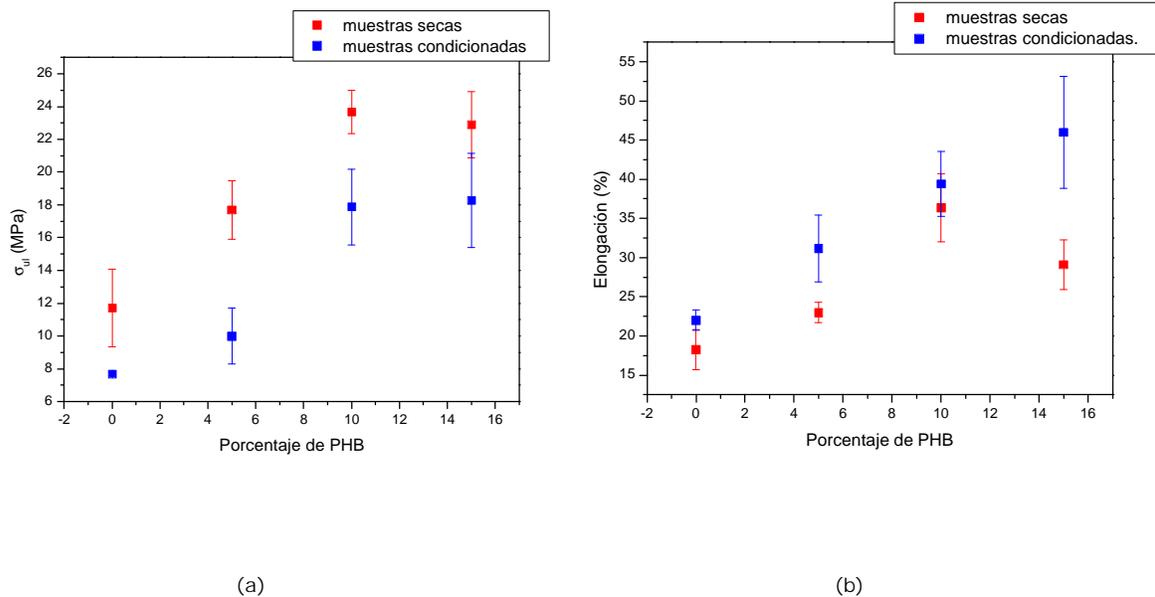


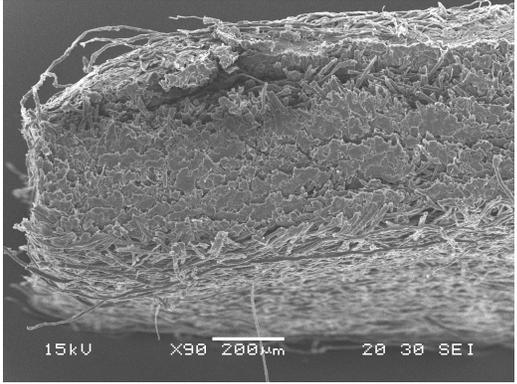
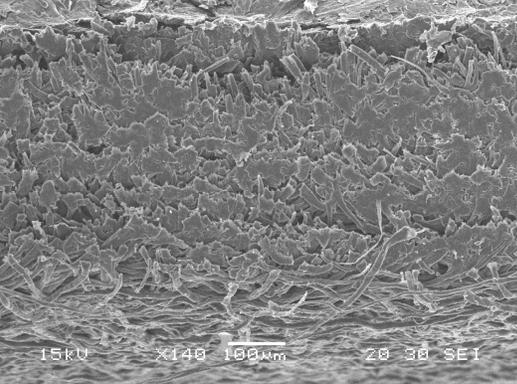
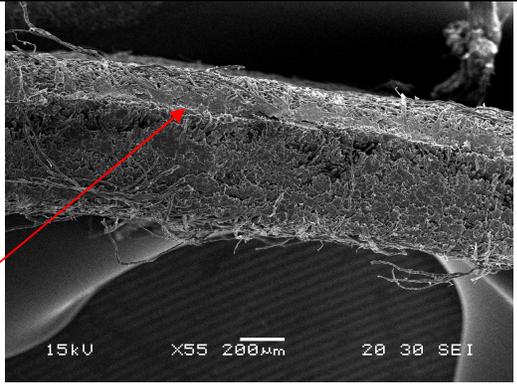
Figura 38. Comparación de (a) la tensión última y de (b) la elongación de los compuestos secos y condicionados para distintos porcentajes de PHB.

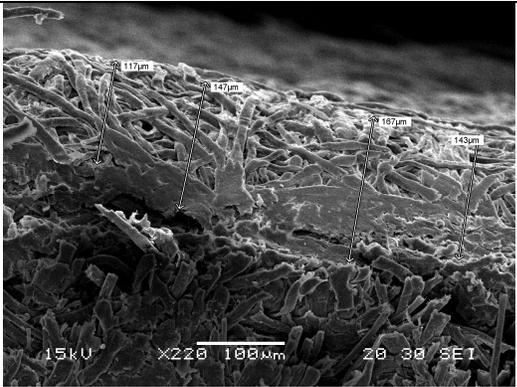
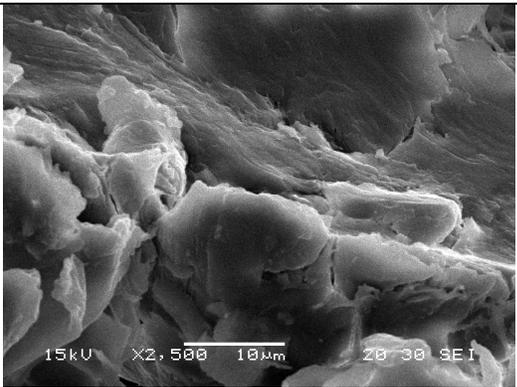
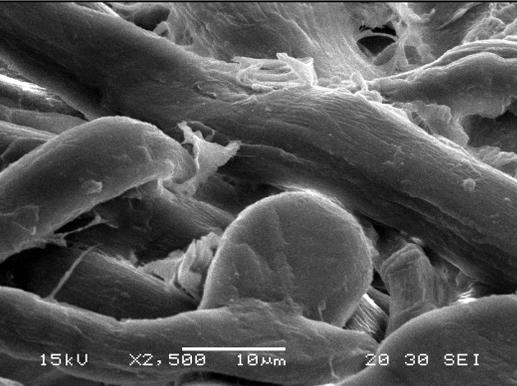
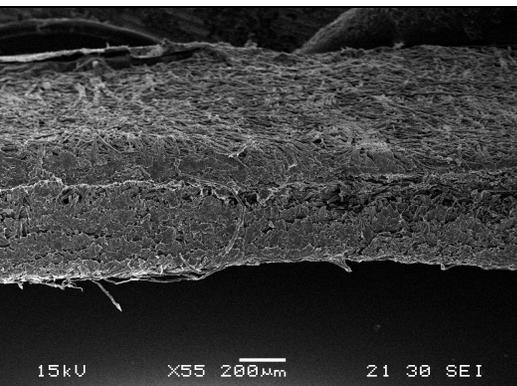
La tensión última en el caso de las muestras con humedad es menor, debido a la presencia de moléculas de agua que plastifican la celulosa. Sin embargo, la elongación es mayor en las muestras con humedad y eso se debe a que la presencia de moléculas de agua entre las fibras permite un mayor movimiento relativo por lo que se produce una mayor elongación antes del completo arranque de fibras.

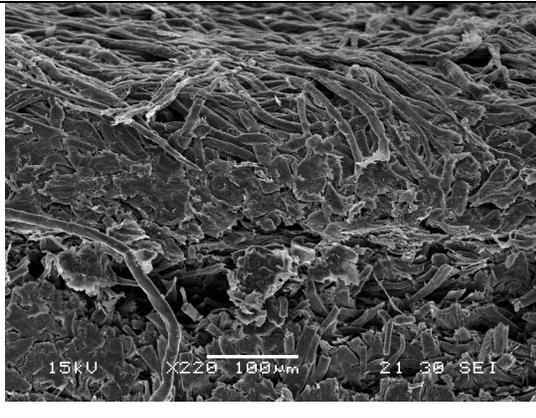
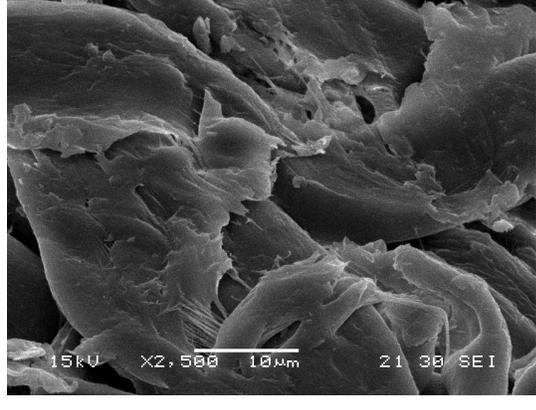
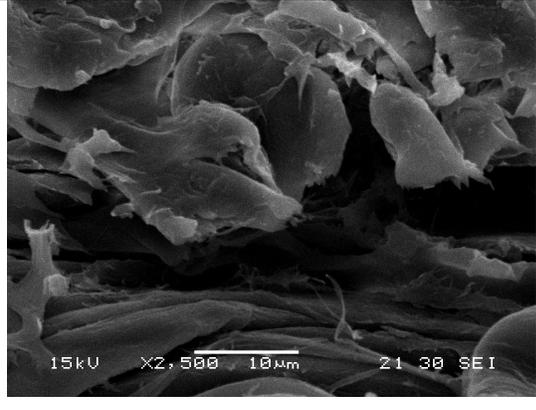
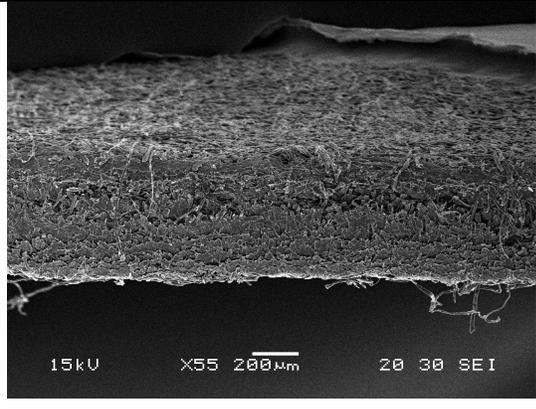
Micrografía electrónica. (SEM)

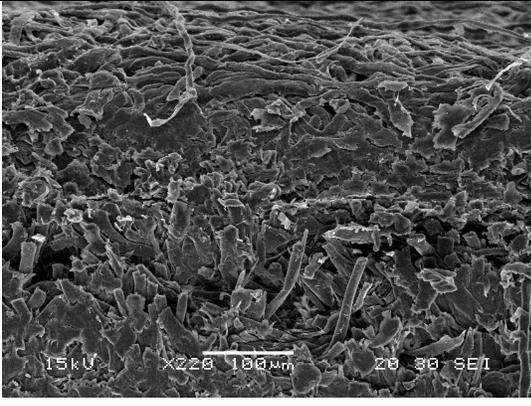
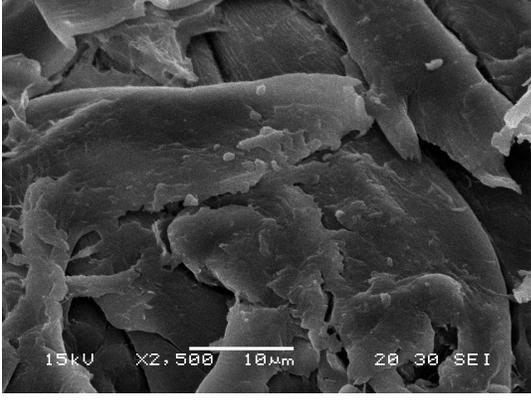
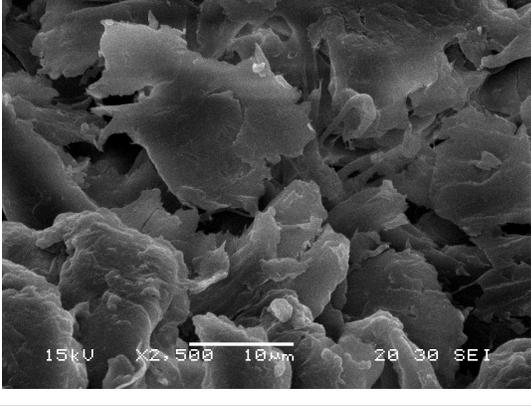
A continuación se muestran las micrografías obtenidas para los distintos compuestos para diferentes aumentos.

Tabla 28. Micrografías electrónicas (SEM) de los compuestos obtenidos por casting.

