



UNIVERSIDAD NACIONAL  
de MAR DEL PLATA



FACULTAD DE  
INGENIERÍA

# PLA/nanocelulosa: nanobiomateriales para envases

Tesis de grado  
Ingeniería en Materiales

Autor: Gonzalo Dasso  
Directora: Dra. Vera A. Alvarez  
Codirector: Dr. Leandro N. Ludueña

Diciembre de 2017



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/).

## Contenido

<b>1</b>	<b>RESUMEN</b> .....	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>7</b>
2.1	POLÍMEROS: MERCADO Y CONTEXTO .....	7
2.2	BIOPOLÍMEROS .....	11
2.2.1.1	Ácido poliláctico (PLA) .....	13
2.2.1.2	Degradación del PLA en el ambiente .....	18
2.2.1.3	Plastificantes para PLA .....	19
2.3	MATERIALES DE NANOREFUERZO .....	20
2.4	NANOCOMPUESTOS POLÍMERO-NANOCELULOSA .....	21
2.5	MÉTODOS DE PROCESAMIENTO DEL PLA .....	24
2.5.1	<i>Extrusión</i> .....	25
2.5.2	<i>Fabricación de láminas por extrusión-calandrado</i> .....	28
2.5.3	<i>Termoformado</i> .....	30
2.6	COMPETITIVIDAD ECONÓMICA .....	32
2.7	OBJETIVOS .....	34
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTAL</b> .....	<b>35</b>
3.1	MATERIALES .....	35
3.1.1	<i>Matriz Polimérica</i> .....	35
3.1.2	<i>Nanorefuerto</i> .....	36
3.1.3	<i>Plastificantes</i> .....	36
3.1.4	<i>Aditivo de procesamiento</i> .....	37
3.2	PREPARACIÓN DE MATERIALES .....	38
3.2.1	<i>Trabajos previos</i> .....	38
3.2.1.1	Selección de formulaciones optimizadas .....	39
3.2.1.2	Preparación de mezclas y láminas .....	40
3.2.2	<i>Preparación de láminas por moldeo por compresión</i> .....	46
3.2.2.1	Equipo .....	47
3.2.2.2	Condiciones de procesamiento .....	47
3.2.3	<i>Termoformado de bandejas</i> .....	48
3.2.3.1	Equipo .....	48
3.2.3.2	Condiciones de procesamiento .....	50
3.3	MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN .....	50
3.3.1	<i>Propiedades térmicas</i> .....	50
3.3.1.1	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) sobre láminas sin termoformar .....	51
3.3.1.2	Análisis termogravimétrico (TGA) sobre láminas termoformadas (laboratorio de CoMP) .....	51
3.3.2	<i>Índice de fluidez (MFI) sobre láminas sin termoformar (laboratorio de CoMP)</i> .....	52
3.3.3	<i>Permeabilidad al vapor de agua sobre láminas termoformadas (laboratorio de CoMP)</i> .....	53
3.3.4	<i>Propiedades mecánicas</i> .....	55
3.3.4.1	Ensayos sobre láminas calandradas (Universidad de Pisa) .....	56
3.3.4.2	Ensayos sobre láminas termoformadas (laboratorio de CoMP) .....	57
3.3.5	<i>Caracterización visual de piezas termoformadas</i> .....	59

<b>4</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>60</b>
4.1	PROPIEDADES TÉRMICAS .....	60
4.1.1	<i>Calorimetría diferencial de barrido sobre láminas sin termoformar .....</i>	<i>60</i>
4.1.2	<i>Análisis termogravimétrico sobre láminas termoformadas (laboratorio de CoMP) ...</i>	<i>61</i>
4.2	ÍNDICE DE FLUIDEZ SOBRE LÁMINAS SIN TERMOFORMAR (LABORATORIO DE CoMP).....	63
4.3	PERMEABILIDAD DEL VAPOR DE AGUA SOBRE LÁMINAS TERMOFORMADAS (LABORATORIO DE CoMP) .....	64
4.4	PROPIEDADES MECÁNICAS .....	66
4.4.1	<i>Ensayos sobre láminas calandradas (Universidad de Pisa).....</i>	<i>66</i>
4.4.2	<i>Ensayos sobre láminas calandradas y termoformadas (laboratorio de CoMP).....</i>	<i>67</i>
4.5	CARACTERIZACIÓN VISUAL DE PIEZAS TERMOFORMADAS.....	69
4.6	SELECCIÓN DE FORMULACIÓN.....	73
4.7	DIMENSIONAMIENTO DE ENVASES .....	75
4.8	FACTIBILIDAD ECONÓMICA.....	78
4.8.1	<i>Definiciones generales del proceso.....</i>	<i>78</i>
4.8.2	<i>Costos de inversión.....</i>	<i>79</i>
4.8.2.1	<i>Equipos.....</i>	<i>79</i>
4.8.2.2	<i>Capital de trabajo.....</i>	<i>80</i>
4.8.3	<i>Costos de producción .....</i>	<i>80</i>
4.8.3.1	<i>Costos variables.....</i>	<i>80</i>
4.8.3.2	<i>Costos fijos.....</i>	<i>82</i>
4.8.4	<i>Rentabilidad.....</i>	<i>83</i>
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>85</b>
<b>6</b>	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>90</b>
<b>7</b>	<b>ANEXO.....</b>	<b>98</b>
7.1	CURVAS TGA.....	98
7.2	CURVAS ENSAYOS DE TRACCIÓN.....	100
7.3	FACTORES PONDERADOS.....	102

## 1 RESUMEN

En las últimas décadas, la producción de plásticos a nivel mundial ha estado en constante aumento. Al final de su vida útil, gran parte de los plásticos suelen desecharse: ocupan espacio valioso, se desperdician y contaminan. Las industrias relacionadas a los envases y embalajes, que representan la mayor fuente de consumo de este tipo de materiales, se han interesado en la aparición de alternativas “amigables” con el ambiente. Una de las alternativas que se han estudiado en el último tiempo es la fabricación de envases para alimentos basados en ácido poliláctico (PLA), un polímero biodegradable proveniente de fuentes renovables.

Esta tesis surgió como continuación de un trabajo desarrollado por el grupo de investigación del Dr. Andrea Lazzeri de la Universidad de Pisa, Italia, con quien el grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP) mantiene trabajos de cooperación científica-tecnológica. En particular, se continuó lo llevado a cabo por la ingeniera Anonietta Puma en su tesis de grado *“Messa a punto di formulazioni a base di polimeri biodegradabili per filmatura con estrusione a testa plana”* (Preparación de formulaciones basadas en polímeros biodegradables para films mediante extrusión con cabezal plano). El trabajo de la ing. Puma se elaboró dentro de un proyecto financiado por la Unión Europea denominado DIBBIOPACK: “Development of injection and blow extrusion molded biodegradable and multifunctional packages by nanotechnology: improvement of structural and barrier properties, smart features and sustainability”

Se recibió un conjunto de láminas enviadas desde la Universidad de Pisa. Las láminas correspondieron a una serie de formulaciones basadas en PLA plastificado reforzado con nanocelulosa. Las mezclas fueron seleccionadas por el grupo del Dr. Lazzeri, en base a criterios de procesabilidad por extrusión-calandrado, minimización de la degradación térmica durante el procesamiento y optimización de propiedades mecánicas, siempre bajo la premisa de mantener un material completamente biodegradable.

En el presente trabajo, se obtuvieron bandejas basadas en PLA mediante la técnica de procesamiento conocida como termoformado, a partir de las láminas enviadas. Se realizaron distintos ensayos con el objetivo de determinar cuál era la mejor formulación para su aplicación en envases termoformados para alimentos. Las propiedades mecánicas de las distintas formulaciones se evaluaron mediante ensayos de tracción. Las propiedades térmicas fueron estudiadas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Se evaluó también la permeabilidad al vapor de agua de las láminas termoformadas mediante el uso de un equipo específico para este ensayo, y se midieron índices de fluidez (MFI) de todas las muestras. Adicionalmente, las bandejas fueron inspeccionadas visualmente a fin de evaluar cualitativamente su termoformabilidad. Se seleccionó una formulación en base a PLA, nanocelulosa, 206/3NL (plastificante) y Biostrength 700 (aditivo de procesamiento) como la mejor entre las alternativas analizadas.

Una vez elegida, se procedió a realizar un análisis simplificado acerca de la factibilidad económica de instalar una planta productora de bandejas de PLA en Mar del Plata. Se comparó esto con el mismo proyecto utilizando materiales tradicionales similares. El proyecto resultó rentable con un tiempo de repago de 5 años, para precios de venta de similares a los de un envase típico. El precio de venta determinado resultó un 30-40% más elevado que en el caso de fabricarlos con PET o PS.

## 1 ABSTRACT

In the last decades, worldwide plastics production has been constantly increasing. At the end of its useful life, a large part of plastics are usually discarded: they occupy valuable space, get wasted and pollute. Industries related with packaging, which represents the major source of consumption of this materials, had been interested in the emergence of environment “friendly” alternatives. One of the alternatives that has been studied in the last time is the fabrication of polylactic acid (PLA) based food containers, a biodegradable polymer from renewable sources.

This thesis started as a continuation of the work developed by Dr. Andrea Lazzeri's investigation group from University of Pisa, Italy, with whom the group of Thermoplastics Composite Materials (CoMP) maintains scientific-technological cooperation works. In particular, what was carried out by engineer Anonietta Puma in her thesis "Messa a punto di formulazioni a base di polimeri biodegradabili per filmatura con estrusione a testa plana" (Preparation of formulations based on biodegradable polymers by extrusion with flat head for films) was continued. Eng. Puma's work was elaborated within a project financed by the European Union, known as DIBBIOPACK: "Development of injection and blow extrusion molded biodegradable and multifunctional packages by nanotechnology: improvement of structural and barrier properties, smart features and sustainability".

A set of sheets sent from University of Pisa was received. The sheets were made from a series of formulations based on plasticized PLA reinforced with nanocellulose. The blends were selected by Dr. Lazzeri's group, based on extrudability-calendering processibility, minimization of thermal degradation during processing and mechanical properties optimization criteria, under the premise of maintaining a completely biodegradable material.

In the present work, trays based on PLA blends from the sheets sent were obtained by thermoforming. Different tests were performed in order to determine which one was the best formulation for its application in thermoformed containers for food. Mechanical properties of the different formulations were evaluated by tensile tests. Thermal properties were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Water vapor permeabilities of thermoformed sheets were also evaluated by using a specific equipment for this test and melt flow indexes (MFI) of all samples were measured. Additionally, the trays were visually inspected in order to qualitatively evaluate their thermoformability. A formulation based on PLA, nanocellulose, 206/3NL (plasticizer) and Biostrength 700 (processing additive) was selected as the best one among the analyzed alternatives.

Once selected one formulation, a simplified analysis was carried out on the economic feasibility of installing a PLA trays production plant in Mar del Plata. This was compared with the same project carried out using similar traditional materials.