COMENTARIOS	MICROGRAFIA
<p>Micrografía de papel de celulosa. (90x). Vista del espesor del material.</p>	
<p>Micrografía de papel de celulosa. (140x). Se puede observar la estructura de fibras que presenta la matriz.</p>	
<p>Micrografía de papel de celulosa. (450x). Se presentan fibras muy entrecruzadas. La estructura se debe a que la muestra fue cortada con tijera.</p>	
<p>Micrografía de un compuesto con 5% de PHB obtenido por casting. (55x). Vista del espesor. Se ve una zona más clara que corresponde a la zona sub-superficial más cercana a la cara superior.</p>	

<p>Micrografía de un compuesto con 5% de PHB. (220x). Se presenta el espesor con un mayor aumento de la zona cercana a la cara superior. Además se realizaron las mediciones del espesor que contiene PHB.</p>	
<p>Micrografía de un compuesto con 5% de PHB. (2500x). Región sub-superficial más próxima a la cara superior. Estructura de PHB.</p>	
<p>Micrografía de un compuesto con 5% de PHB. (2500x). Región interfacial. Se distingue polímero entre las fibras de celulosa.</p>	
<p>Micrografía de un compuesto con 10% de PHB obtenido por casting. (55x). Vista del espesor.</p>	

<p>Micrografía de un compuesto con 10% de PHB. (220x). Se pueden observar las fibras de celulosa, y una zona en la que se distingue una estructura más compacta que es donde se encuentra el PHB.</p>	
<p>Micrografía de un compuesto con 10% de PHB. (2500x). Zona sub-superficial más cercana a la cara superior. Estructura de PHB.</p>	
<p>Micrografía de un compuesto con 10% de PHB. (2500x). Zona interfacial. Se presenta la estructura más compacta (PHB) con fibras de celulosa más aisladas.</p>	
<p>Micrografía de un compuesto con 15% de PHB obtenido por casting. (55x). Vista del espesor.</p>	

<p>Micrografía de un compuesto con 15% de PHB. (220x). Se pueden observar las fibras de celulosa, y en la zona superior, una zona más densa que es el PHB.</p>	
<p>Micrografía de un compuesto con 15% de PHB. (2500x). Estructura de PHB ampliada (zona superior en la micrografía anterior).</p>	
<p>Micrografía de un compuesto con 15% de PHB. (2500x). En este caso la interfase es más complicada de distinguir, es mayor la extensión de PHB en la matriz de celulosa.</p>	

Por lo tanto, se ve que existe una capa superficial más compacta que corresponde al PHB, una zona interfacial en la que se observan fibras de celulosa entre las cuales se encuentra el polímero y una zona más alejada de la cara superior en la que se ven fibras de celulosa únicamente.

Compuestos obtenidos por moldeo por compresión.

Se obtuvieron compuestos de papel de celulosa con 5, 10, 15 y 20% de PHB por moldeo por compresión a fin de mejorar las propiedades obtenidas en los compuestos por "casting" (evaporación del solvente).

Caracterización térmica.

En el análisis termogravimétrico, se presentan los picos de degradación de los componentes por separado.

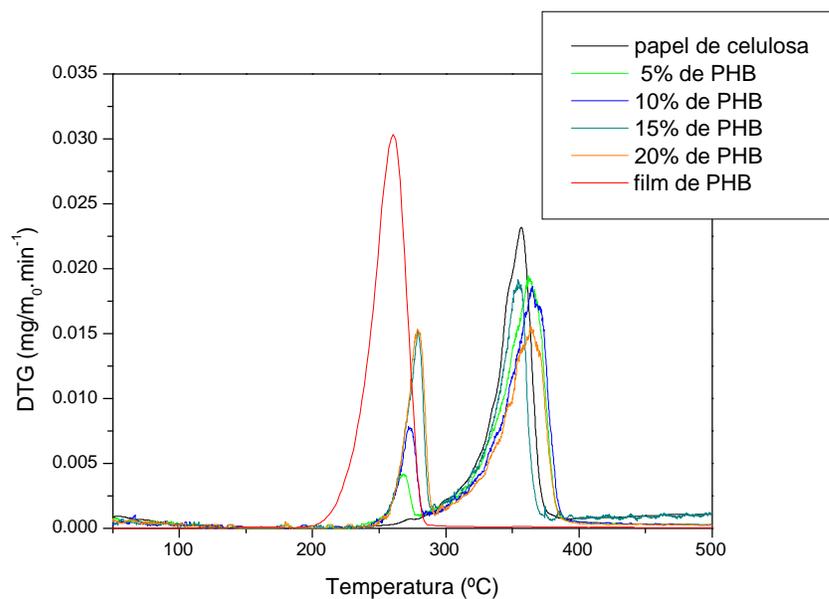


Figura 39. TGA de los compuestos obtenidos por prensado.

Tabla 29. Temperaturas de degradación de los compuestos prensados.

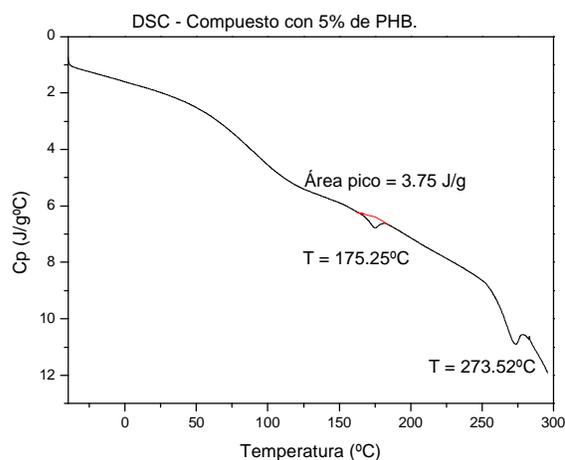
ANÁLISIS DE TGA DE LOS COMPUESTOS POR CASTING		
Porcentaje de PHB	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)
0%	-	356.8
5%	270.1	363.4
10%	274.3	365.2
15%	279.3	354.4
20%	279.2	365.8
100%	260.6	-

En todos los casos la temperatura de degradación que corresponde al PHB es más alta. El aumento en 10°C de la temperatura de degradación puede deberse a un cambio en la estructura del polímero al prensarlo.

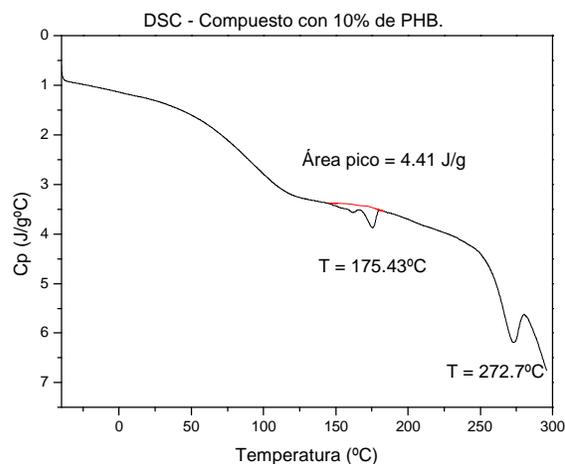
Por análisis de calorimetría diferencial de barrido, se determinaron las temperaturas de fusión y la cristalinidad de los compuestos.

Tabla 30. Resultados de calorimetría diferencial de barrido para los compuestos obtenidos por prensado.

Porcentaje de PHB	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Grado de cristalinidad
5%	175.3	273.5	51%
10%	175.4	272.7	30%
15%	184.1	276.8	47%
20%	183.7	279.9	69%



(a)



(b)

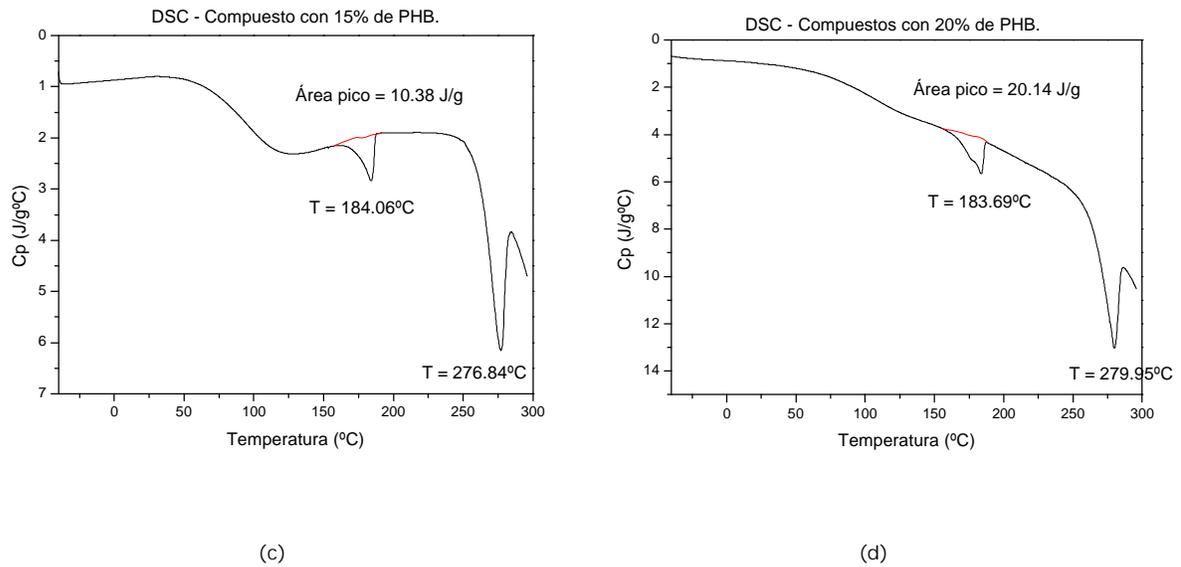


Figura 40. Curvas de DSC de los compuestos obtenidos por prensado. (a) 5% de PHB, (b) 10% de PHB, (c) 15% de PHB y (d) 20% de PHB.

El grado de cristalinidad obtenido es muy similar al obtenido por DSC para los compuestos por casting, sin embargo, para el 20% de PHB, se observa un aumento importante en la cristalinidad, posiblemente debido a la existencia de nucleación heterogénea con el papel.

Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

Al igual que en los compuestos obtenidos por casting, en estos compuestos, se distinguen dos espectros.

En este caso, los espectros de la cara superior e inferior son más diferentes entre sí, porque en la cara superior se presenta un film de PHB continuo, y en la cara inferior no hay nada de PHB. En las micrografías de SEM se observa claramente el film continuo de PHB en la cara superior.

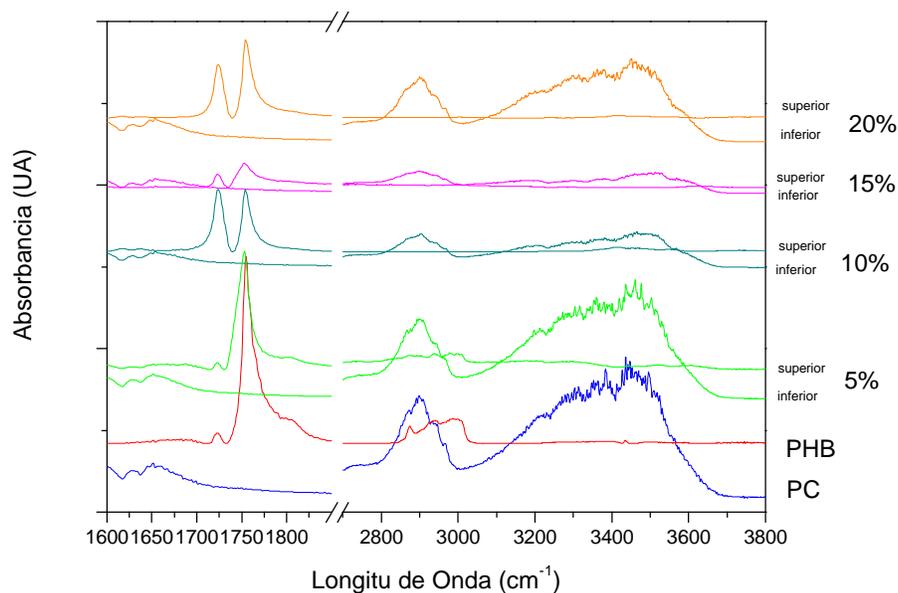


Figura 41. Espectro Infrarrojo de los compuestos obtenidos por prensado.

Difracción de Rayos X.

Como se ve en la Tabla 31 no existe una tendencia del valor de cristalinidad porque se superponen los picos correspondientes al PHB y los correspondientes a la celulosa. Sin embargo, se observan muchos picos que son característicos del espectro de PHB.

Tabla 31. Grado de cristalinidad para los compuestos prensados.

PORCENTAJE DE PHB	GRADO DE CRISTALINIDAD
0%	73%
5%	77%
10%	81%
15%	82%
20%	79%

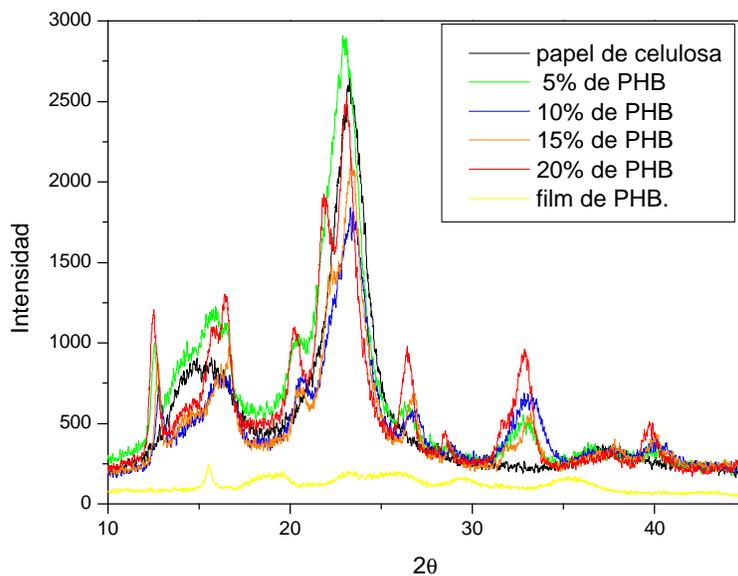
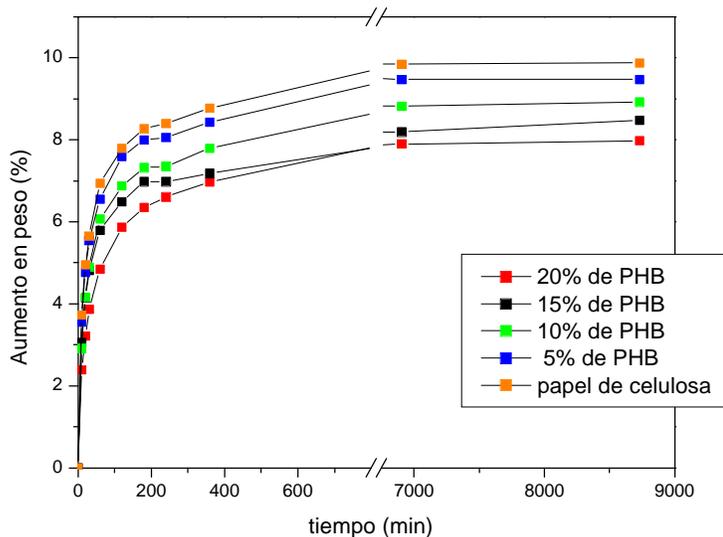


Figura 42. Difracción de Rayos X de compuestos prensados.

Contenido de humedad de equilibrio.

Figura 43. Absorción de humedad en compuestos prensados en función del tiempo.



Como se ve en la Figura 43, al aumentar el porcentaje de PHB la humedad absorbida disminuye.

En la Tabla 32 se presentan los porcentajes de humedad absorbida y el coeficiente de difusión para los compuestos.

Tabla 32. Coeficiente de difusión y porcentaje de agua absorbida para los compuestos prensados.

ABSORCIÓN DE HUMEDAD DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS POR PRENSADO				
Porcentaje de PHB	Aumento de peso máximo (%)	Desviación Estándar	Coeficiente de Difusión (cm ² /s)	Desviación Estándar
0%	9.8	0.3	$1.57 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-9}$
5%	9.1	0.5	$1.62 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-9}$
10%	8.9	0.1	$1.61 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-9}$
15%	8.6	0.2	$1.14 \cdot 10^{-7}$	$1.2 \cdot 10^{-8}$
20%	8.1	0.6	$1.34 \cdot 10^{-7}$	$3.0 \cdot 10^{-8}$
100%	2.6	0.3	$1.67 \cdot 10^{-7}$	$3.9 \cdot 10^{-8}$

El valor del coeficiente de difusión debería aumentar al aumentar el porcentaje de PHB, pero dada la estructura heterogénea de las muestras, el valor resultante no presenta una tendencia muy definida.

Permeación de Vapor de Agua.

En el ensayo de permeación de vapor de agua se observa como disminuye la permeación al aumentar el porcentaje de PHB. Por la tendencia que siguen los valores experimentales, se puede decir que se logran buenas propiedades de barrera con un 15% de PHB, de forma tal de usar la menor cantidad de polímero, y de esa forma no aumentar mucho el costo del material.

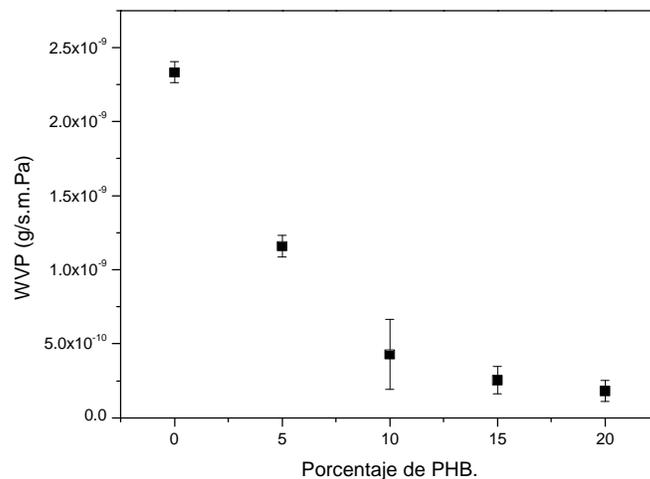


Figura 44. Ensayo de Permeación de vapor de agua.

Absorción de Agua.

A continuación se presenta el porcentaje de agua absorbida para los compuestos prensados en comparación con el papel de celulosa sin PHB.

Tabla 33. Absorción de agua de los compuestos prensados sumergidos.

COMPUESTOS PRENSADOS		
Porcentaje de PHB	Porcentaje de agua absorbida	Desviación Estándar
0%	430.2	50.6
5%	308.7	28.9
10%	295.2	20.3
15%	283.9	25.7
20%	154.2	28.8

Al agregar PHB al papel de celulosa disminuye notablemente el porcentaje de agua absorbida, sin embargo, este porcentaje parece no cambiar demasiado con la cantidad de PHB que contiene el compuesto, excepto, para el 20% de PHB que la disminución es importante. Pero en estos compuestos, como la adhesión entre los componentes no es muy buena, no se logra que la capa de polímero actúe como una buena barrera al agua. El agua logra penetrar por los bordes y como el papel de celulosa absorbe el agua, se hincha y la película de PHB de la superficie se rompe por no expandirse simultáneamente.

Rugosidad superficial.

En la Tabla 34 se informan los valores de rugosidad para los compuestos obtenidos con prensa.

Tabla 34. Rugosidad superficial de los compuestos prensados.

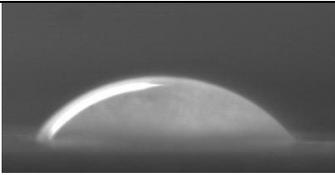
Porcentaje de PHB	Ra	Rt	Wt
0%	4.50	28.70	32.70
5%	0.30	2.18	5.69
10%	0.33	2.59	7.55
15%	0.36	2.96	9.48
20%	0.53	4.19	8.30
100%	0.71	6.35	5.64

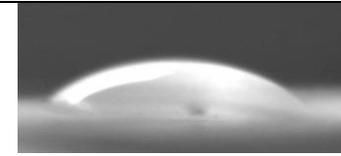
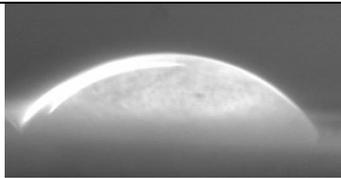
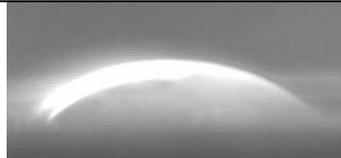
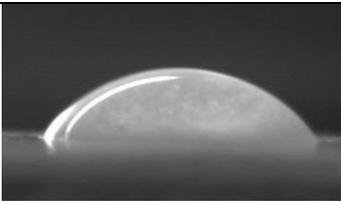
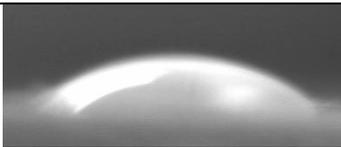
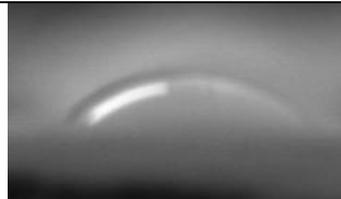
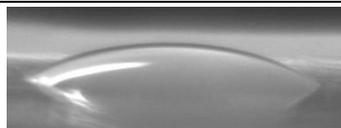
Los compuestos prensados tienen una rugosidad menor que los obtenidos por casting. En estos compuestos, el PHB se ubica en la cara superior como una capa continua uniforme, en cambio, en los compuestos por casting, el PHB se ubica en la superficie copiando el relieve del papel. En los compuestos prensados, la rugosidad superficial es propia del polímero, las características del papel no influyen en los valores obtenidos.

Tensión Superficial.

A continuación se muestran los ángulos de contacto que se obtuvieron para los compuestos prensados, en este caso, se pudo realizar el ensayo de la gota para todos los porcentajes de PHB ya que el polímero está distribuido uniformemente en la cara superior del material.

Tabla 35. Ángulo de contacto entre los solventes y los materiales compuestos obtenidos por prensado.

Material	Ángulo sólido – líquido
Compuesto de papel de celulosa con 5% de PHB con una gota de Etilenglicol.	 <p>47.9°</p>

<p>Compuesto de papel de celulosa con 5% de PHB con una gota de Diiodometano.</p>	 <p>38.0°</p>
<p>Compuesto de papel de celulosa con 10% de PHB con una gota de Etilenglicol.</p>	 <p>53.4°</p>
<p>Compuesto de papel de celulosa con 10% de PHB con una gota de Diiodometano.</p>	 <p>48.9°</p>
<p>Compuesto de papel de celulosa con 15% de PHB con una gota de Etilenglicol.</p>	 <p>55.1°</p>
<p>Compuesto de papel de celulosa con 15% de PHB con una gota de Diiodometano.</p>	 <p>42.8°</p>
<p>Compuesto de papel de celulosa con 20% de PHB con una gota de Etilenglicol.</p>	 <p>49.8°</p>
<p>Compuesto de papel de celulosa con 20% de PHB con una gota de Diiodometano.</p>	 <p>35.6°</p>

En este caso, los compuestos presentan ángulos de contacto muy similares entre sí y con los que presentaba el film de PHB. Esto se debe a que el film de PHB se encuentra distribuido como una capa uniforme y continua en la cara superior del material, por lo que el solvente no está en contacto con la celulosa. En la Tabla 36 se presenta la tensión superficial y la componente polar para los materiales estudiados.

Tabla 36. Tensión superficial dispersiva, polar, total y componente polar de los compuestos prensados.

MATERIAL	γ_d	γ_p	γ	x_p
5% PHB	38,74	1,85	40,58	0,05
10% PHB	32,39	2,68	35,06	0,08
15% PHB	37.45	0.88	38.33	0.02
20% PHB	40,92	0,99	41,91	0,02

Los compuestos prensados presentan una tensión superficial y una polaridad superficial muy similar a la del film de PHB. No se observa una variación en estas propiedades con el contenido de PHB.

Propiedades Mecánicas.

En los compuestos obtenidos por prensado, al aumentar el porcentaje de PHB, aumenta el módulo elástico, la tensión última y la elongación a rotura. Sin embargo, como se ve en la Figura 45, no es posible ajustar los valores con la regla de las mezclas en serie ni en paralelo, estos valores son siempre menores a los obtenidos experimentalmente. Para los porcentajes de PHB que se utilizaron, la regla de las mezclas en paralelo es lineal.

Tabla 37. Propiedades mecánicas de los compuestos obtenidos por prensado.

Porcentaje de PHB	E (GPa)	Desviación Estándar (E)	σ (MPa)	Desviación Estándar (σ)	Deformación (%)	Desviación Estándar (δ)
0%	1.13	0.06	15.4	1.3	21.6	2.5
5%	1.20	0.09	13.1	2.5	16.3	2.8
10%	1.46	0.16	16.8	1.9	17.8	3.5

15%	1.88	0.20	36.8	5.0	34.1	5.6
20%	2.04	0.44	38.0	3.3	36.1	4.8

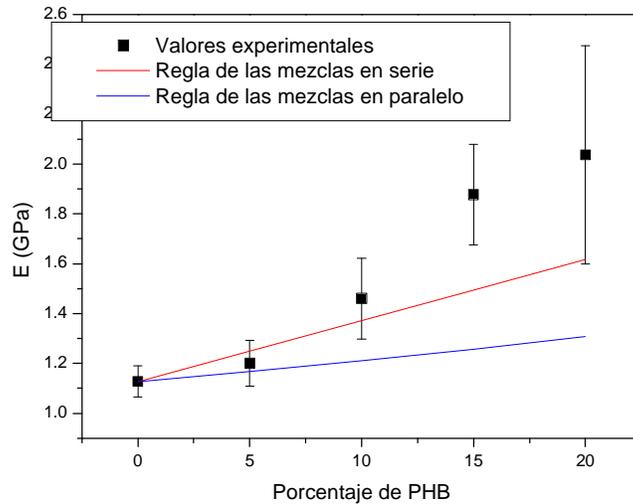


Figura 45. Módulo elástico de los compuestos en función del porcentaje de PHB.

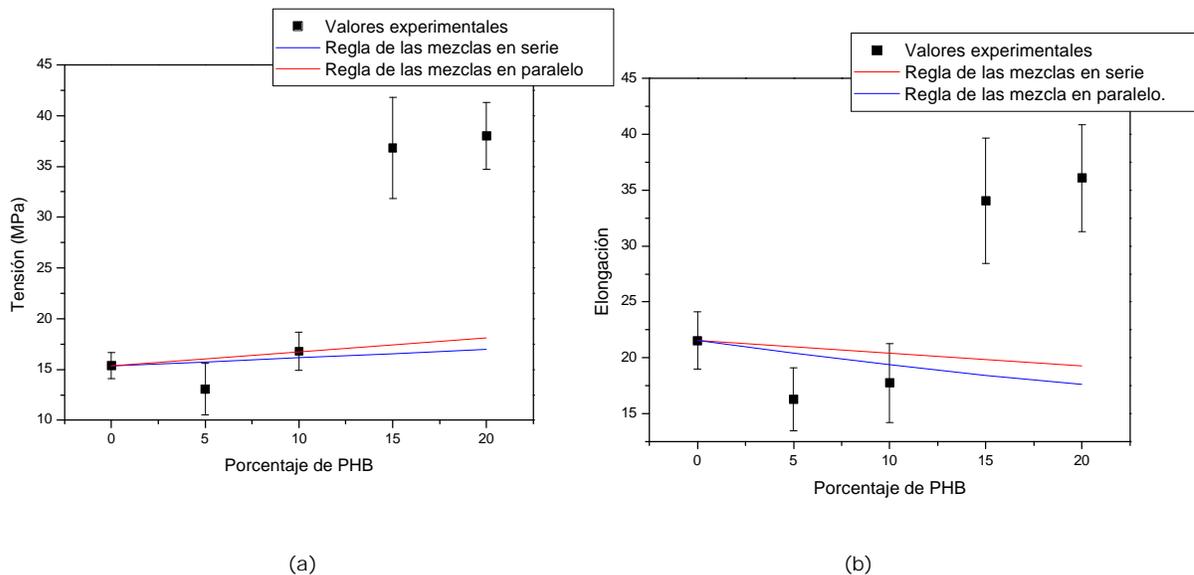


Figura 46. (a) Tensión última (b) Elongación a carga máxima para los compuestos obtenidos por prensado en función del porcentaje de PHB.