The project was profitable with a repayment time of 5 years, with sale prices similar to those of a typical food container. The calculated sale price was 30-40% higher when compared with the ones based on PET or PS.

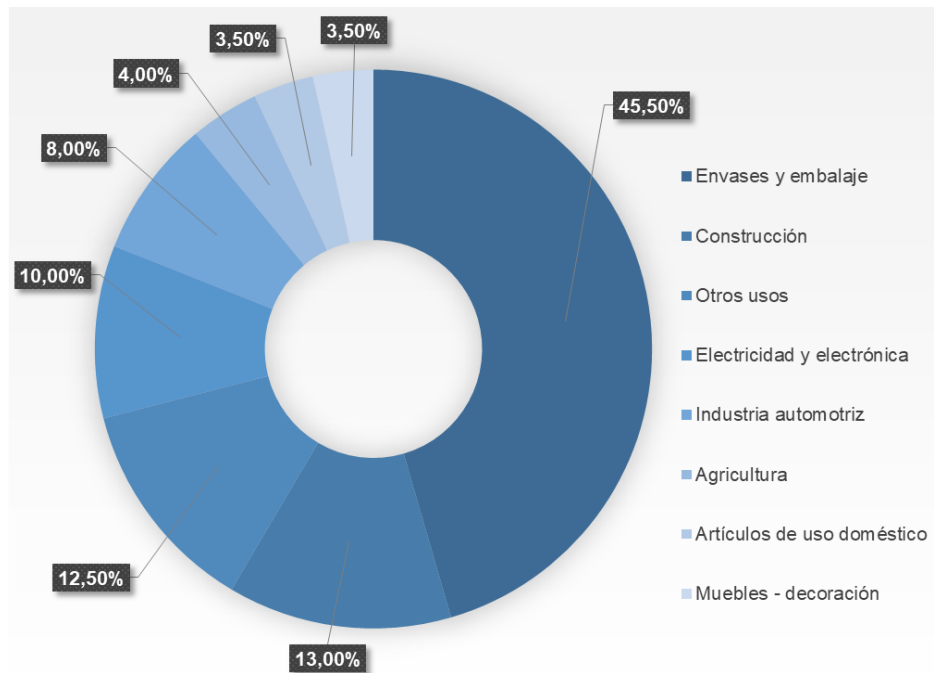


## 2 INTRODUCCIÓN

### 2.1 Polímeros: Mercado y contexto

En las últimas décadas, la producción de plásticos a nivel mundial ha estado en constante aumento, en la medida en que reemplazan gradualmente materiales tradicionales, como los metales y vidrios. Esto se debe, sin dudas, a que presentan ventajas respecto de los otros materiales en varios aspectos, así como un conjunto de propiedades sumamente interesantes para una variedad de aplicaciones.

En la Figura 1 se puede observar que la producción de envases y embalajes es el sector más grande de la industria de la transformación de polímeros en Argentina, seguido de la construcción y la industria eléctrica/electrónica [1].

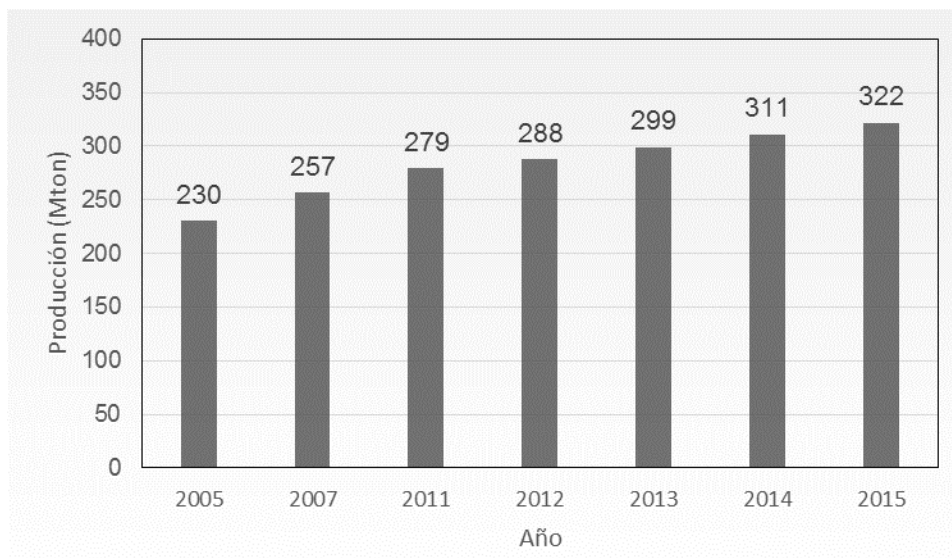


**Figura 1.** Aplicaciones de plásticos en Argentina por segmento, 2014 [1].

En Europa, por ejemplo, se observa una tendencia muy similar, con el segmento de “packaging” como el principal destino de los plásticos, siendo el área

alimenticia el principal subsector [2]. Muchos plásticos se presentan como la opción más adecuada para el sector alimenticio, puesto que son económicos, inertes, livianos, transparentes, higiénicos, resistentes, fácilmente procesables y moldeables y capaces de mantener los productos frescos por más tiempo, reduciendo el desperdicio de los mismos [3,4].

Resulta interesante observar cifras y datos estadísticos representativos para obtener noción de la producción y el consumo de este tipo de materiales a nivel mundial. En la Figura 2 se aprecia la producción de plásticos a nivel mundial, la cual aumentó un 40% desde 2005 hasta 2015. En 2015, los mayores productores de materiales plásticos fueron China (27,8%), Europa (18,5%) y Norteamérica (18,5%). El mismo año, Latinoamérica representaba un 4,4% de la producción mundial [2].



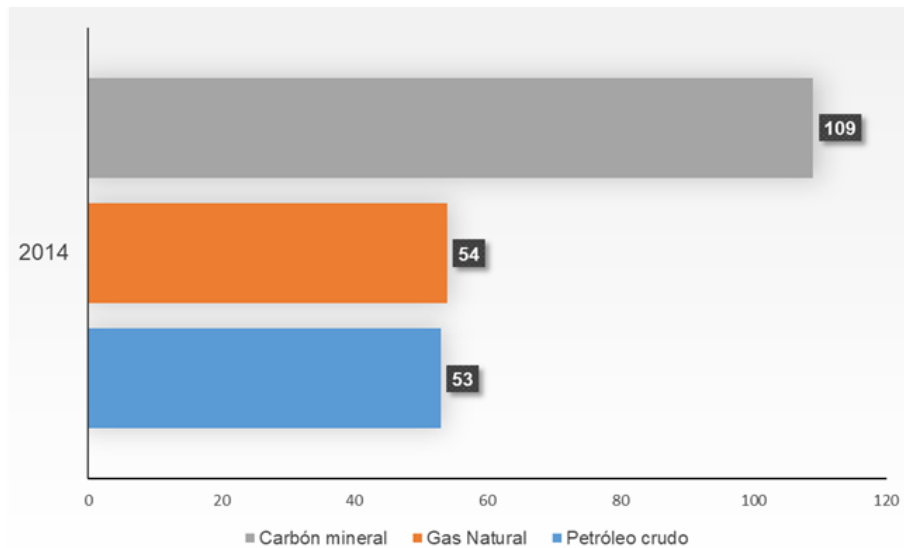
**Figura 2.** Producción mundial de plásticos en millones de toneladas [2].

Aproximadamente, una persona en Norteamérica o el oeste de Europa consume 100 Kg de plástico cada año, mayoritariamente en forma de embalajes. En Asia, por ejemplo, el consumo es inferior (20 Kg por persona), pero se espera que esta cifra aumente con el desarrollo de las economías de la región [3]. La tendencia global al aumento en el consumo de plásticos también se vio reflejada en Argentina, donde el consumo anual per cápita pasó de 11,5 Kg en 1990 a 43,5 Kg en 2014 [1].

En 2014, el 69,2% de los plásticos en Europa fue recuperado a través del reciclado, la reutilización y la generación de energía, mientras que el 30,8% restante encontró como destino un vertedero [2]. Una vez allí, los plásticos se desperdician, ocupan espacio valioso y contaminan. De este modo, su eliminación y reintegración al ciclo del carbono puede requerir de cientos e incluso miles de años [5]. Como se mencionó previamente, existen tres modos de aprovechar un plástico ya utilizado y minimizar los desperdicios: reciclarlo, reutilizarlo o generar energía mediante su combustión. Sin embargo, gran parte de los plásticos son enviados a países con regulaciones ambientales poco exigentes para su reciclaje, y la combustión de plásticos requiere un control de emisiones estricto y produce cenizas nocivas, además de ser relativamente ineficiente [3,7].

Desde 2006 hasta 2014, hubo una tendencia al aumento en la recuperación de desperdicios plásticos a nivel mundial: de 4,7 a 6,6 millones de toneladas al año en forma de reciclaje y de 7 a 8,9 millones de toneladas al año en generación de energía [2]. Sin embargo, al comparar estos valores con el aumento en la producción en el mismo período (Figura 2) resulta evidente que los desperdicios no recuperados sobrepasan en un volumen cada vez mayor a los reaprovechados.

Por otro lado, al ser el petróleo un recurso no renovable, es esperable que el precio de la materia prima de todos los polímeros convencionales aumente con el transcurso de los años, a medida que las reservas se reduzcan y requieran de mayores costos para su extracción. En la Figura 3 se presenta un gráfico donde se puede observar una estimación de los años remanentes en la extracción de combustibles fósiles, en base a la evidencia de reservas encontrada hasta el momento.



**Figura 3.** Años remanentes de combustibles fósiles a partir de 2014 [8].

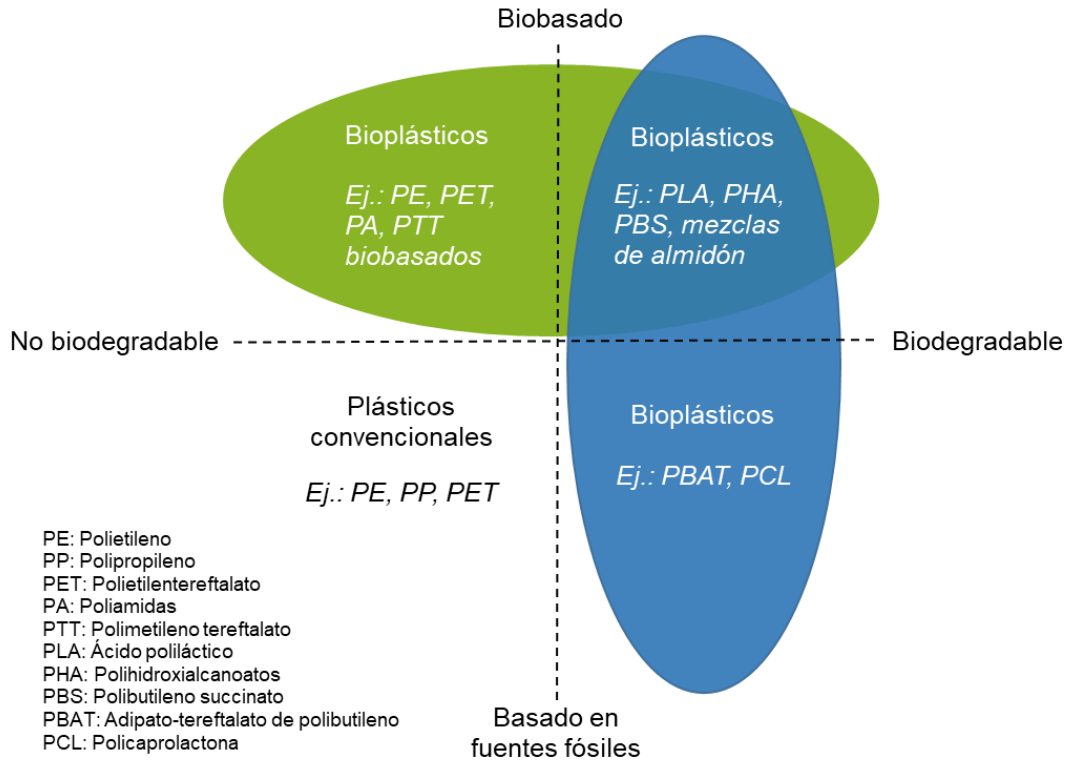
Las industrias del “packaging” comenzaron a interesarse en el mercado de envases y embalajes biodegradables económicos, previendo una legislación futura restrictiva, encaminada a reducir el peso y volumen de los mismos [9]. Con la presión tanto de los entes regulatorios como de los consumidores, muchos productores buscan cumplir con los requisitos de desperdicios y sustentabilidad y ser competitivos en el mercado, invirtiendo grandes sumas para lograr productos adecuados [10,11]. Actualmente, los polímeros que cumplen las características de ser biodegradables y provenir de fuentes renovables encuentran dificultades para surgir como una alternativa real en el mercado, puesto que sus costos son más elevados y sus propiedades en general son inferiores a las de los polímeros tradicionales. Por otro lado, los polímeros derivados del petróleo forman parte de una industria fuertemente instalada, con múltiples opciones de provisión de materias primas, tecnologías y productos probados. Dentro del ciclo de vida de un producto en el mercado, en comparación con los polímeros tradicionales, los biopolímeros aún se encuentran en una etapa temprana de crecimiento [12]. La capacidad de producción de biopolímeros en el 2014 fue de 1,7 millones de toneladas [13], mientras que el mismo año se produjeron 311 millones de toneladas de polímeros derivados de petróleo [2].

## 2.2 Biopolímeros

El término *biopolímero* hace referencia a dos conceptos que se deben diferenciar. Por un lado, representa a los polímeros *biodegradables*, los cuales pueden ser descompuestos para formar agua, gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ) y biomasa bajo condiciones específicas. La descomposición se genera por varios mecanismos y en una última etapa por procesos metabólicos de microorganismos (bacterias, hongos, algas). De este modo, todo material que se clasifique como biodegradable puede descomponerse naturalmente y formar parte del ciclo del carbono de la tierra: las cadenas carbonadas se rompen y se incorporan a otras moléculas orgánicas [14,15]. Estos polímeros pueden generarse a partir de recursos tanto renovables como fósiles, por lo cual la biodegradabilidad no depende de la materia prima a partir de la que se produzcan [14].

En segundo lugar, los biopolímeros incluyen también a aquellos que se denominan *biobasados*. Los polímeros biobasados pueden provenir directamente de recursos renovables biológicos u obtenerse en forma sintética, utilizando monómeros producidos a partir de este tipo de fuentes. Esta cualidad, por lo tanto, hace referencia a la materia prima y no a su estructura química o capacidad de degradación en el medio [14].

Los polímeros biobasados no son necesariamente biodegradables y los biodegradables pueden no ser biobasados, por lo que al hablar de biopolímeros se abarcan los grupos que poseen una o ambas características [12]. En la Figura 4 se muestra la clasificación de los bioplásticos de acuerdo con estos dos criterios, con ejemplos de materiales en cada categoría. Según la definición más aceptada, los biopolímeros/bioplásticos engloban a polímeros de fuentes fósiles biodegradables y de fuentes naturales (biobasados) biodegradables y no biodegradables.



**Figura 4.** Sistema de clasificación de materiales en función de las cualidades de biodegradable/no biodegradable y biobasado/basado en fuentes fósiles [12].

Los polímeros convencionales se ubican en el cuadrante inferior izquierdo, mientras que en las demás zonas del gráfico se hallan los biopolímeros. Dentro de los materiales que cumplen con las condiciones de ser biobasados y biodegradables (cuadrante superior derecho) se encuentra el PLA, que es el polímero más utilizado para envases y embalajes con estas características [16,17]. El PLA representó el 11,4% de la producción global de bioplásticos en 2013 [18].

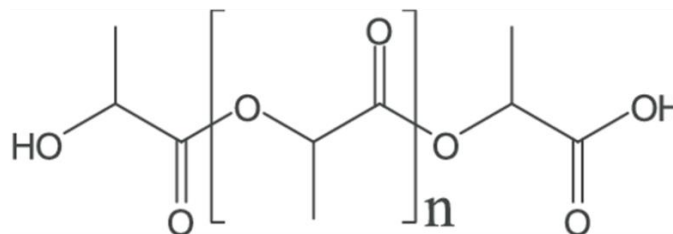
Debido a la gran demanda en el mercado y el aumento en la producción de PLA, la cantidad de investigaciones y reportes acerca del mismo se ha incrementado exponencialmente en los últimos 25 años [19].

### 2.2.1.1 Ácido poliláctico (PLA)

Como se mencionó previamente, dentro de los polímeros biodegradables basados en fuentes renovables, el ácido poliláctico, o PLA (polylactic acid), ha sido de los más prometedores y utilizados a nivel mundial en la industria de los envases, entre otras. En 2013, la capacidad de producción de ácido poliláctico fue de aproximadamente 320.000 toneladas, de las cuales el 90% provino de las seis principales productoras. Entre ellas, NatureWorks LLC es la mayor, abasteciendo el 42,5% del mercado, con una capacidad anual de 150.000 toneladas [20].

En las primeras etapas de desarrollo, el PLA no tuvo muchas aplicaciones debido a su limitado peso molecular, baja disponibilidad y alto costo comparado con otros polímeros comerciales. Sin embargo, había demostrado tener buena compatibilidad con el cuerpo humano, por lo que fue usado principalmente en el campo de la medicina, en aplicaciones tales como implantes y liberación controlada de drogas [21]. Posteriormente, con el desarrollo de nuevas tecnologías de síntesis y la producción a gran escala, pudo ser obtenido a costos considerablemente menores, al tiempo que se alcanzaron mayores pesos moleculares, extendiéndose su uso a otras áreas como el embalaje, la industria textil y el desarrollo de materiales compuestos en general.

El ácido poliláctico es un poliéster lineal alifático; se encuentra formado por unidades de ácido láctico unidas por enlaces éster (Figura 5).



**Figura 5.** Estructura del ácido poliláctico (PLA) [22].

Si bien se elabora en forma sintética, los monómeros de partida pueden ser derivados de biomasa. Los enlaces éster de la cadena pueden generarse por dos vías alternativas:

- Polimerización por condensación directa del ácido láctico.
- Polimerización por apertura de anillo del dímero lactida [23].

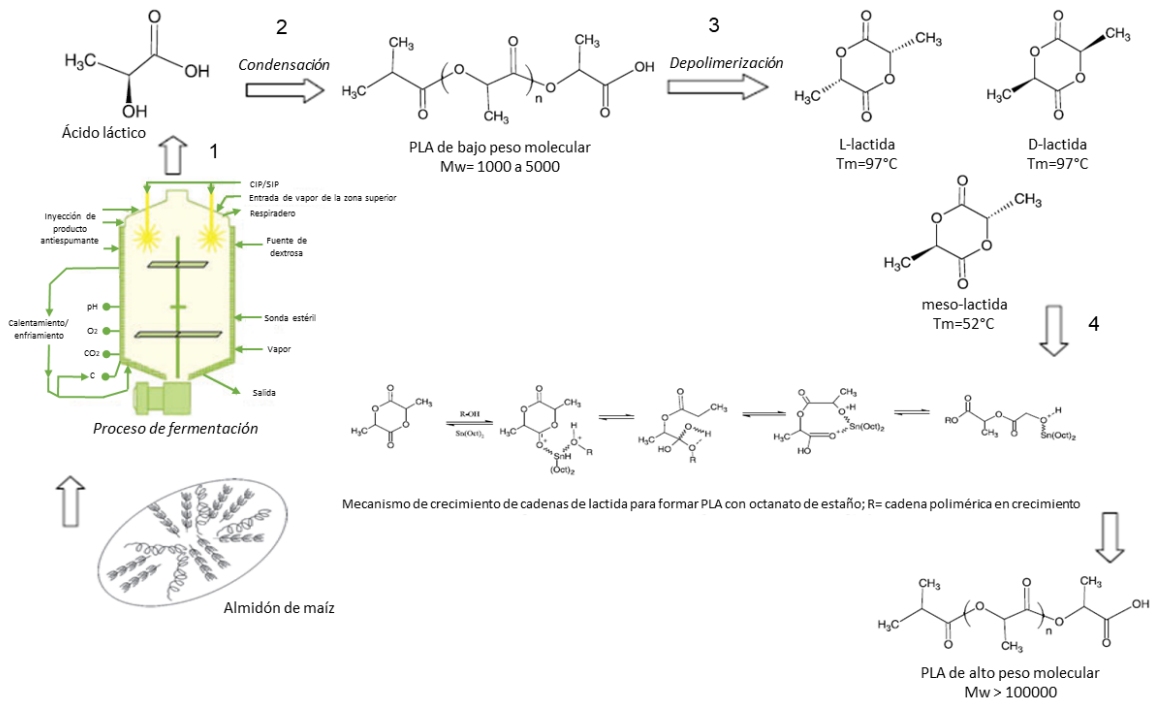
En el caso de la condensación directa, el polímero se forma a través de la esterificación de los monómeros en fundido o mediante el agregado de solventes. El agua formada durante la reacción es removida en forma continua con vacío y altas temperaturas. Las trazas de agua en las etapas finales de la polimerización limitan el peso molecular del producto, lo cual tiene incidencia sobre las propiedades del material. Los procesos de polimerización directa son relativamente económicos, pero involucran reacciones de equilibrio afectadas por numerosos parámetros tales como temperatura, tiempo de reacción, catalizadores y presión, lo cual dificulta su aplicación a escala industrial [23,24,25]. Los pesos moleculares ( $M_w$ ) alcanzados son de bajos a intermedios, variando entre 2.000 y 5.000 g/mol para la polimerización en fundido [23,26].