Los compuestos con 15 y 20% de PHB presentan un aumento muy importante en la resistencia a la tracción y en la elongación máxima. Los compuestos con 5 y 10% de PHB presentan una disminución en su

resistencia a la tracción frente al papel, pero la diferencia esta dentro de los límites considerados con la desviación estándar. Por otro lado, la elongación también disminuye para esos compuestos, pero es como lo predice la regla de las mezclas, ya que el PHB presenta una elongación menor a la celulosa, por ello, al aumentar el porcentaje de PHB debería disminuir la elongación.

La forma de las curvas de tracción (Figura 47) indica que existe deformación plástica previa a la ruptura. Una vez alcanzada la carga máxima, la ruptura del material es bastante abrupta, no ocurre como en el papel de celulosa que luego de alcanzado el máximo, se producía el arranque de fibras antes de llegar a carga cero.

Se puede decir que con un 15% de PHB es suficiente para mejorar las propiedades mecánicas de la celulosa, considerando el costo que implica el uso de este polímero.

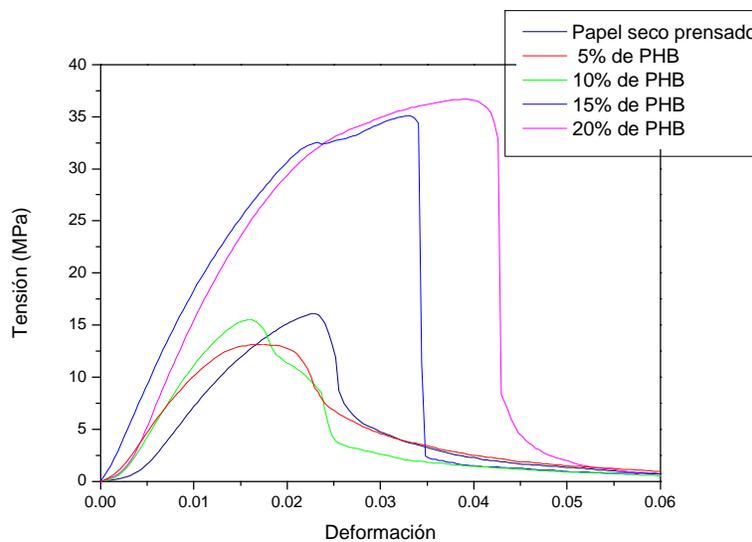


Figura 47. Curvas ensayo de tracción muestras prensadas secas.

Se realizó un ensayo de tracción uniaxial de las muestras en ambientes con 75% de HR.

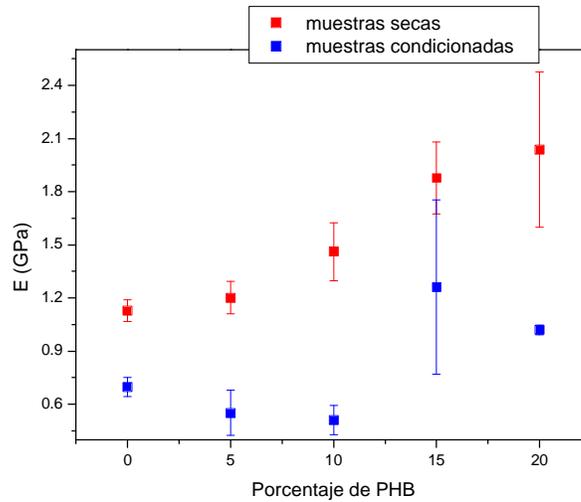


Figura 48. Comparación de módulo elástico obtenido para muestras secas y condicionadas con 75% de HR.

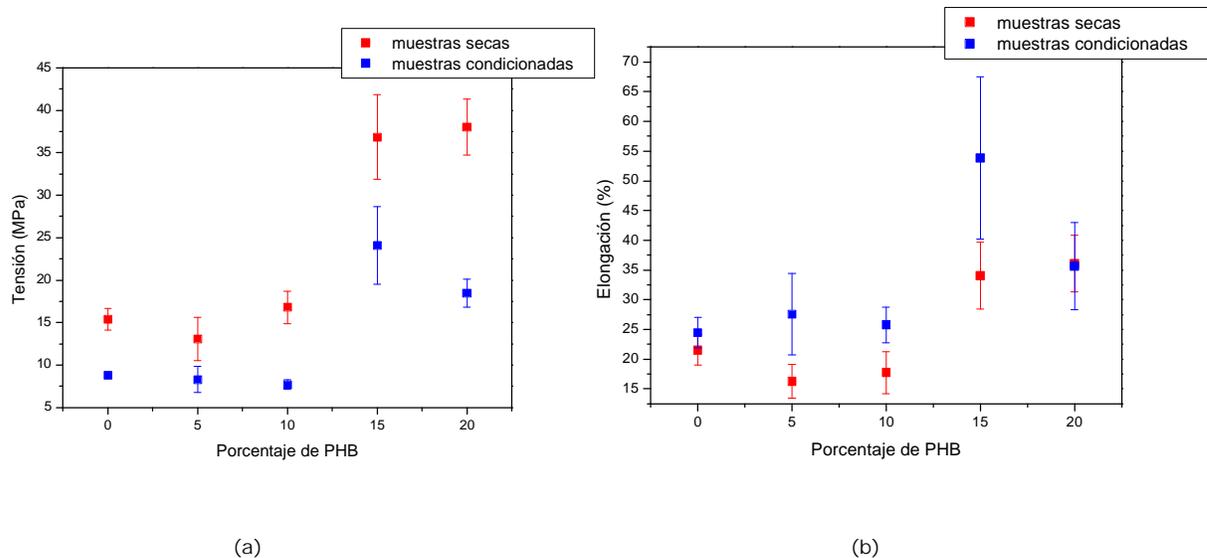


Figura 49. Comparación de (a) tensión última y (b) elongación para muestras prensadas secas y muestras condicionadas con 75% de HR, para distintos porcentajes de PHB.

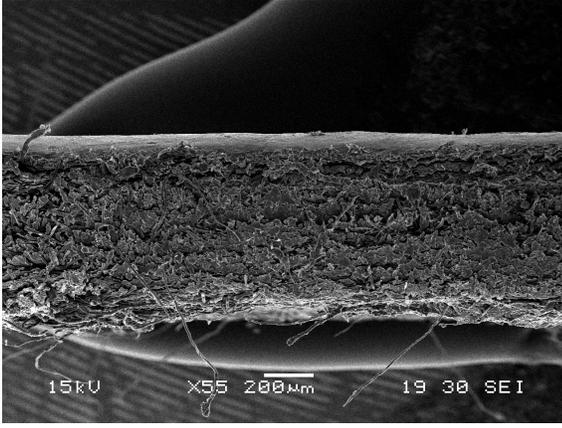
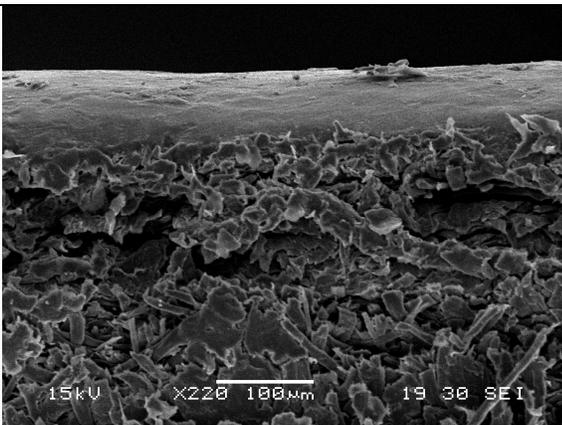
Como se ve en las Figuras 48 y 49, al someter a las probetas a un ambiente con 75% de humedad relativa, se produce una disminución en el módulo elástico y en la resistencia a la tracción para todos los porcentajes de PHB, debido a la absorción de agua. Al aumentar la cantidad de PHB, no se disminuye el efecto que produce la humedad porque el agua penetra a la celulosa como si el PHB no estuviera, por una de las caras que queda descubierta, ya que el film de PHB era sólo superficial y está presente en

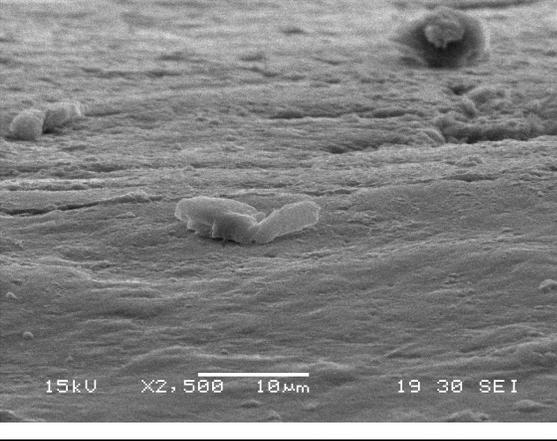
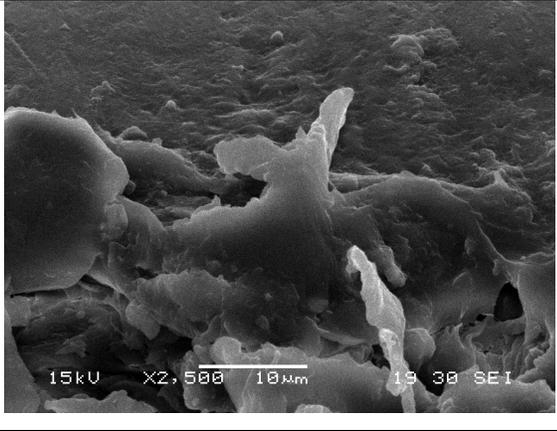
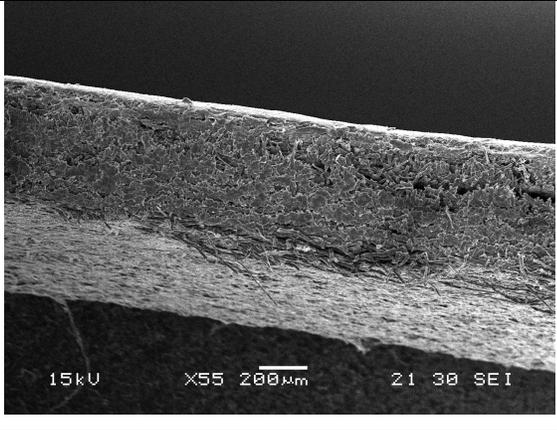
una de las caras (superior). En cambio, la elongación aumenta en las muestras que contienen humedad, debido al movimiento relativo entre las fibras que es posible por la presencia de las moléculas de agua.

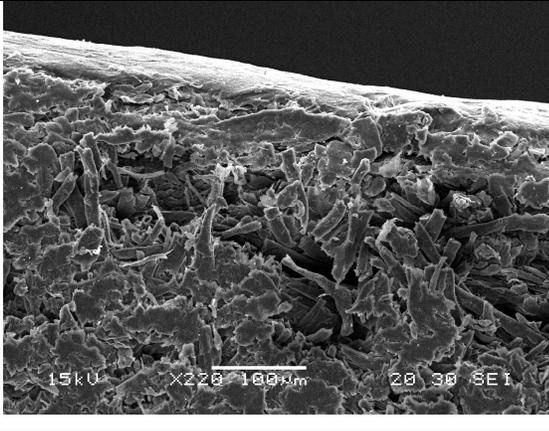
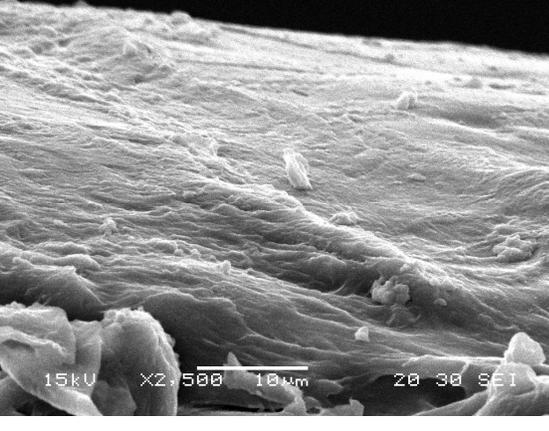
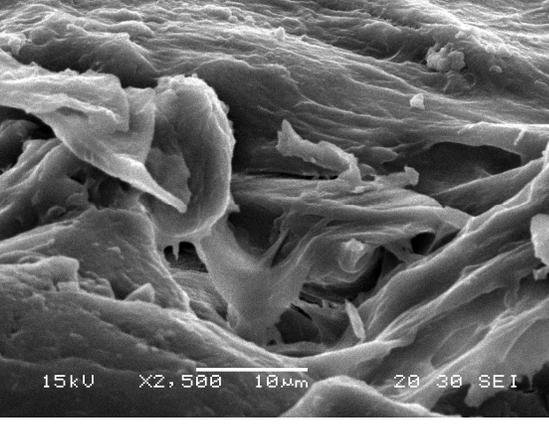
Micrografía Electrónica.