La polimerización por apertura de anillo de la lactida, método desarrollado posteriormente, resulta en un PLA con un mayor y más  $M_w$  (superiores a 100.000 g/mol [23,25]), es menos sensible a las condiciones de reacción y menos nocivo para el ambiente por la eliminación de los solventes. Por este motivo, para aplicaciones donde el peso molecular del PLA debe ser alto, como el caso de los envases, el principal método de síntesis del PLA es mediante la reacción de polimerización por apertura de anillo [27,24].

El monómero de partida (ácido láctico) se puede obtener en forma sintética o por un proceso de fermentación. La producción industrial de ácido láctico utiliza el proceso de fermentación en lugar de la vía sintética, dado que esta última presenta limitaciones importantes como capacidad de producción baja debido a la dependencia con los subproductos de otros procesos y altos costos de manufactura [27].

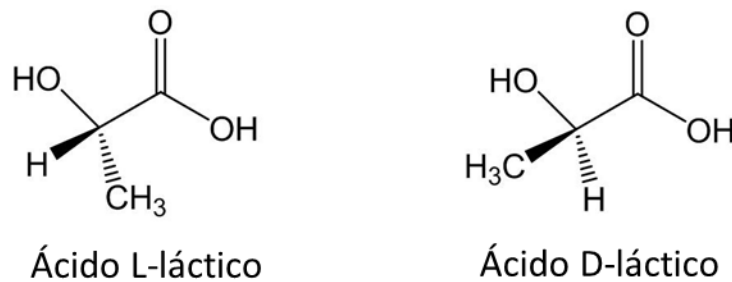
La vía de producción por apertura de anillo a nivel industrial del PLA a partir de monómeros naturales se encuentra esquematizada en la Figura 6.





**Figura 6.** Método de obtención del ácido poliláctico (apertura de anillo) [27].

El procedimiento comienza con la fermentación (en general bacteriana) de la dextrosa (D-glucosa) del maíz u otras fuentes naturales como la caña de azúcar y la mandioca (Etapa 1). A partir de este proceso se obtiene principalmente ácido L-láctico con cantidades variables de ácido D-láctico, dos formas estereoisométricas del ácido láctico (Figura 7).



**Figura 7.** Estereoisómeros del ácido láctico.

El ácido láctico se somete a una secuencia de polimerización y depolimerización para dar una mezcla de estereoisómeros de lactida, de estructura cíclica. La polimerización se hace por condensación con remoción del agua generada, obteniéndose PLA de bajo peso molecular (Etapa 2). Luego, este prepolímero es depolimerizado catalíticamente para formar los dímeros cíclicos intermedios (Etapa 3). Existen 3 variedades: L-lactida, D-lactida y meso (L-D) lactida [23]. Posteriormente, la lactida es purificada para eliminar agua, ácido láctico en exceso y otras impurezas. A escala industrial se suele utilizar la destilación como método de purificación [25].

Finalmente, la lactida purificada es polimerizada en fundido (con ausencia de solventes) y procesada para formar “pellets” de PLA (Etapa 4) [27]. Esta es la metodología usada actualmente por Natureworks LLC [23].

En función de las condiciones de procesamiento, la proporción de monómeros de partida utilizados y la quiralidad del ácido láctico, es posible obtener una variedad importante de propiedades. Por ejemplo, el PLLA, producido a partir de L-lactida, tiene una menor velocidad de degradación y mayor fragilidad que el PDLA, que se obtiene a partir de D-lactida [28]. Asimismo, la temperatura de fusión ( $T_m$ ), la de transición vítrea ( $T_g$ ) y la cristalinidad disminuyen a medida que se reduce el contenido de ácido L-láctico en las cadenas de PLA [12,25]. Para la mayoría de las aplicaciones comerciales se requiere la utilización de PLLA. Esto implica que se debe utilizar L-lactida de elevada pureza, que a su vez necesita de ácido L-láctico de alta pureza [29].

Con respecto a sus propiedades de interés, se puede mencionar que el ácido poliláctico es un termoplástico biocompatible, biorreabsorbible y biodegradable, fácilmente procesable con los equipos convencionales utilizados en la industria de productos poliméricos y con un alto grado de transparencia y rigidez [30]. Estas características lo convierten en un polímero idóneo para el envasado de alimentos. Adicionalmente, de acuerdo con la FDA (US Food and Drug Administration), el PLA está clasificado como GRAS (Generally Recognized As Safe) para aplicaciones de embalajes de comida [31,32]. En el Código Alimentario Argentino, el PLA se describe como “sin restricciones” para su uso en contacto con alimentos [33]. En la

actualidad, la mayor parte de los envases para alimentos se fabrican en PET (Polyethylene terephthalate/Polietilentereftalato), un poliéster no biodegradable proveniente en general de fuentes fósiles, aunque también puede obtenerse a partir de recursos renovables. En la Tabla 1 se presentan a modo comparativo algunas propiedades del PET y el PLLA.

Material	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>m</sub> [°C]	σ <sub>f</sub> [MPa]	σ <sub>r</sub> [MPa]	ε <sub>r</sub> (%)	E [GPa]	ρ [g/cm <sup>3</sup> ]	Costo [US\$/Kg]*
PLLA	55	150-180	60	53	1,5-8	1,5-3,5	1,24	1,75-2,65
PET	70-90	245-260	85	55-80	15-70	2,5-4	1,3-1,45	1,6-1,7

\*Dato consultado a proveedores [34,35]

**Tabla 1.** Propiedades de PLA y PET [17,24,36,37,38,39].

El elevado costo del PLA comparado con los polímeros tradicionales, su fragilidad y otras propiedades tales como una baja estabilidad térmica, propiedades de barrera limitadas (baja permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno) y baja resistencia a solventes (ej.: al agua) hacen del polímero puro insuficiente para los requerimientos de envases para alimentos [28,40,41]. Por otro lado, el PLA tiende a degradarse térmicamente en estado fundido, generándose lactida o acetaldehído junto con monóxido de carbono, dependiendo de la posición de la cadena en que ocurre la reacción. La degradación se da a temperaturas inferiores a T<sub>m</sub>, pero este fenómeno se acelera marcadamente cuando se supera dicho valor y genera una reducción en el M<sub>w</sub> del fundido. La degradación térmica se puede producir durante la etapa de procesamiento del PLA, influyendo en la misma la temperatura de procesamiento, el contenido de agua del polímero y el tiempo de residencia (en el caso de la extrusión) [12,27].

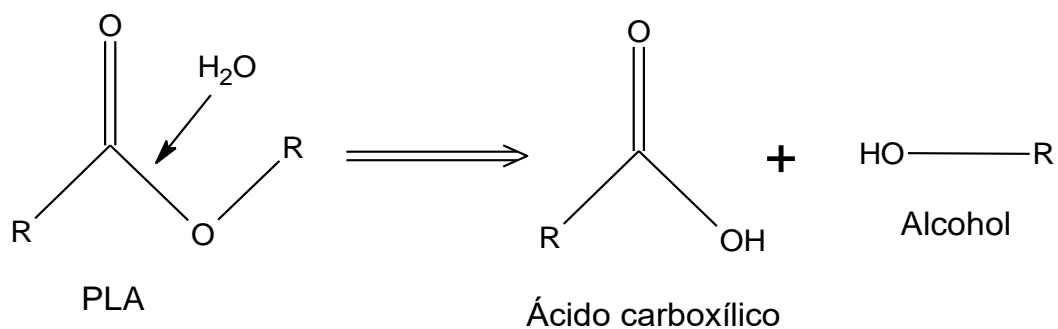
Para aumentar la capacidad de deformación y procesabilidad del PLA en general se requiere del agregado de plastificantes, mientras que el resto de las propiedades mecánicas y las de barrera pueden mejorarse siguiendo distintas estrategias. Entre las distintas alternativas que se aplican en recipientes para alimentos se incluyen mezclas poliméricas, materiales de revestimiento, films multicapa y el uso de nanocompuestos [42].

### 2.2.1.2 Degradación del PLA en el ambiente

La degradación del PLA al final de su vida útil ocurre por medio de un proceso de dos etapas, en condiciones de compostaje. No puede ser degradado directamente por los microorganismos, sino que su degradación ocurre primero en forma abiótica, vía hidrolítica, a temperaturas mayores de 50-60°C [43,44]. Esta característica es de gran interés, ya que el PLA no suele contaminarse con hongos y bacterias y puede ser utilizado para aplicaciones que involucren alimentos [45].

La hidrólisis es un mecanismo de degradación en el cual una molécula de agua ataca un enlace éster en un lugar aleatorio del polímero; a partir de esto se produce una escisión de las cadenas con una consecuente reducción en el peso molecular promedio del polímero [46].

El mecanismo general de la reacción de hidrólisis en un poliéster se puede observar en la Figura 8.



**Figura 8.** Proceso de hidrólisis en poliésteres.

El grado de cristalinidad, la temperatura y la humedad juegan un papel muy importante en la velocidad de la reacción de hidrólisis, puesto que el medio ataca principalmente los dominios amorfos dentro del material a mayor velocidad cuanto más alta es la temperatura y la humedad [47,36]. Las cadenas cortas y oligómeros formados son luego degradados biológicamente por microorganismos para formar dióxido de carbono, agua y humus [48].

En distintos estudios se ha reportado una gran dependencia de la velocidad de degradación con las condiciones del medio, para botellas y láminas de PLA con

composiciones estequiométricas similares a las usadas en el presente trabajo [25,44,50]. En todos los casos se concluyó que, en condiciones típicas de desecho, es decir, con muestras enterradas sobre el suelo a temperatura y humedad relativa ambiente, la velocidad de degradación del PLLA es reducida al compararla con otros polímeros biodegradables, pudiendo llevar incluso varios años. En condiciones logrables en una planta de compostaje, a 45-70°C, 40-68% de humedad, pH=8±0,5 y un compost apropiado, puede degradarse al punto en que los fragmentos no resultan visibles en 30 o 40 días.

### 2.2.1.3 *Plastificantes para PLA*

Como se mencionó previamente, al PLA suelen agregarse plastificantes con el objetivo de mejorar su procesabilidad y disminuir su fragilidad, a costa de, en general, rigidez, resistencia mecánica y estabilidad térmica. Existen muchos estudios acerca del comportamiento del PLA con nuevos plastificantes, aunque también hay un abanico de compuestos probados y comercializados específicamente para este polímero. Entre los plastificantes más conocidos y estudiados se encuentran el ATBC (acetyl tributyl citrate) [49,51,52], PEG (polietilenglicol) [51,53,54,55], PBOH/poly1-3(butanediol) [55], DBS (Dibutil sebacate) [55], AGM (Acetyl glicerol monolaurate) [55], Lapol 108 [52], GTA (glicerol triacetate) [52] y OLA (Oligomeric Lactic Acid) [31].

Con respecto a las aplicaciones relacionadas a los alimentos, existen varios requisitos que deben satisfacer los aditivos, tales como ser sustancias no tóxicas, demostrar buena miscibilidad con el polímero, proporcionar alta resistencia, ductilidad y propiedades térmicas adecuadas. Además, la transparencia, baja volatilidad y migración reducida hacia los productos alimenticios son propiedades relevantes [31]. Como respuesta de la concientización ambiental, actualmente se están utilizando plastificantes de productos naturales en los polímeros biodegradables, en reemplazo de los usados tradicionalmente en la industria del plástico [56].

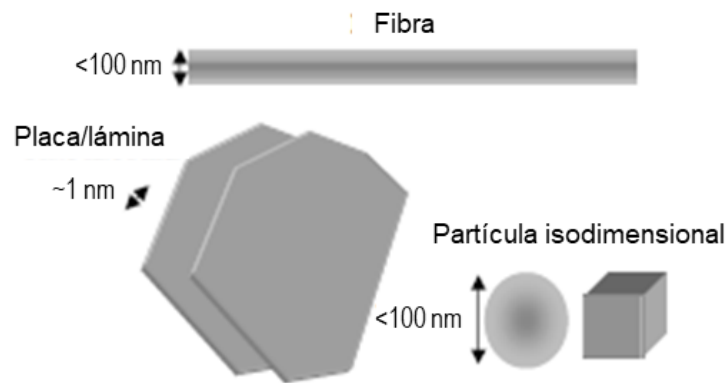
La eficiencia del plastificante depende de la miscibilidad con el polímero y su peso molecular; en general, los plastificantes con un peso molecular más bajo son más eficientes. El grado de miscibilidad también es un factor importante, debido a que si el aditivo y el material base son compatibles se evitan fenómenos de separación de fases posteriores [57].

Existe evidencia de disminuciones de  $T_g$  y aumentos de deformación a la rotura con la utilización de oligómeros de ácido láctico (OLA) [42,58], así como descensos en la  $T_m$  [31]. Estos oligómeros se obtienen a partir de monómeros de ácido láctico, por lo cual tienen una estructura similar al PLA y es esperable un mayor grado de compatibilidad que con otros aditivos [31]. Combinaciones PLA-OLA permiten obtener materiales procedentes de fuentes renovables conservando las características biodegradables [59]. Los plastificantes compuestos por moléculas pequeñas, como el OLA, tienen una alta tendencia a migrar hacia las superficies, por lo que su uso en la industria alimenticia es reducido al mínimo necesario para obtener las propiedades mecánicas y procesabilidad requeridas [57]. Sin embargo, en el Código Alimenticio Argentino se menciona que los oligómeros provenientes de monómeros aprobados para el contacto con alimentos no tendrán del mismo modo restricciones [33].

Por otro lado, el plastificante Glyplast® 206/3NL, es uno de los poliadipatos aprobados para contacto con alimentos por la legislación europea y la FDA (US Food and Drug Administration). Al igual que el OLA2, tiene una viscosidad baja y es insoluble en los solventes orgánicos comunes, así como en agua. De acuerdo con la hoja de datos del fabricante representa una alternativa para los plastificantes monoméricos, limitando las pérdidas debidas a volatilidad y migración [60]. Luego de una intensa búsqueda bibliográfica actualizada, no se han encontrado trabajos de utilización de Glyplast® 206/3NL en PLA fuera de los trabajos realizados por los integrantes del grupo de investigación de Dr. Andrea Lazzeri dentro del proyecto DIBBIOPACK.

### 2.3 Materiales de nanorefuerzo

Los nanorefuerzos se caracterizan por tener al menos una dimensión en el rango nanométrico ( $10^{-9}$  m), en general menor a 100 nm. Dependiendo del número de dimensiones que presentan en este rango, se pueden clasificar en tres categorías (Figura 9).



**Figura 9.** Esquema de nanorefuerzos.

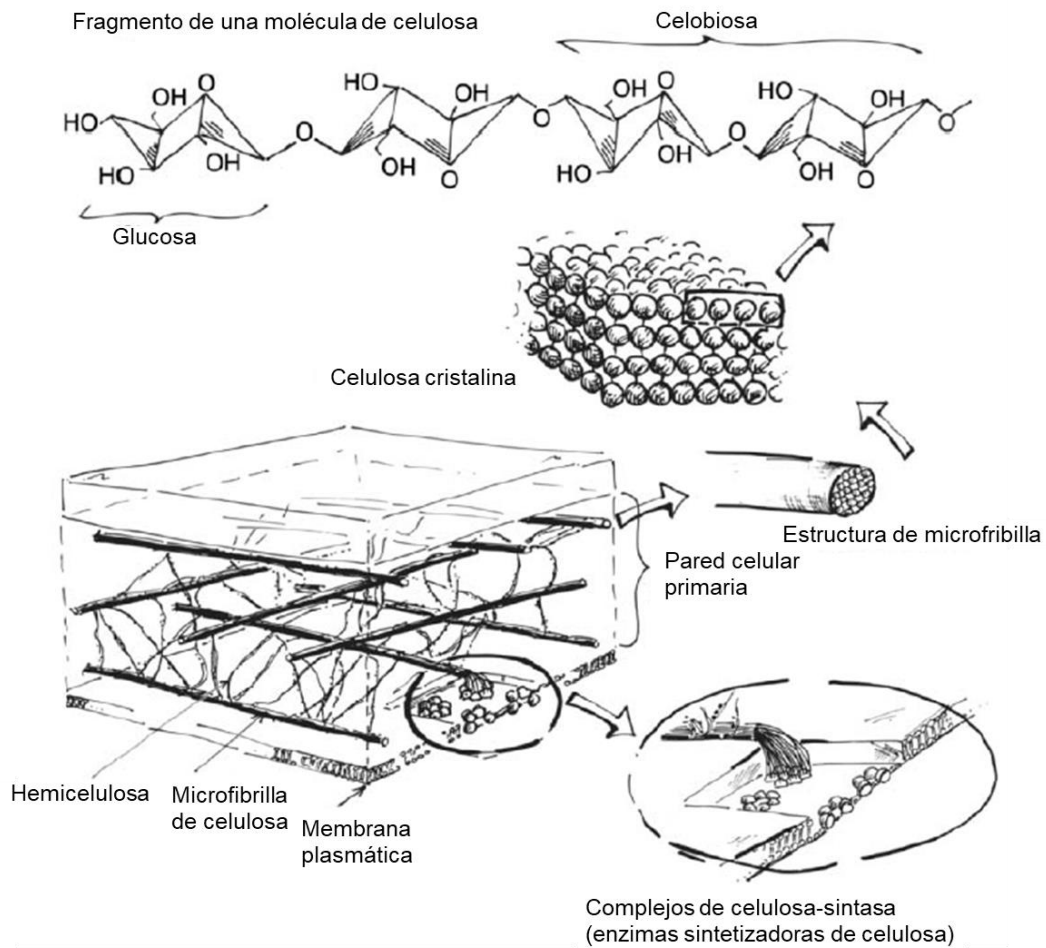
Cuando sólo una dimensión se encuentra en la escala nanométrica, la estructura conforma una lámina o placa de unos pocos nanómetros de espesor, con las restantes dimensiones en el orden de 100 o 1000 veces mayor. Los refuerzos más comunes de este tipo son las nanoarcillas o filosilicatos estratificados. Las partículas que cuentan con dos dimensiones nanométricas (menores a 100 nm) comprenden los tubos y las fibras/whiskers, como los nanotubos de carbono y las fibras de nanocelulosa y vidrio. Por último, si las tres dimensiones son menores a 100 nm, se habla de nanopartículas o partículas isodimensionales, como la sílice esférica [61,62].

Además de poder utilizarse para mejorar las propiedades de barrera de los embalajes de alimentos, los nanorefuerzos tienen un impacto positivo en las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales [42].

#### 2.4 Nanocompuestos polímero-nanocelulosa

La celulosa es el constituyente principal de las fibras naturales y el biopolímero más abundante de la tierra [63]. Se encuentra presente en plantas superiores (con órganos diferenciados y tejidos especializados), productos de bacterias, algas

marinas y otras biomásas [64]. Las fibras naturales están constituidas por microfibrillas de celulosa (2-20 nm de diámetro y 100-40.000 nm de longitud) en una matriz de hemicelulosa (semicristalina) y lignina (amorfa), entre otros componentes. La proporción de los mismos depende de la fuente [65,66]: la madera en general contiene un 40-50% de celulosa, el sisal un 50-74% y el algodón más del 90% [65,67]. La Figura 10 muestra la pared celular típica de una planta, con los principales componentes y su organización dentro de la misma.



**Figura 10.** Diagrama esquemático de una pared celular típica simplificada, la estructura de las microfibrillas, celulosa cristalina y molécula de celulosa [66].

Como se observa en la Figura 10, la celulosa es un polímero lineal de unidades de D-glucopiranososa (glucosa en forma cíclica), vinculadas por enlaces glucosídicos  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4). Las dos unidades de glucosa unidas por el enlace  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4)



conforman la unidad repetitiva de la celulosa, el dímero celobiosa [66,67]. Cada unidad de glucosa dentro de la cadena tiene tres grupos oxhidrilo reactivos. Estos tres grupos, los átomos de oxígeno de los anillos y de los enlaces glucosídicos interactúan entre sí dentro de la cadena o con otras moléculas de celulosa, formando puentes de hidrógeno intramoleculares o intermoleculares, respectivamente. Los enlaces intermoleculares dan lugar a ciertos arreglos tridimensionales de las cadenas: los arreglos básicos se conocen como fibrillas elementales, que a su vez conforman las microfibrillas previamente mencionadas [67]. Estas microfibrillas de celulosa contienen tanto regiones amorfas como cristalinas [65].

Usualmente la producción de celulosa a partir de fibras naturales se consigue por medio de tratamiento químicos de diversos tipos que involucran álcalis y/o bisulfitos para separar la lignina y extraer la hemicelulosa. Cada método tiene sus ventajas y desventajas respecto de la cantidad, pureza y propiedades de la celulosa [65]. La celulosa natural puede ser transformada en materiales de micro y nano escala al utilizar distintos procedimientos, pudiéndose diferenciar tres estructuras: celulosa microcristalina o nanowhiskers de celulosa (MCC o CNC), nanofibras de celulosa (“Cellulose Nanofibers”, NFC) y celulosa microfibrilada (“Microfibrillated Cellulose”, MFC) [66].

El principal proceso de preparación de nanofibras de celulosa (NFC) se basa en la hidrólisis de un ácido fuerte bajo condiciones de agitación, temperatura y tiempo estrictamente controladas. Las regiones amorfas son atacadas durante la hidrólisis ácida, dejando las regiones cristalinas (dominios más resistentes) intactas [68]. Estas regiones cristalinas (cristalitas) se agrupan en partículas rígidas con forma de “varillas”, llamadas whiskers de celulosa, luego de un tratamiento con ultrasonido. Los nanocristales de celulosa presentan una baja cantidad de defectos y no muestran signos de plegamientos en las cadenas, a la vez que se han determinado altos módulos elásticos (~150 GPa) y resistencia (~7 GPa) en los mismos [66].