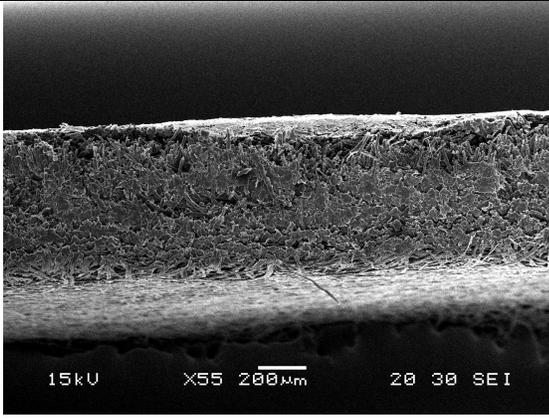
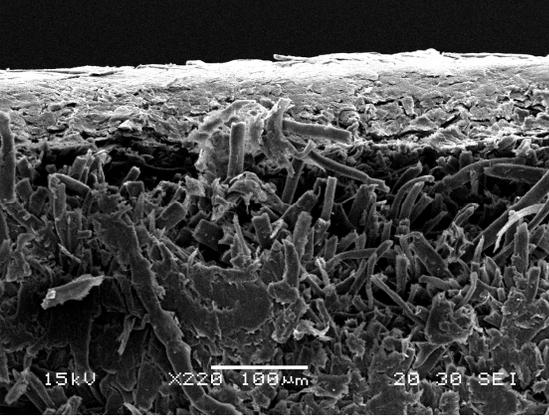
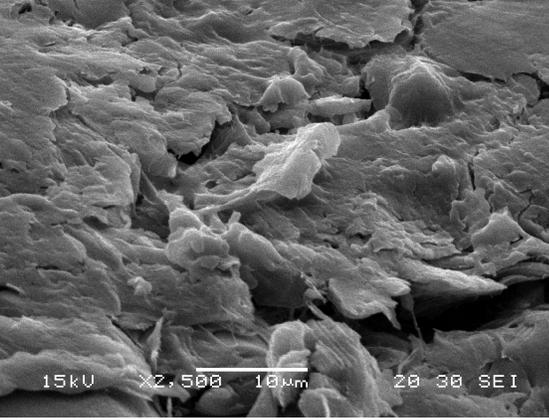
Por micrografía electrónica de barrido, se pudieron obtener la morfología de los compuestos. En todos los casos se puede distinguir, que el material presenta una cara superior que consiste en una capa delgada de PHB de morfología densa y uniforme. Y una región inferior que es exclusivamente de celulosa cuyas fibras se encuentran más compactas debido al prensado.

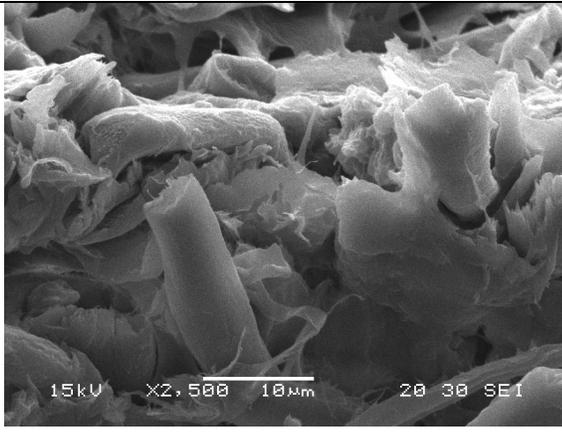
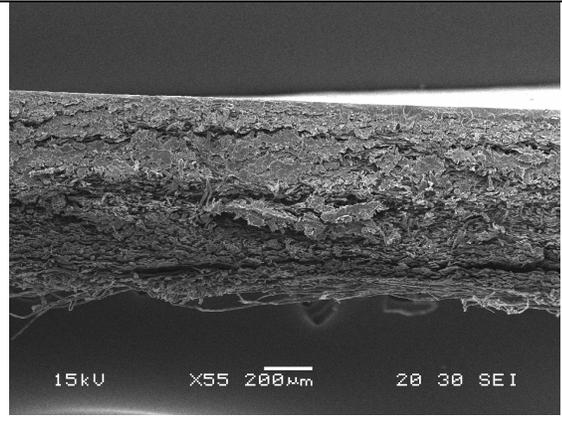
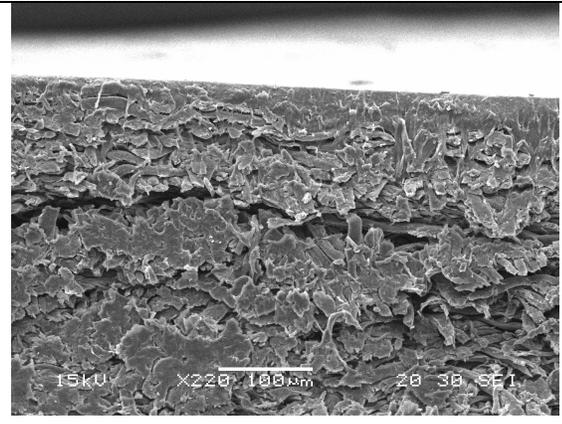
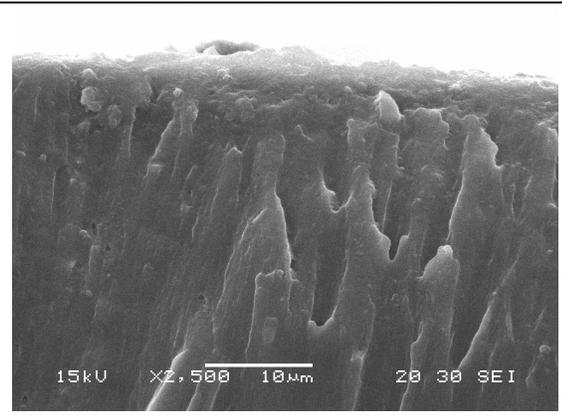
Tabla 38. Micrografías obtenidas por SEM de los compuestos prensados con distinto porcentaje de PHB.

COMENTARIOS	MICROGRAFÍA
<p>Micrografía de un compuesto con 5% de PHB prensado. Vista del espesor. (55x).</p> <p>En la zona superior se observa una fina capa con una textura diferente.</p>	
<p>Micrografía de un compuesto con 5% de PHB. (200x).</p> <p>Se amplió la zona superior, donde la estructura es compacta y densa correspondiente al PHB.</p>	

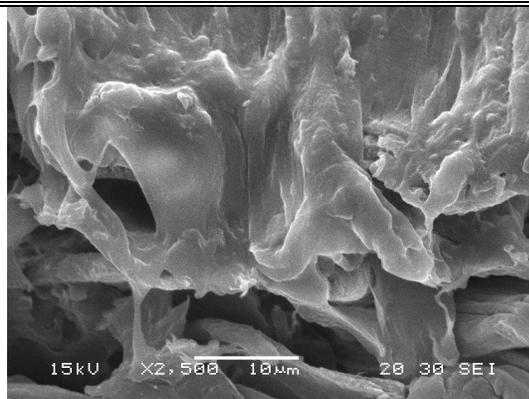
<p>Micrografía de compuesto con 5% de PHB. (2500x). Es una micrografía de la capa superior que consiste en PHB únicamente.</p>	
<p>Micrografía de un compuesto con 5% de PHB. (2500x). Corresponde a la región interfacial. La zona superior es el PHB, de estructura densa y compacta, y la inferior es la celulosa.</p>	
<p>Micrografía de un compuesto con 10% de PHB. (55x). En la cara superior se distingue una fina capa.</p>	

<p>Micrografía de un compuesto con 10% de PHB. (220x). En la zona inferior se puede ver la estructura de fibras correspondiente a la celulosa y en la parte superior, una delgada lámina de PHB.</p>	
<p>Micrografía de un compuesto con 10% de PHB. (2500x). Aumento de la capa de PHB de la cara superior. La morfología es muy similar a la presentada anteriormente.</p>	
<p>Micrografía de un compuesto con 10% de PHB. (2500x). Zona interfacial.</p>	

<p>Micrografía de un compuesto con 15% de PHB. (55x).</p>	
<p>Micrografía de un compuesto con 15% de PHB. (220x). Nuevamente, en la zona superior se distinguen una capa delgada de PHB. Se distinguen por debajo, las fibras de celulosa.</p>	
<p>Micrografía de un compuesto con 15% de PHB. (2500x). Aumento de la capa de PHB.</p>	

<p>Micrografía de un compuesto con 15% de PHB. (2500x). Se pueden observar las fibras de celulosa y por encima se encuentra la capa de PHB.</p>	
<p>Micrografía de un compuesto con 20% de PHB. (55x).</p>	
<p>Micrografía de un compuesto con 20% de PHB. (220x). Se observa la estructura de PHB.</p>	
<p>Micrografía de un compuesto con 20% de PHB. (2500x). Aumento de la capa de PHB.</p>	

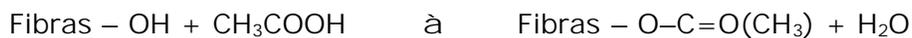
Micrografía de un compuesto con
20% de PHB. (2500x).
Región interfacial.



Compuestos prensados con tratamiento superficial de la celulosa.

Como la celulosa es un material hidrofílico, la unión con el PHB (polímero con características menos hidrofílicas) es muy débil, por lo que para mejorar la adhesión del compuesto obtenido por prensado, se realizó un tratamiento químico a la celulosa. El objetivo era realizar un tratamiento superficial que modificara la estructura química de la celulosa, consumiendo oxhidrilos de su estructura. Para ello, se la trató con ácido acético y luego, se prensó el film de PHB con la celulosa.

Durante la acetilación, los grupos oxhidrilos se convierten en grupos acetato. Un posible mecanismo de acción es el siguiente:



Como resultado del tratamiento, las fibras se vuelven más hidrofóbicas. La esterificación introduce grupos más voluminosos en la cadena principal de las fibras. Por lo que el movimiento de estas cadenas se encuentra restringido y permite mejor interacción en la interfase polímero – fibras.

Los compuestos fueron sometidos a un ensayo de tracción uniaxial, se calculó la absorción de agua, se realizaron micrografías por SEM y se sometió a un ensayo de adhesión por tape test (ASTM D3359-93).

Propiedades mecánicas.

A continuación se muestra el resultado del ensayo de tracción uniaxial comparando con las propiedades obtenidas con los compuestos prensados sin tratamiento.

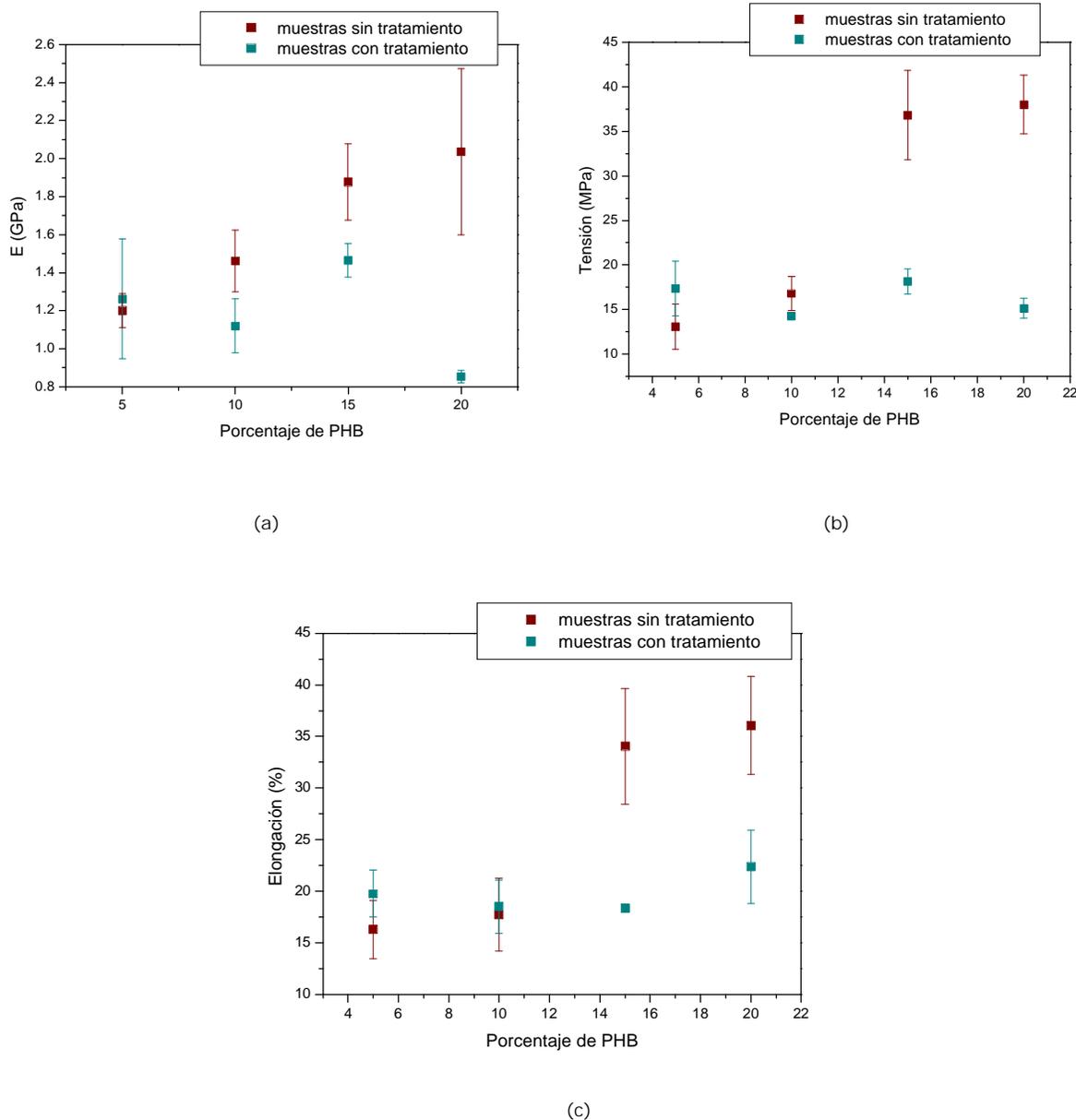


Figura 50. Comparación de las propiedades mecánicas de los compuestos con tratamiento químico de la celulosa (a) módulo elástico, (b) tensión última y (c) elongación en función del contenido de PHB.