Varios nanorefuerzos se han tenido en cuenta como posibles refuerzos para mejorar el desempeño de los polímeros. Entre ellos, recientemente se ha puesto

atención a la nanocelulosa (NFC, Nanofibras de Celulosa) por varios motivos: son nanorefuerzos renovables, biodegradables, carbono-neutrales (no generan emisiones de CO<sub>2</sub>), biocompatibles y livianos, a la vez que cuentan con propiedades mecánicas específicas elevadas y variedad de fuentes de extracción, entre otras características [63]. Si bien las nanoarcillas han atraído la atención debido a las mejoras que aporta a las propiedades de los polímeros, su abundancia y bajo costo, la NFC presenta algunas ventajas sobre este nanorefuerzo. Entre ellas, se puede destacar la conservación de la transparencia en el material compuesto [69].

Con este tipo de fibras, a través de diversas investigaciones científicas, se descubrieron importantes mejoras en las propiedades mecánicas, de barrera y estabilidad térmica, manteniendo a su vez la alta transparencia en matrices de PLA [70,71], almidón [72] y PHB [73]. De este modo, resultaron comparables, e incluso mejores que los materiales convencionales [63].

Con respecto a su aplicación industrial, se han fabricado y utilizado compuestos de polímeros reforzados con fibras naturales en la industria automotriz, construcción, embalajes, etc. Estos materiales compuestos “verdes” pueden proveer muchos beneficios ambientales, desde la materia prima, fabricación del producto y disposición final del mismo, puesto que se degradan en forma total sin liberar componentes tóxicos al ambiente [63,74].

## 2.5 Métodos de procesamiento del PLA

El PLA puede ser procesado por técnicas convencionales de procesamiento de polímeros [27]. El procesamiento en fundido es la técnica principal para la producción en masa de PLA de alto peso molecular: a partir de ésta, los “pellets” o polvo del polímero se transforman en productos finales o intermedios. Este proceso se caracteriza por el calentamiento del material por encima de su punto de fusión, tomando el fundido una forma deseada al fluir a través de cabezales o dentro de moldes de distintas geometrías, y siendo enfriado posteriormente para estabilizar sus dimensiones finales. En la Tabla 2 se muestran los métodos de procesamiento de polímeros aplicables a los polímeros biodegradables más recurrentes.

	Moldeo por inyección	Extrusión	Moldeo por extrusión-soplado	Calandrado	Moldeo por soplado	Hilatura	Termoformado
Almidón	X	X	X	X			
Celulosa	X	X			X		
PHB	X	X	X	X	X		X
PHB-PHV	X	X	X	X	X	X	X
PLA	X	X		X	X	X	X
PBS	X	X					
PCL	X	X	X		X	X	X
PBST	X	X		X			X
PBAT		X	X	X			
PTMAT		X	X	X		X	
PVA	X	X		X		X	X
PP, PE + aditivos	X	X	X	X	X	X	X
Almidón + PVA	X	X		X	X	X	
Almidón + acetato de celulosa	X	X	X		X		X

**Tabla 2.** Posibilidades de procesamiento de polímeros biodegradables típicos [15].

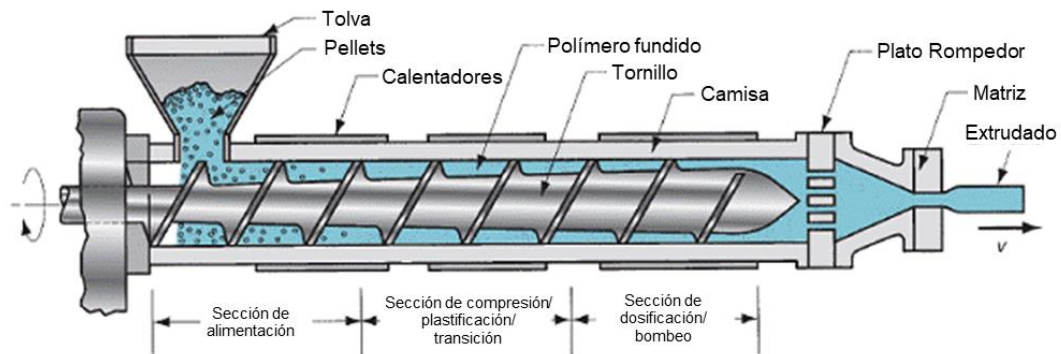
De las técnicas incluidas, el PLA puro es procesable por todas con excepción del moldeo por extrusión-soplado, puesto que no cumple con los requisitos de propiedades mecánicas y físicas, como reológicas [27].

### 2.5.1 Extrusión

El primer paso para obtener films, láminas, envases y demás productos a partir de polímeros termoplásticos es fundir los “pellets” en una extrusora. La extrusora es una máquina versátil, capaz de mezclar, desgasificar y bombear el polímero fundido a través de cabezales para darle la forma final al producto. Si se alimenta con polímeros sólidos, normalmente produce la fusión de los mismos, y el proceso es llamado plastificación (plasticating) para hacer referencia tanto a polímeros amorfos como semicristalinos. Si se agrega además otros polímeros y aditivos, cumple también la función de mezclar los materiales. Su objetivo es producir un material fundido homogéneo de sección constante con un caudal, presión y temperatura adecuados para la siguiente operación en la línea de proceso [75].

En la industria se usan típicamente extrusoras de tornillo, las cuales consisten en una camisa de metal calentada por medio de resistencia eléctricas, una tolva

para la alimentación de la materia prima, un tornillo (en algunos casos refrigerado internamente), un motor y una matriz o cabezal (Figura 11). Hacia el final del cilindro se ubica el plato rompedor, un disco con orificios cuyo propósito es servir de soporte a los filtros de contaminantes y generar un flujo axial previo a la salida [76,77].



**Figura 11.** Esquema de extrusora [78].

Como se observa en la Figura 11, existen tres zonas distinguibles en la máquina:

- *Sección de alimentación.* El polímero se encuentra en estado sólido, en forma de gránulos o polvo. Se compacta rápidamente a medida que se aplica presión y temperatura, comportándose luego como un sólido no deformable, de forma helicoidal, que se desliza en el espacio entre la camisa y el tornillo (canal).
- *Sección de compresión.* El polímero comienza a fundirse, y está tanto en estado líquido como sólido. El aire entre los gránulos escapa hacia atrás y sale por la tolva, de modo que se produce un aumento de densidad. Antes de que el polímero alcance la siguiente zona, debería estar completamente fundido para evitar el atrapamiento de aire (que resulta en extrudados porosos) y minimizar la inestabilidad del flujo. En la práctica, la transición al estado fundido puede extenderse más allá de la zona de compresión, hacia la zona de alimentación o la de dosificación.

- *Sección de dosificación.* En esta sección el polímero fundido se estabiliza antes de ser bombeado hacia la matriz. El mismo es llevado a la presión requerida para obtener un caudal determinado en el cabezal. [79,80].

El diámetro del tornillo siempre aumenta desde la zona de alimentación hacia el cabezal, para compensar el incremento en la densidad del material. La magnitud del aumento del diámetro se caracteriza por el parámetro denominado “relación de compresión” del tornillo. Este aumento puede estar presente durante toda su longitud en el caso de un tornillo universal, o en sólo una parte del mismo, lo cual depende de las características químicas, físicas y reológicas del polímero a utilizar [80].

Aunque el tornillo rota respecto de la camisa estacionaria, es la fricción entre el polímero y la camisa la que provee la fuerza impulsora para el avance del material: esto junto con el deslizamiento en el tornillo evita que el plástico gire libremente con el tornillo, en la misma sección. Es fundamental, luego, operar bajo condiciones que den el máximo coeficiente de fricción contra la camisa ( $f_b$ ) y el mínimo contra el tornillo ( $f_s$ ). Para minimizar el cociente  $f_s/f_b$ , la superficie de la camisa debería ser rugosa y la del tornillo estar altamente pulida y refrigerada [79].

La energía requerida para el inicio del proceso de fusión es suministrada en forma externa, a través de calentadores en la camisa de la extrusora [75]. En el proceso de fusión en estado estacionario el principal aporte de calor proviene de la disipación viscosa en la capa de líquido [75,79,80].

A partir de esto se podrá continuar con su procesamiento mediante inyección, termoformado, calandrado, hilatura, soplado, etc. [19,27]. Las condiciones de extrusión varían para cada tipo de PLA, de acuerdo con la hoja de datos suministrada por el proveedor, y los aditivos pueden ser agregados en esta etapa si se alcanza un mezclado apropiado. Los factores limitantes para las condiciones de procesamiento son los mismos que para los polímeros tradicionales: degradación en los límites superiores de temperatura y cizalla, falta de homogeneidad en los límites inferiores de los mismos [27].

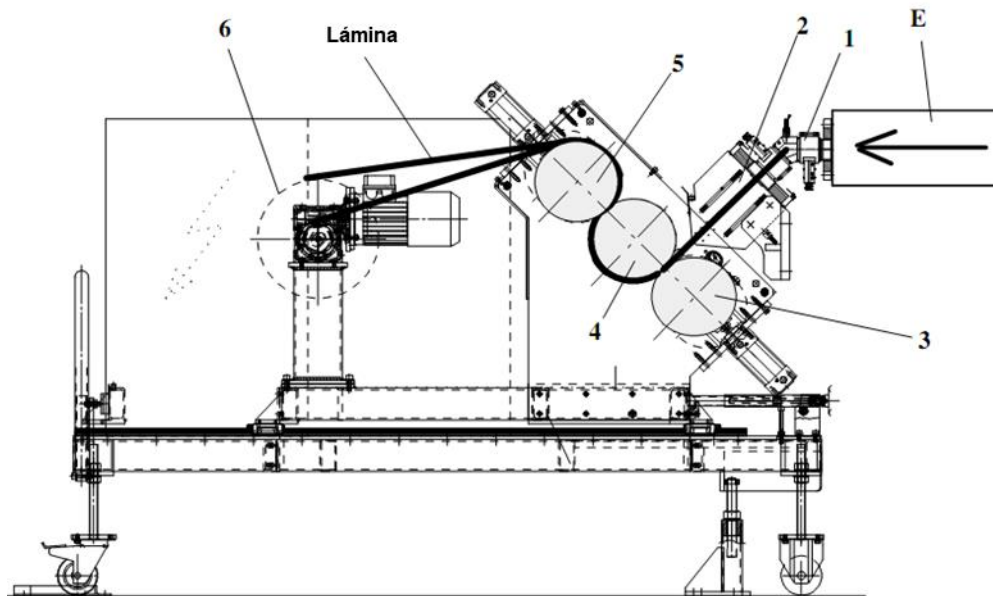
El PLA, al ser un material higroscópico, resulta muy sensible a la humedad relativa del ambiente y la temperatura. Por este motivo, la materia prima debe ser

secada antes de ser procesada para alcanzar contenidos de agua reducidos. La presencia de agua junto con las temperaturas altas que se requieren para el proceso pueden favorecer la hidrólisis, con la consecuente reducción de pesos moleculares ( $M_w$ ) [19]. Esta es una de las principales limitaciones del PLA y en general deberá tenerse en cuenta en cualquier procesamiento, tanto a escala laboratorio como industrial. Las láminas y los productos ya formados deben ser transportados en camiones refrigerados y mantenidos en almacenes con condiciones controladas [27].

### 2.5.2 Fabricación de láminas por extrusión-calandrado

La fabricación de láminas por extrusión-calandrado involucra la extrusión del polímero fundido a través de un cabezal plano, formándose una lámina que pasa por una serie de rodillos cromados, pulidos y refrigerados. Este conjunto de rodillos (calandra) se encuentra acoplado a la salida del cabezal, y su función es solidificar el producto a medida que lo lleva al espesor deseado.

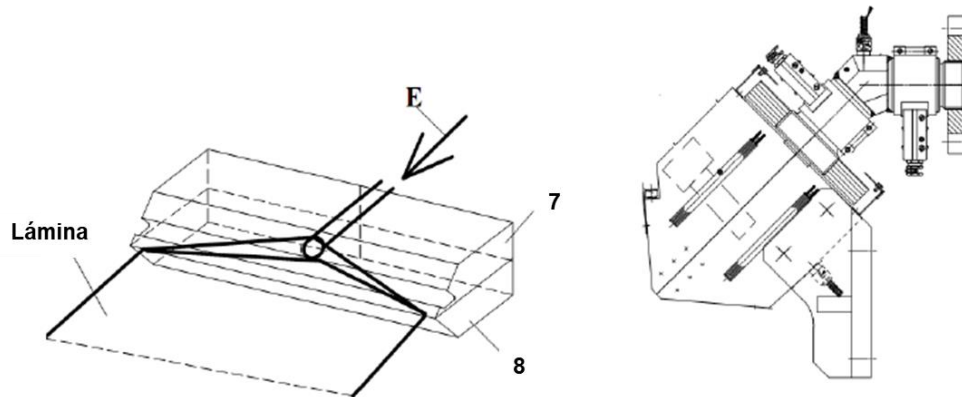
Variedades de PLA con 92-98% de L-lactida han sido extrudados exitosamente mediante este método. En general, es preferible una configuración horizontal de los rodillos, debido a la baja resistencia en fundido del material. Además, con el fin de evitar defectos en las láminas, se recomienda que la matriz esté lo más cerca posible (y por encima) del contacto con el primer rodillo, debido que se suele producir una leve caída del fundido a la salida del cabezal [25]. La Figura 12 muestra un esquema de este procedimiento, el cual fue replicado para la producción de las láminas utilizadas en el presente trabajo.



**Figura 12.** Esquema de proceso de fabricación de láminas por extrusión-calandrado.

El fundido ingresa desde la extrusora (representada como “E”) por la zona derecha del dibujo. A la salida de la misma pasa por una unidad de filtrado (1), que consta de una serie de filtros metálicos cuyo objetivo es eliminar contaminantes sólidos que pudiera contener la materia prima. Posteriormente el plástico pasa por un cabezal plano (2) acoplado a la salida de la extrusora. Su función es recibir el fluido y formar la lámina inicial, con un ancho, rango de espesores y homogeneidad determinados. El fundido ingresa a una serie de rodillos girando a alta velocidad (3, 4 y 5) que pueden adoptar distintas configuraciones, donde es enfriado con agua y solidificado, al tiempo que se regula su espesor. La lámina es finalmente bobinada (6) y almacenada para su posterior comercialización [81].

La Figura 13 muestra un cabezal típico utilizado en sistemas de extrusión-calandrado. El cabezal plano tiene como función recibir el material procedente de la extrusora “E” y distribuir el flujo en forma plana, con el ancho y espesor previsto. En el caso del equipo usado en este trabajo, el cabezal se compone de dos cuerpos, el superior (7) y el inferior (8) unidos por 6 tornillos dispuestos sobre toda la longitud del cuerpo.



**Figura 13.** Esquema de cabezal plano.

Debido al enfriamiento acelerado que sufre el material, usualmente las láminas tienen un bajo grado de cristalinidad y apariencia transparente. Además de proveer buenas propiedades ópticas, este método tiene las ventajas de alta velocidad de producción, buen control del espesor de la lámina y uniformidad del mismo [27,81].

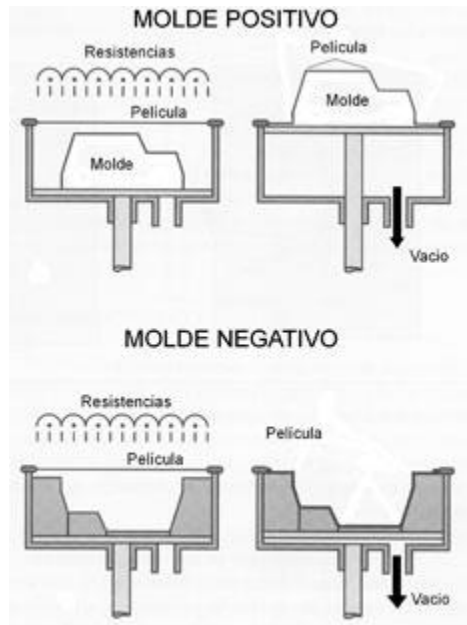
### 2.5.3 Termoformado

El proceso de termoformado se caracteriza por la aplicación de una deformación extensional significativa a alta velocidad sobre una lámina. Es una de las técnicas más frecuentemente usadas para post-procesar láminas termoplásticas calandradas; se utiliza principalmente en distintas industrias de embalajes y envases, como la alimenticia, farmacéutica y electrónica. Esto se debe a varias ventajas, como ser la facilidad de producción, bajo costo de equipamientos con relación a otras técnicas y alta velocidad de producción. Permite fabricar productos con una gran variedad de formas y tamaños [82].

En el proceso (Figura 14), una lámina de termoplástico prefabricada es sujeta y calentada hasta su temperatura de ablandamiento. El material en esta condición se adapta a un molde macho o hembra mediante la aplicación de presión atmosférica contra vacío (formado en vacío), contra una presión levemente positiva (formado con presión) o una combinación entre ambas. También se suele utilizar la asistencia mecánica de un pistón para la etapa de deformación de la lámina



(termoformado asistido con pistón). Al entrar en contacto con el molde frío, el material blando se enfría y es mantenido contra el molde hasta que se rigidiza [27,82].



**Figura 14.** Proceso de termoformado con molde positivo (arriba) y negativo (abajo).

El PLA puede ser termoformado con asistencia de vacío, aire comprimido/vacío o sólo aire comprimido. El precalentamiento del material no es absolutamente necesario, pero puede ser ventajoso si está homogéneamente precalentado al momento de realizar el moldeo. La tenacidad del PLA aumenta con la orientación de las moléculas debida a la deformación extensional y, por lo tanto, los productos termoformados son menos frágiles que las láminas de PLA, particularmente en las regiones que se han deformado más durante el procesamiento [27].

El termoformado tiene algunas limitaciones: las variaciones de espesor y el adelgazamiento de las partes sujetadas son las más significativas. Cuando la lámina comienza a adaptarse al molde se produce un estiramiento, provocando una disminución en el espesor de la misma. Al entrar en contacto con la superficie fría del molde, la lámina está impedida de deformarse más; por este motivo, durante la secuencia de formación se produce una variación de espesores. Los bordes

formados en la última etapa suelen presentar espesores de pared inferiores al resto, mientras que las zonas de la lámina que primero entran en contacto con el molde frío no pueden seguir deformándose y su espesor permanece con una variación mucho menor al resto [83].

Otro inconveniente que presenta es la variación dimensional que se produce respecto de los moldes. En un molde macho el encogimiento puede disminuir si la pieza se enfría durante más tiempo en el molde, pero esto genera un ciclo de operación poco productivo y puede dificultar el desmolde [83]. En un molde hembra, la pieza comenzará a encogerse tan pronto baje la temperatura, por lo que las dimensiones del molde deben ser considerablemente superiores a las finales y se debe mantener la presión de vacío durante toda la operación [85]. Un PLA con mayor cristalinidad disminuye estos problemas (aunque siguen presentes), ya que se reduce la contracción después del proceso de termoformado. Se ha demostrado que la contracción de productos termoformados de PLA se atenúa con mayores tiempos de permanencia y cristalinidad del polímero [85].

## 2.6 Competitividad económica

Como se mencionó anteriormente, para que el PLA pueda compararse con otros polímeros usados en áreas similares (por ejemplo, el PET para envases de alimentos), es necesaria la adición de refuerzos, plastificantes y otros agregados. Esto, sumados al mayor costo del polímero, se traducen en un gasto en materias primas más elevado. Por otro lado, la producción de materia prima en el caso de los polímeros tradicionales es alta, ya que es complementaria con la obtención de combustibles y otros derivados del petróleo: surge de una fuente constantemente explotada, en una industria fuertemente instalada

Adicionalmente, en el caso del PLA las materias primas deben ser almacenadas y preacondicionadas con un mayor grado de control, puesto que es fundamental mantener un contenido de humedad reducido para evitar la degradación durante el procesamiento. Como las propiedades finales del material

son muy dependientes de las variables implicadas en las etapas de procesamiento, este grado de control también debe presentarse en las mismas.

Teniendo en cuenta esto, el mayor desafío para lograr un producto competitivo de PLA frente a uno tradicional surge de los costos de las materias primas y del método de procesamiento para obtener el producto final. En general, los nanobiomateriales que surgen como alternativa deben enfrentarse a productos más económicos, con mayor capacidad de producción y más confiables a los ojos de los consumidores, en tanto no se desarrolle una divulgación/concientización apropiada.

Los desafíos económicos que debe afrontar la producción piezas de PLA reforzado con NFC frente a un polímero tradicional surgen de los siguientes puntos negativos:

- ⊗ Mayores costos y menor disponibilidad de resinas: en Argentina no existen hasta la fecha productores o proveedores de PLA. Se requiere también, en general, mayor variedad de materiales/aditivos.
- ⊗ Necesidad de un nivel superior de control sobre el almacenamiento, preacondicionamiento y procesamiento de las materias primas.
- ⊗ Mayores dificultades para lograr un producto regular, con propiedades predecibles. Tecnologías de fabricación en etapa de desarrollo.
- ⊗ Mercado en etapa inicial de crecimiento
- ⊗ Falta de concientización ambiental y divulgación.

Aun teniendo en cuenta estos puntos, se deben resaltar algunos aspectos positivos para la inserción de este tipo de materiales en el mercado:

- ✓ Aumento de los costos en la materia prima de los “petroplásticos” con el tiempo, a medida que las reservas de petróleo se agotan y se dificulta su extracción.
- ✓ Fuente inagotable de materias primas.
- ✓ Aumento creciente en la concientización frente a la amenaza de los desperdicios y el cuidado del medio ambiente en general.

- ✓ Gran cantidad de investigaciones orientadas a obtener productos de mayor calidad, a través de métodos de producción más eficientes y económicos.