En todos los casos se produjo una disminución del módulo elástico, de la tensión última y de la elongación del compuesto frente a las que presentaba sin el tratamiento, esto se debe a que el tratamiento tuvo un efecto en el bulk de la celulosa y no sólo superficialmente como se esperaba. Por ello, a pesar de que se mejora la adhesión entre los componentes, el material no presenta una mejora en sus propiedades mecánicas ya que la acetilación produce una disminución del diámetro y del módulo de las fibras. [27]

Adhesión

Para lograr una adecuada adhesión en el compuesto se deben desarrollar interacciones en la interfase de naturaleza física o química. La obtención de una alta adhesión no requiere necesariamente la creación de enlaces químicos en la interfase. Las fuerzas de Van der Waals y los enlaces de hidrógeno son suficientes. Si existen múltiples puntos de contacto se produce un elevado número de enlaces, lo que da lugar a valores altos de energía.

Si las fuerzas de adhesión no son suficientemente elevadas, se pueden incrementar mediante tratamiento superficial de uno de los componentes o por el agregado de promotores de la adhesión [25].

La rugosidad superficial es un parámetro importante para determinar si se puede lograr una interacción de naturaleza física. En el caso del papel prensado, la rugosidad disminuye, por lo que la adhesión entre los componentes disminuye.

Se realizó un ensayo de adhesión cualitativo con las muestras prensadas con tratamiento químico y sin tratamiento. Con SEM se determinó el espesor de la capa de PHB en los compuestos, y dependiendo del mismo, se realizaron dos tramados diferentes. Según norma, para espesores menores a 50 μ m se dibujó una cuadrilla que consistía en 11x11 líneas con 1mm de separación. Para espesores mayores se realizó una cuadrilla de 6x6 líneas con 2mm de separación. Se cortó con cutter las líneas intentando no llegar al sustrato con el corte, se pegó una cinta sobre la cuadrilla y se tiró uniformemente de la misma, observando cuanto del film se despegaba y clasificando la adhesión según la norma.

A través de la clasificación, se determinó una gran mejora en la adhesión de los componentes cuando la celulosa era tratada previamente.

Absorción de Agua.

Con el tratamiento químico se mejoró la adhesión entre el PHB y el papel de celulosa, el porcentaje de agua absorbido es mucho menor al que se absorbía en el caso de las muestras con igual procesamiento pero sin tratamiento previo de la celulosa. Esto se debe a que, el agua no puede penetrar fácilmente en la celulosa ya que el PHB está adherido al papel de celulosa.

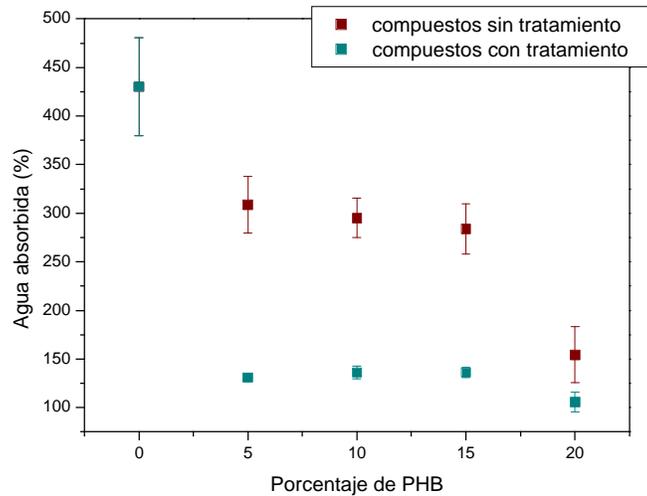
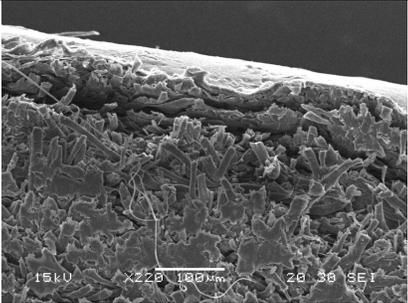
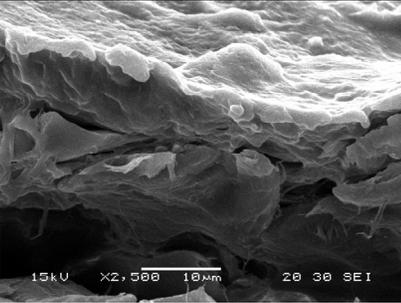


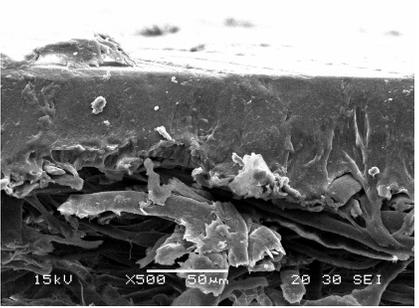
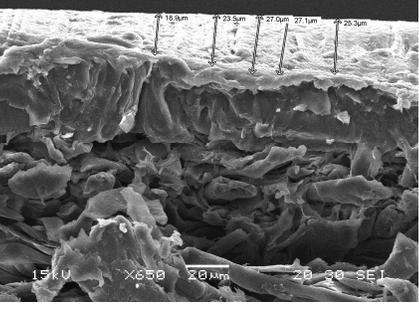
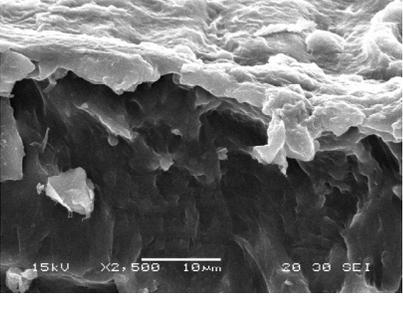
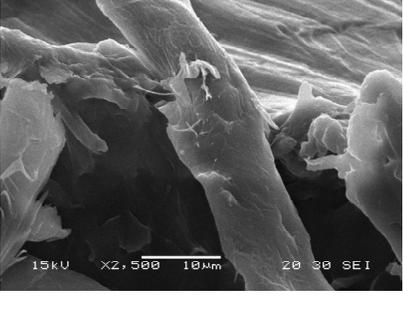
Figura 51. Comparación en el porcentaje de agua absorbida para los compuestos prensados con y sin tratamiento de la celulosa.

Micrografía electrónica.

Con un microscopio electrónico se obtuvieron las micrografías del espesor de los compuestos, que se muestra en la Tabla 39.

Tabla 39. SEM de las muestras prensadas con tratamiento químico de celulosa.

COMENTARIOS	MICROGRAFÍA	
Micrografía de un compuesto con 5% de PHB.	 <p>(220x)</p>	 <p>(2500x – interfase)</p>

<p>Micrografía de un compuesto con 10% de PHB.</p>	 <p>(500x)</p>	 <p>(2500x – interfase)</p>
<p>Micrografía de un compuesto con 15% de PHB.</p>	 <p>(650x)</p>	 <p>(2500x – interfase)</p>
<p>Micrografía de un compuesto con 20% de PHB.</p>	 <p>(650x)</p>	 <p>(2500x –interfase)</p>

Por lo que se puede observar en las micrografías, la capa de PHB sigue siendo un film en la cara superior compacto, pero en la interfase se presentan fibras de celulosa enlazadas con PHB. Esto se debe a la mayor compatibilidad entre el PHB y la celulosa acetilada.

Comparación de los materiales obtenidos por Casting y por Prensado.

Cristalinidad.

En la Figura 52 se muestra la diferencia de cristalinidad que presentan los compuestos obtenidos por las dos vías de procesamiento.

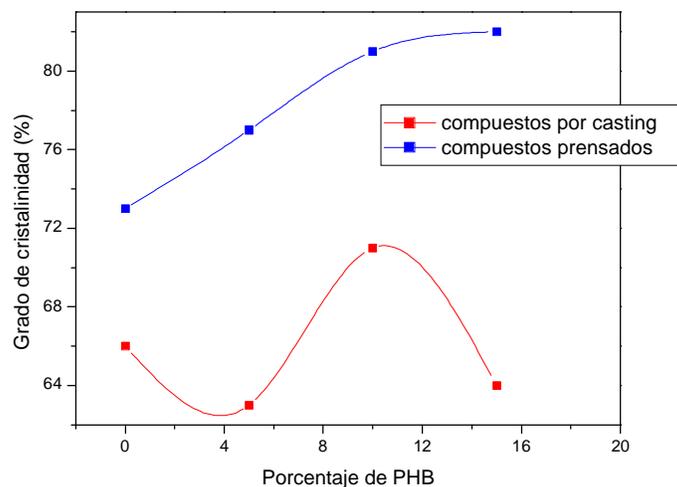


Figura 52. Comparación del grado de cristalinidad de los compuestos por casting y los prensados.

Como se puede observar, la cristalinidad de los compuestos obtenidos por casting es menor en el caso de los obtenidos por prensado. Además, el papel de celulosa, al estar prensado, aumenta su cristalinidad.

En los compuestos prensados se puede observar, que al aumentar la cantidad de PHB, aumenta la cristalinidad hasta que se alcanza un máximo y la curva se aplana, que corresponde a un 15% de PHB.

Los compuestos obtenidos por casting, en cambio, presentan un máximo para un 10% de PHB que es la cantidad máxima que satura la matriz de celulosa, ya que su entrada es con solvente.

Propiedades de barrera.

Comparando el porcentaje de agua que absorben los compuestos obtenidos por los procesamientos utilizados, se puede decir, que en un ambiente condicionado con humedad relativa alta, los compuestos obtenidos por casting absorben menor cantidad de agua.

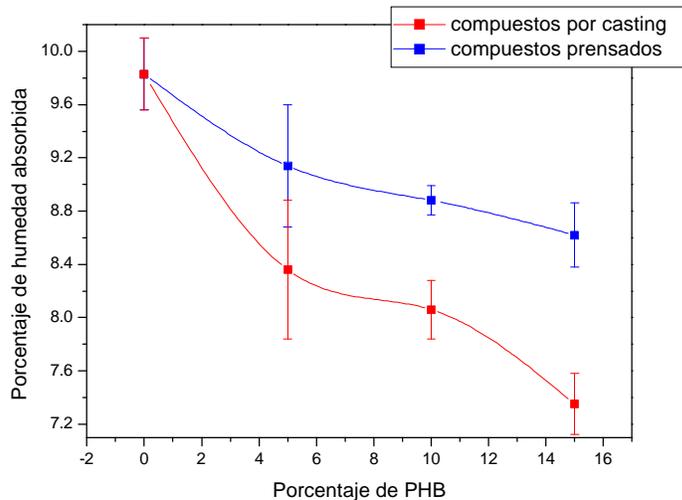


Figura 53. Comparación de la humedad absorbida entre los compuestos obtenidos por casting y los compuestos prensados, ambos en condiciones de 75% de HR.

Para los dos procesamientos, al aumentar el contenido de PHB del compuesto, disminuye la humedad absorbida. Sin embargo, los compuestos obtenidos por casting presentan un mejor comportamiento para todos los porcentajes de PHB. Es más, con casting, con tan sólo un 5% de PHB se disminuye la absorción de agua en un 15% mientras que con prensa, esa disminución se alcanza para un porcentaje mayor al 15% de PHB. Esto se debe a que en casting, el PHB penetra entre las fibras de papel disminuyendo el volumen libre para que penetren las moléculas de agua y además disminuye la afinidad termodinámica con la misma por ser un polímero menos hidrofílico. En cambio, en los compuestos prensados, el PHB se encuentra en una capa superficial uniforme en una de las caras del compuesto, por lo que las moléculas de agua pueden penetrar libremente por la otra cara y no notan la presencia del PHB, por que éste no se encuentra distribuido entre las fibras.

En la Figura 54 se compara la permeación de vapor de agua de los compuestos obtenidos por los dos procesamientos.

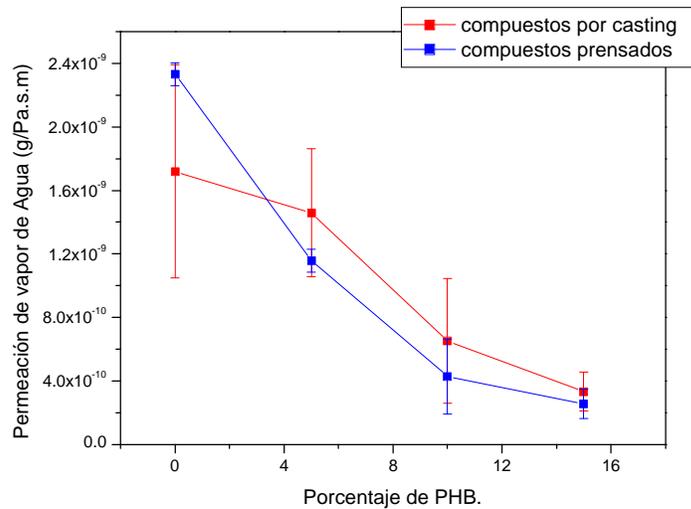


Figura 54. Comparación de la permeación de vapor de agua entre los compuestos obtenidos por casting y los prensados.

La permeación de vapor de agua es mayor en los compuestos obtenidos por casting. El hecho de que el PHB sea una capa continua, compacta, es lo que hace que el compuesto prensado sea menos permeable. En casting, el PHB se encuentra distribuido en la superficie y hacia el bulk del papel de celulosa, pero en la superficie, las moléculas de agua logran penetrar porque hay fibras de celulosa no cubiertas por PHB. En cambio, en los prensados, como se vio en SEM, el PHB está distribuido en toda la cara por lo que las moléculas de agua no están en contacto con las fibras y por lo tanto, no pueden formar puente de hidrógeno con ellas.

En la Figura 55 se muestra el porcentaje de agua que absorben los compuestos cuando son sumergidos en agua. Era esperado, a partir de los resultados obtenidos en permeación, que los compuestos prensados absorbieran menos agua, las moléculas de agua no deberían poder entrar ya que el PHB es una capa continua en la cara expuesta. Sin embargo, los compuestos obtenidos por casting son los que menos porcentaje de agua absorben, esto se debe a la presencia del PHB entre las fibras de celulosa que no permite la entrada de las moléculas de agua (como se explicó anteriormente). En cambio, las muestras prensadas, no presentan un buen comportamiento como barrera al agua, esto se debe a la mala adhesión que hay entre la película de PHB y el papel de celulosa. Cuando algunas moléculas de agua logran entrar, el papel se hincha. Como el film no se

expande simultáneamente, se despega del papel, y éste queda expuesto en algunos sectores para que el agua penetre libremente. Cuando se ensayaron los compuestos con tratamiento previo, se mejoró notablemente las propiedades de barrera y esto se debe a una mejora en la adhesión entre los componentes.

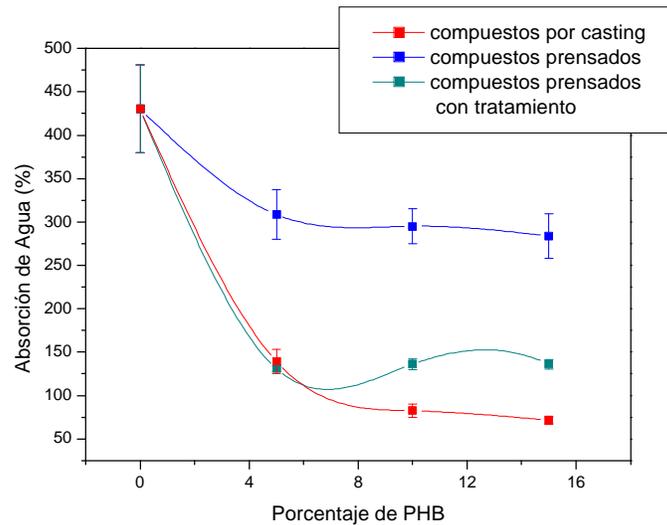


Figura 55. Comparación de absorción de agua de compuestos por casting y prensados, por inmersión.

En casting, al aumentar la cantidad de PHB del material, disminuye el agua absorbida. En cambio, en los prensados, la curva se aplana, lográndose propiedades muy similares para 5, 10 y 15% de PHB, ya que el PHB se encuentra como una capa continua sobre el papel de celulosa.

Propiedades Mecánicas.

Comparando el módulo elástico de los compuestos, se observa que el material prensado presenta mayor módulo como se muestra en la Figura 56.

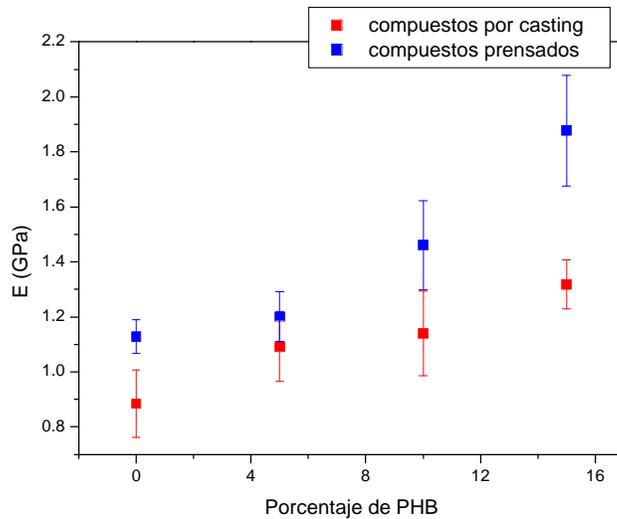


Figura 56. Comparación de los compuestos por casting y prensados.

Los compuestos por casting, se pueden ajustar con la regla de las mezclas en serie, porque el PHB está entre las fibras de celulosa que forman el papel. Lo que permite que se considere el PHB como una fase distribuida en una matriz de fibras de celulosa.

El papel de celulosa presenta un módulo mayor cuando está prensado, porque la estructura es más compacta, por lo que las fibras no tienen un movimiento tan libre.

Los compuestos prensados, presentan un módulo mucho mayor, debido a un mayor ordenamiento de las fibras de la celulosa, de hecho, en casting la fractura se produce por arranque de fibras y en los compuestos prensados, existe deformación plástica y luego la descarga se produce en forma abrupta.

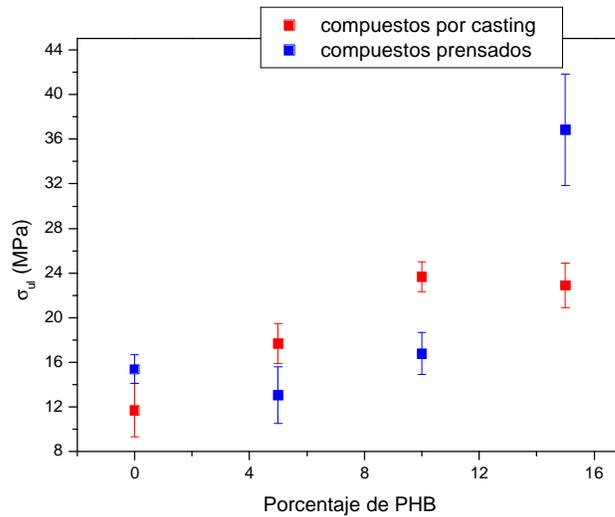


Figura 57. Comparación en la tensión última de los compuestos.

En cuanto a la tensión última, los compuestos no presentan un comportamiento tan definido como vimos con el módulo. Se puede decir, que los compuestos obtenidos por casting, alcanzan la tensión última máxima cuando el porcentaje de PHB es del 10% y luego, la tendencia de crecimiento se aplana. En cambio, los compuestos prensados presentan un aumento muy importante en la tensión última cuando el porcentaje de PHB es del 15%. Esto puede explicarse con el grado de cristalinidad que presentan los materiales. Mientras que los obtenidos por casting presentan su cristalinidad máxima para el 10% de PHB, el prensado, lo hace con un 15%. Cuando el material es más cristalino, su resistencia a la tracción aumenta.

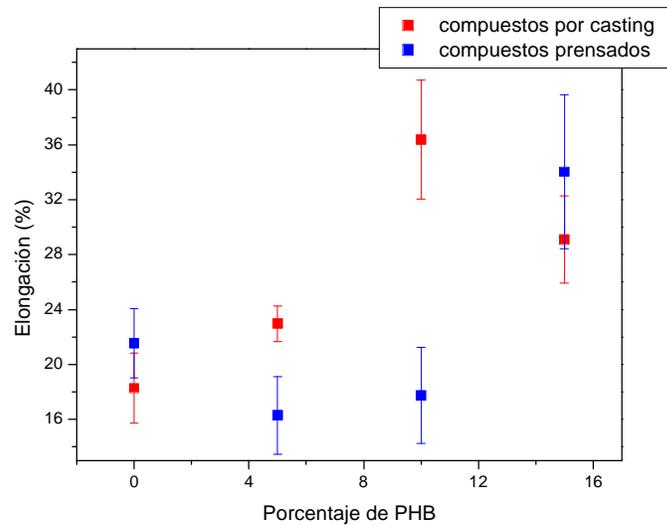


Figura 58. Comparación en la elongación de los compuestos.

La elongación de los compuestos tampoco presenta una tendencia muy definida. Se puede decir, que al igual que la resistencia, el compuesto con 10% de PHB obtenido por casting posee un máximo de elongación. En cambio, en los compuestos prensados, el 15% de PHB presenta un aumento importante de la misma.

En la Figura 59 se comparan las curvas del ensayo de tracción, para evidenciar las diferencias en el modo de fractura, que se aprecia con la forma de las curvas.

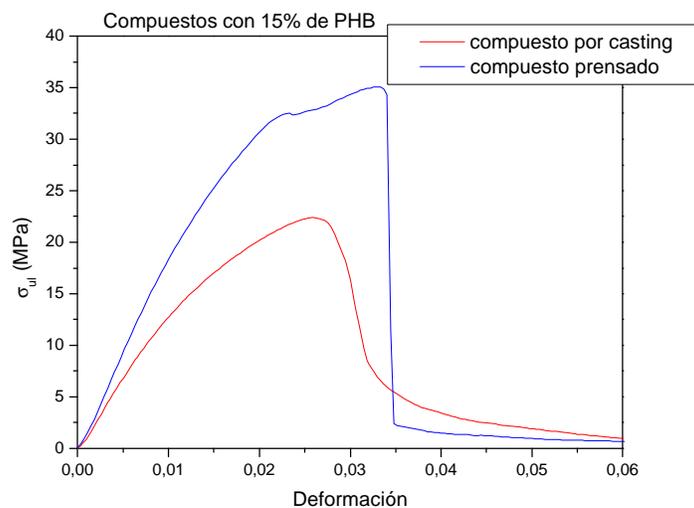


Figura 59. Comparación de las curvas de tracción para el compuesto con 15% de PHB obtenido por prensa y por casting.

En la Figura 60 se comparan las propiedades mecánicas luego de que las muestras fueran colocadas en un ambiente de 75% de humedad relativa, hasta lograr la absorción de equilibrio.

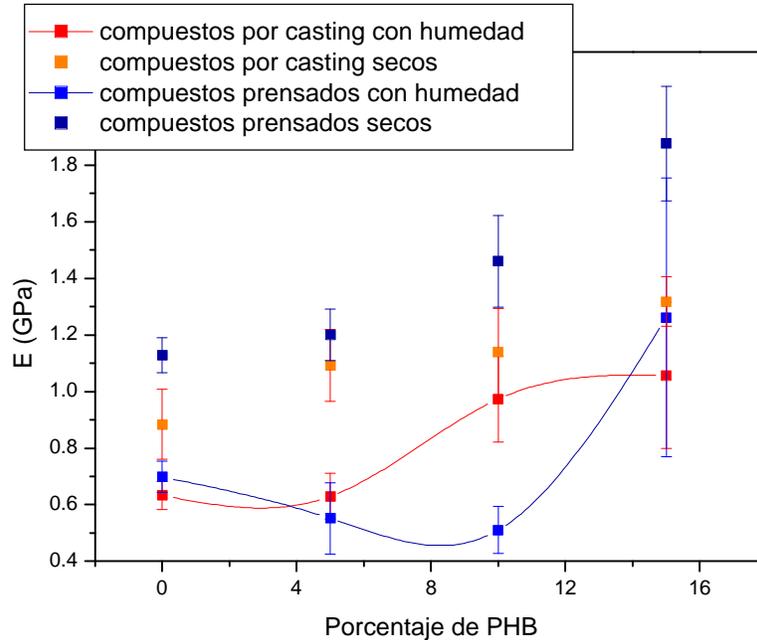


Figura 60. Comparación de módulo elástico de los compuestos.

Se puede observar, que los compuestos obtenidos por casting disminuyen menos su módulo respecto al que presentaba cuando estaban secos. Es decir, que el agua tiene menor efecto en los compuestos por casting que en los prensados.

En casting, se logra mantener un 85% del modulo cuando el material contiene humedad cuando el porcentaje de PHB es del 10%, en cambio, para esa cantidad de polímero, el compuesto prensado tiene un módulo 35% menor del que tenía cuando estaba seco.

Nuevamente, se puede decir que en los compuestos por casting, un 10% de PHB es suficiente para no ser afectado por el agua, disminuyendo al mínimo la diferencia de módulo y obteniendo un módulo mayor que el compuesto prensado con la misma cantidad de PHB. En cambio, para los compuestos prensados, un 15% de PHB es una cantidad adecuada ya que se logra una diferencia del 33% con el material seco, pero se logra el módulo más alto con humedad absorbida.

Una de las razones para que en los compuestos prensados el efecto del agua sea más significativo es que, como vimos anteriormente, absorben más cantidad de agua, ya que el PHB está sobre la superficie del papel.

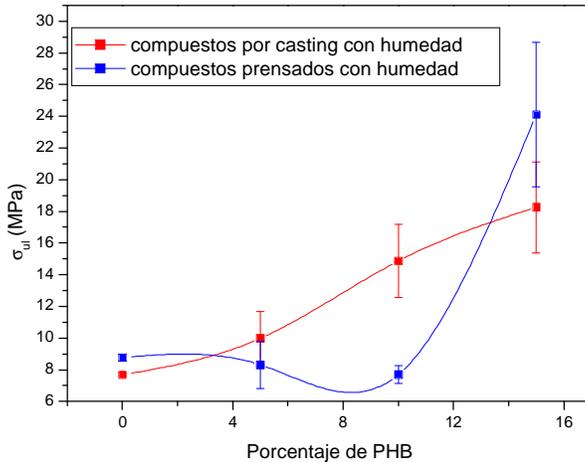


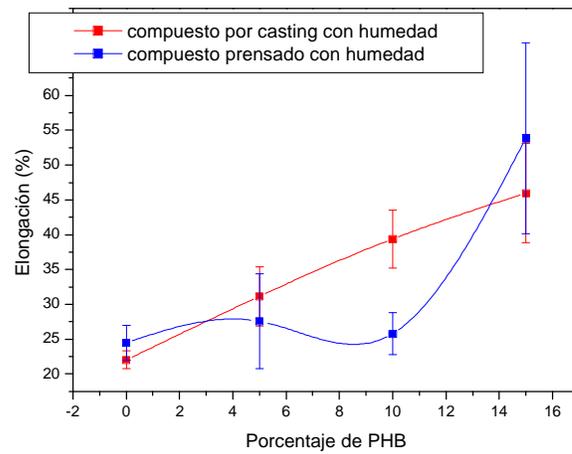
Figura 61. Comparación de la tensión última de los compuestos prensados y por casting con humedad.

En la Figura 61 se muestran los valores de tensión última de los compuestos por casting y prensados con humedad absorbida. En este caso, el comportamiento es muy similar a las muestras secas. El compuesto con 10% de PHB obtenido por casting presenta mejores propiedades que el compuesto prensado.

Al aumentar el porcentaje de PHB, en los compuestos por casting, se obtiene una tensión última mayor. Mientras que en los prensados, el 15% de PHB presenta un incremento muy importante en esa propiedad.

Respecto de las propiedades del material seco, la disminución en el valor de la tensión es similar para ambos procesamientos.

Figura 62. Comparación de la elongación para los compuestos prensados y por casting con humedad.



La elongación también sigue la misma tendencia que lo hacían las muestras secas. En casting, al aumentar el porcentaje de PHB, aumenta la elongación, en cambio, las muestras prensadas presentan un aumento de la elongación para un 15% de PHB.

Conclusiones.

Se lograron desarrollar materiales compuestos 100% biodegradables por dos procesamientos diferentes obteniéndose propiedades distintas. Para ambos procesamientos se estudió la influencia del PHB en el papel de celulosa, buscando optimizar las propiedades de barrera y las propiedades mecánicas de los compuestos utilizando la menor cantidad de PHB posible, debido al alto costo que su uso implica. Luego, se compararon las características obtenidas en cada material dependiendo del procesamiento utilizado.

Los compuestos obtenidos por evaporación de solvente (casting), presentaron muy buenas propiedades en condiciones de humedad y cuando estaban sumergidas en agua. En este caso, el PHB penetra entre las fibras de papel y se ubica en los poros del material base. Esto lleva a una disminución del volumen libre, por lo que las moléculas de agua no tiene tanto espacio libre para ubicarse e interaccionar con los oxhidrilos del papel de celulosa. Además, por su naturaleza, el PHB disminuye la afinidad termodinámica que presenta la celulosa. En estos compuestos, al aumentar la cantidad de PHB aumentaban las propiedades de barrera, sin embargo, buscando una solución de compromiso para mejorar las propiedades de barrera, las propiedades mecánicas al menor costo posible, un 10% de PHB parece ser la cantidad mínima adecuada.

Los compuestos prensados, presentan un aumento en las propiedades mecánicas respecto de los compuestos por casting. Sus propiedades de barrera están muy condicionadas a la mala adhesión que tienen el PHB y la celulosa, debido a la diferencia en naturaleza de cada uno. En este caso, el PHB se encuentra distribuido como una capa continua en una de las caras del material. Si la cara expuesta es la que posee el PHB y no se produce ningún esfuerzo que lleve a forzar la adhesión entre los componentes, entonces, su acción como barrera es más efectiva que en casting.

En los compuestos obtenidos por evaporación del solvente, los valores de rugosidad indican que el PHB que se ubica en la superficie copia el relieve del papel de celulosa, excepto para altos porcentajes de PHB para los cuales se logra disminuir la rugosidad ya que gran parte del polímero se localiza en los valles de la superficie. En este procesamiento, la adhesión es

mejor ya que es posible lograr una unión mecánica debido a la rugosidad presente. Los compuestos prensados, en cambio, presentan una rugosidad mucho menor ya que es la propia de la película de PHB.

Por los resultados obtenidos de los ensayos realizados, se puede decir, que un 15% de PHB, en los compuestos prensados parece ser la cantidad óptima.

Para mejorar la compatibilidad entre los componentes del material, para el procesamiento con prensa, se realizó un tratamiento químico de la celulosa. Se logró mejorar la adhesión y mejorar algunas de sus propiedades de barrera, pero el tratamiento afectó a la celulosa en el seno, modificando sus propiedades mecánicas. La acetilación disminuye el diámetro y el módulo de las fibras, por ello, habría que realizar un tratamiento que se asegure sea sólo superficial para que las propiedades mecánicas no se vean afectadas en gran medida.

Referencias.

- [1] Observatorio Tecnológico www.observatorioplastico.com
- [2] Gabriel Stekolschik; Centro de Divulgación Científica, SEGB, FCEyN, UBA.
- [3] Claus J Weber; Biobased Packaging Materials for the Food Industry.
- [4] www.novamont.com
- [5] V. P. Cyras; Relación estructura, propiedades y procesamiento del material compuesto biodegradable obtenido a partir de PCL/Almidón, Fibras de Sisal; Trabajo de tesis de doctorado (2001).
- [6] D. S. Rosa, B. L. M. Franco, M. R. Calil; Biodegradabilidad y Propiedades Mecánicas de Nuevas Mezclas Poliméricas; Revista de Polímeros (2001); Vol. 11, N°2.
- [7] Herman F. Mark, Norman G. Gaylord; Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Plastic, Resin, Rubbers, Fibers, 8.764.
- [8] ATO, Internal communication (2000).
- [9] D.Z. Bucci, L.B.B.Tavares, I. Sell; PHB Packaging for the storage of food products; Polymer Testing (2005); 24; 564-571.
- [10] K. Sudesh, H. Abe, Y. Doi; Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters; Progress in Polymer science (2000); 25; 1503-1555.
- [11] Crawford, R.L; Lignin biodegradation and transformation, (1981).
- [12] <http://en.wikipedia.org/wiki/cellulose>.
- [13] Steven Bloembergen, Davis A. Holden; Studies of Composition and Crystallinity of Bacterial Poly (β -hydroxyvalerate); Macromolecules (1986); 19; 2865-2871.
- [14] J. A. F. R. Rodrigues, D. F. Parra, A. B. Lug; Crystallization on films of PHB/PEG blends. Evaluation by DSC; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2005); 379-381.
- [15] DIETER NAUMANN; INFRARED SPECTROSCOPY IN MICROBIOLOGY (FTIR); ENCYCLOPEDIA OF ANALYTICAL CHEMISTRY (2000); 102-131.
- [16] G. Lambeek, E. J. Vorenkamp, A. J. Schouten; Structural Study of Langmuir–Blodgett Mono-and Multilayers of Poly (β -hydroxybutyrate); Macromolecules (1995); 2023-2032.

- [17] L. Zhang, X. Deng, S. Zhao, Z. Huang; Biodegradable polymer blends of poly (3-hydroxybutyrate) and hydroxyethyl cellulose acetate; *Polymer* (1997); Vol. 38, N°24; 6001-6007.
- [18] J. Xu, B. H. Guo, R. Yang, Q. Wub, G. Q. Chen, Z. M. Zhang; In situ FTIR study on melting and crystallization in polyhydroxialkanoates; *Polymers* (2002); 43; 6893-6899.
- [19] V. P. Cyras, N. Galego Fernandez, A. Vazquez; Biodegradable films from PHB-8HV copolymers and polyalcohols blends: crystallinity, dynamic mechanical analysis and tensile properties; *Polymer International* (1999); 48; 705-712.
- [20] N. E. Marcovich, M. M. Reboledo, M. I. Aranguren; Moisture diffusion in polyester-woudfLOUR composites; *Polymer* (1999); 40; 7313-7320.
- [21] L. H. Poley, M. G. da Silva, H. Vargas, M. O. Siqueira, R. Sánchez; Water and vapor permeability at different temperatures of poly (3-Hydroxybutyrate) dense membranes; *Polímeros, Ciencia y Tecnología* (2005); 15; 22.
- [22] J. M. Krochta; Control of mass transfer in food with edible-coatings and films; *Advances in Food Engineering*. Singh RP, Wirakartakusumah MA editors. CRC Press, Florida (1992); 517-537.
- [23] A. Gennadios, A. H. Bradenburg, J. W. Park, C. L. Weller, R. F. Testin; Water vapor permeability of wheat gluten and soy protein isolate films; *Industrial Crops and Products* 2 (1994); 189-195.
- [24] N. Dumitrascu, C. Borcia; Determining the contact angle between liquids and cylindrical surfaces; *Journal of Colloid and Interface Science* (2006); 294; 418-422.
- [25] J. M. M. Martínez; Adhesión y uniones adhesivas; *CYTED Red Temática VIIID* (1998); 31-60 .
- [26] M. Maekawa, R. Pearce, R. H. Marchessault, R. S. J. Manley; Miscibility and tensile properties of poly (B –hydroxybutyrate) – cellulose propionate blends; *Polymer* (1999); 40; 1501-1505.
- [27] V. P. Cyras, C. Vallo, J. Kenny, A. Vazquez; *Journal of Applied Polymer Science* (2004); Vol. 38, N°16; 1387-1399.

Anexo I. Dificultades encontradas al desarrollar el proyecto.

Para la obtención de los compuestos por evaporación del solvente, las condiciones ambientales son muy importantes, es necesario que el secado sea uniforme y lento para poder obtener materiales homogéneos y sin fisuras. Se realizaron muchas pruebas hasta lograr encontrar las condiciones adecuadas.

La obtención del film de PHB fue un desafío muy importante en este trabajo. Encontrar las condiciones de disolución del PHB en el cloroformo y las condiciones de secado propicias para cualquier condición climática llevó mucho tiempo de pruebas.

Luego, se intentaron obtener compuestos con distintos porcentajes de PHB, pero por el modo de procesamiento, con evaporación del solvente, no era posible utilizar más de un 15% del polímero ya que quedaba un excedente que se separaba del material.

En los compuestos obtenidos por prensado, encontrar las condiciones de temperatura y presión también fue muy difícil y requirió gran cantidad de pruebas.

Anexo II. Permeación de vapor de agua.

Tabla 40. Permeación de vapor de agua de los compuestos.

PORCENTAJE DE PHB	COMPUESTOS OBTENIDOS POR CASTING.	COMPUESTOS OBTENIDOS POR PRENSADO.
0%	$1.72 \cdot 10^{-9} \pm 6.7 \cdot 10^{-10}$	$2.33 \cdot 10^{-9} \pm 7 \cdot 10^{-11}$
2%	$1.49 \cdot 10^{-9} \pm 2.1 \cdot 10^{-10}$	-
5%	$1.46 \cdot 10^{-9} \pm 4.0 \cdot 10^{-10}$	$1.16 \cdot 10^{-9} \pm 7 \cdot 10^{-11}$
10%	$6.5 \cdot 10^{-10} \pm 3.9 \cdot 10^{-10}$	$4.3 \cdot 10^{-10} \pm 2.4 \cdot 10^{-10}$
15%	$3.3 \cdot 10^{-10} \pm 1.2 \cdot 10^{-10}$	$2.5 \cdot 10^{-10} \pm 9 \cdot 10^{-11}$
20%	-	$1.8 \cdot 10^{-10} \pm 7 \cdot 10^{-11}$

Anexo III. Propiedades mecánicas de los compuestos con humedad.

Tabla 41. Propiedades mecánicas de los compuestos obtenidos por casting con humedad.

Porcentaje de PHB	E (GPa)	Desviación Estándar (E)	σ (MPa)	Desviación Estándar (σ)	Deformación (%)	Desviación Estándar (δ)
0%	0.63	0.05	7.7	0.1	22.0	1.3
5%	0.63	0.08	9.9	1.7	31.2	4.3
10%	0.97	0.15	17.9	2.3	39.4	4.2
15%	1.06	0.26	18.3	2.9	46.0	7.2

Tabla 42. Propiedades mecánicas de los compuestos prensados con humedad.

Porcentaje de PHB	E (GPa)	Desviación Estándar (E)	σ (MPa)	Desviación Estándar (σ)	Deformación (%)	Desviación Estándar (δ)
0%	0.70	0.06	8.8	0.2	24.5	2.5
5%	0.55	0.13	8.3	1.5	27.6	6.8
10%	0.51	0.08	7.7	0.6	25.8	3.0
15%	1.26	0.49	24.1	4.6	53.9	13.7
20%	1.02	0.03	18.5	1.7	35.6	7.4

Anexo IV. Compuestos con tratamiento químico de la celulosa.

Tabla 43. Propiedades mecánicas de los compuestos prensados con tratamiento químico de la celulosa.

Porcentaje de PHB	E (GPa)	Desviación Estándar (E)	σ (MPa)	Desviación Estándar (σ)	Deformación (%)	Desviación Estándar (δ)
5%	1.26	0.32	17.4	3.1	19.8	2.3
10%	1.12	0.14	14.2	0.3	18.5	2.6
15%	1.47	0.09	18.2	1.4	18.4	0.4
20%	0.85	0.03	15.1	1.1	22.4	3.6

Tabla 44. Absorción de los compuestos con tratamiento químico de la celulosa sumergidos en agua.

COMPUESTOS PRENSADOS CON TRATAMIENTO QUÍMICO		
Porcentaje de PHB	Porcentaje de agua absorbida	Desviación Estándar
5%	130.9	3.4
10%	136.1	6.3
15%	136.1	5.4
20%	105.6	10.3