## 2.7 Objetivos

El objetivo general de este trabajo es analizar la factibilidad técnico-económica de producción de envases biodegradables por termoformado. Para cumplir con este objetivo, se termoformarán láminas basadas en ácido poliláctico plastificado reforzado con nanocargas y se caracterizarán la morfología y las propiedades térmicas, de barrera y mecánicas de los productos finales. Las láminas utilizadas para cumplir con este objetivo fueron obtenidas mediante extrusión-calandrado por el Grupo del Dr. Andrea Lazzeri del Departamento de Ingeniería Química, Química Industrial y Ciencia de Materiales de la Universidad del Estudio de Pisa, Italia, con quien el grupo de trabajo mantiene trabajos de cooperación científica-tecnológica. Las formulaciones de las láminas fueron seleccionadas por el grupo del Dr. Lazzeri en base a criterios de optimización de procesabilidad por extrusión-calandrado, minimización de la degradación termo-mecánica del material durante el procesamiento y optimización de las propiedades mecánicas utilizando como valores de referencia aquellos aptos para aplicaciones como envases de alimentos.

### 3 EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiales

##### 3.1.1 Matriz Polimérica

###### *Ácido poliláctico (PLA)*

Se utilizó PLA con nombre comercial Ingeo® 2003D, provisto por Natureworks LLC, la empresa proveedora de PLA más grande a escala mundial. Corresponde a una variedad de PLA semicristalina, con aproximadamente un 4% en peso de D-lactida y un peso molecular de 200.000-220.000 [60,86]. En la Tabla 3 se presentan sus propiedades típicas, extraídas de la hoja de datos del fabricante.

La serie 2000 de este tipo de polímero es apta para procesamientos por extrusión y termoformado [21]. El Ingeo® 2003D, de acuerdo con su hoja de datos, es recomendado para aplicaciones relacionadas con alimentos, como recipientes transparentes de comida y lácteos.

<b>Propiedades de aplicaciones y material típicas <sup>(1)</sup></b>		
<b>Propiedades físicas</b>	<b>Ingeo 2003D</b>	<b>Metodología ASTM</b>
Gravedad específica	1,24	D792
Índice de fluidez MFI, g/10 min (210°C, 2,16Kg)	6	D1238
Transparencia	Transparente	
<b>Propiedades mecánicas</b>		
Tensión de rotura, psi [MPa]	7000 (53)	D882
Tensión de fluencia, psi [MPa]	8700 (60)	D882
Módulo de rigidez, kspi [GPa]	500 (3,5)	D882
Elongación a la rotura, (%)	6	D882
Tenacidad ensayo Izod, ft-lb/in [J/m]	0,3 (16)	D256
<b>Propiedades térmicas</b>		
Temperatura de distorsión por calor [°C]	55	E2092
Temperatura de transición vítrea [°C]	58	
Temperatura de cristalización [°C]	100-120	
Temperatura de fusión [°C]	150-160	
Conductividad térmica [cal/cm.s.°C]	2,90E-04	
Coefficiente de expansión térmica[1/°C]	7,00E-05	
(1) Propiedades típicas; no se debe tomar como especificaciones		

**Tabla 3.** Propiedades de PLA Ingeo® 2003D [36,87,88].

### 3.1.2 Nanorefuerzo

#### *Nanofibras de celulosa (NFC)*

En este trabajo se utilizaron nanofibras de celulosa Celish KY110G comercializadas por la firma Daicel Chemical Industries, Ltd., de Japón. Las fibras son entregadas en forma de pasta de base acuosa con 10% en peso de NFC de diámetro 20-40nm y relación de esbeltez en el rango de 20-50. Las nanofibras fueron extraídas de la suspensión y secadas por liofilización para su posterior incorporación a la extrusora junto con los demás componentes de cada formulación.

### 3.1.3 Plastificantes

Se utilizaron para este trabajo dos plastificantes comerciales específicos para PLA: Glyplast® OLA2 (OLA2) y Glyplast® 206/3NL (206/3NL).

#### *Glyplast® OLA2*

El material utilizado es un oligómero de ácido láctico suministrado por la firma Condensia Química SA (CQSA) de España. Fue provisto en forma de un compuesto aceitoso [57]. En la Tabla 4 se muestran algunas propiedades del OLA2.

Nombre del Producto	Contenido de Éster (%)	Densidad (25°C) [g/cm <sup>3</sup> ] ASTM D 1045	Viscosidad (40°C) [mPa.s] ASTM D 445	Contenido de Agua (%) ASTM E 203	Aplicaciones	M <sub>w</sub> [g/mol]	T <sub>g</sub> [°C]
Glyplast OLA 2	>99	1,1	90	max 0,1	Modificador de impacto de PLA completamente biodegradable	1200	-40

**Tabla 4.** Propiedades de Glyplast® OLA2 [57,89].

#### *Glyplast® 206/3NL*

El poliadipato Glyplast® 206/3NL fue también proporcionado por Condensia Química SA. En la Tabla 5 se pueden observar algunas propiedades del plastificante usado.

Nombre del Producto	Contenido de Éster (%)	Densidad (25°C) [g/cm <sup>3</sup> ] ASTM D 1045	Viscosidad (40°C) [mPa.s] ASTM D 445	Contenido de Agua (%) ASTM E 203	Aplicaciones	M <sub>w</sub> [g/mol]
Glyplast 206/3 NL	>99	1,08	900	max 0,1	Plastificante parcialmente biodegradable, altamente compatible para PLA. Aprobado para contacto con alimentos	3400

**Tabla 5.** Propiedades de Glyplast®206/3NL [57,90].

Este plastificante fue seleccionado por presentar una mejor estabilidad térmica y por ser más sencilla la gestión para su utilización a escala planta piloto.

### 3.1.4 Aditivo de procesamiento

#### *Biostrength® 700 (BST)*

Se utilizó Biostrength® 700, un copolímero acrílico comercial cuya función es mejorar la resistencia en fundido y la procesabilidad del PLA durante la extrusión, calandrado, moldeo por soplado, termoformado y moldeo por extrusión. También puede utilizarse para compensar la resistencia en fundido en caso de que el PLA no cuente con un secado suficiente. Este aditivo corresponde a una gama lanzada por la compañía francesa Arkema, específica para PLA y altamente miscible con el mismo. El producto fue provisto en forma de un polvo blanco [57].

El rango de contenido típico recomendado varía entre 1% y 5% en peso. El PLA mantiene su transparencia al agregarse Biostrength® 700 en dicho rango [91]. Algunas propiedades se presentan en la Tabla 6.

Propiedades físicas típicas	
Forma física	Polvo blanco
Gravedad específica	1,17
Densidad en bulk [g/cm <sup>3</sup> ]	0,45
Tamaño de partícula	2% máximo en mesh 40
Porcentaje de volátiles	1,2% máximo

**Tabla 6.** Propiedades de Biostrength 700 [91].

El Biostrength® 700 cumple con la Ley Federal de Alimentos, Medicamentos y Cosméticos para el uso en artículos en contacto con alimentos [91]. Al no ser biodegradable, por cuestiones de compostabilidad, su uso está limitado a un máximo de 4% en peso [57].

## 3.2 Preparación de materiales

### 3.2.1 Trabajos previos

El presente trabajo surgió como continuación y ampliación de la tesis de grado de la Ingeniera Antonietta Puma, titulada “*Messa a punto di formulazioni a base di polimeri biodegradabili per filmatura con estrusione a testa plana*” (Preparación de formulaciones basadas en polímeros biodegradables para films mediante extrusión con cabezal plano). La misma fue llevada a cabo en la Universidad de Pisa, integrado a un proyecto financiado por la Unión Europea, que se abrevia con el acrónimo DIBBIOPACK: “Development of injection and blow extrusion molded biodegradable and multifunctional packages by nanotechnology: improvement of structural and barrier properties, smart features and sustainability”. El objetivo general de este proyecto fue desarrollar materiales compuestos en base a bioplásticos, para ser utilizados en envases de alimentos, cosméticos y productos farmacéuticos.

La tesis mencionada fue elaborada dentro del grupo de investigación del Dr. Andrea Lazzeri del Departamento de Ingeniería Química, Química Industrial y Ciencia de Materiales de la Universidad del Estudio de Pisa, Italia, con quien el grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP) de INTEMA mantiene trabajos de cooperación científico-tecnológicas. Dentro de las tareas a futuro de la tesis, se planteó el estudio de la termoformabilidad de un conjunto de materiales seleccionados y enviados al grupo CoMP, en Mar del Plata, que se tomaron como punto de partida para la presente tesis de grado.



### 3.2.1.1 Selección de formulaciones optimizadas

En el trabajo de la Ing. Puma, se plantearon formulaciones para evaluar la procesabilidad y propiedades de los materiales finales, con el objetivo de estudiar la influencia de distintas variables y encontrar una combinación adecuada orientada hacia envases para el sector alimenticio, cosmético y farmacéutico.

En una primera fase del estudio llevado a cabo en el proyecto por el grupo de investigación, se seleccionó la mezcla base formada por 85% PLA y 15% 206/3NL en peso como la mejor en términos de estabilidad térmica y propiedades mecánicas. Esta mezcla se preparó a escala planta piloto en la extrusora EBC 25HT (3.2.1.2.1) y fue caracterizada por el Centro de Investigación Tecos en Celje, Eslovenia. La misma mostró dificultades en la procesabilidad, particularmente en el caso de moldeo por inyección, donde las piezas finales resultaban deformadas. Esto se atribuyó a un excesivo contenido de plastificante, indicándose la necesidad de formulaciones con un contenido menor de 206/3NL.

Se probaron entonces matrices con 5% y 10% de plastificante. Se observaron problemas con la viscosidad de la masa fundida para la producción de botellas mediante extrusión-soplado y con la deformación del producto durante el almacenamiento en el caso del material producido por moldeo por inyección. En base a estas conclusiones y al no existir estudios previos del agregado de Biostrength 700 al PLA en presencia de 206/3NL, se decidió incorporar el mismo en un contenido de 4%, con lo que se observaron mejoras significativas sobre los inconvenientes antes mencionados. Esta cantidad se debió a que su uso está limitado para cumplir con las regulaciones de compostaje, puesto que no es un polímero biodegradable. Se evaluó a su vez la posibilidad de evitar el uso del BST, e intentar superar los problemas observados en el 206/3NL mezclándolo con otro plastificante biodegradable y de fuentes renovables, el OLA2.

Sobre estas matrices se estudió el efecto de la incorporación de nanocelulosa, previendo una mejora en las propiedades mecánicas, de barrera y estabilidad térmica.

A partir de diferentes combinaciones de las materias primas antes mencionadas y utilizando como criterio de optimización la procesabilidad por

extrusión-calandrado, propiedades mecánicas y térmicas, se seleccionaron 4 formulaciones que fueron enviadas al laboratorio de CoMP en forma de láminas obtenidas por extrusión-calandrado para evaluar su desempeño en el proceso de termoformado.

En la Tabla 7 se presentan las composiciones detalladas de las formulaciones optimizadas y la nomenclatura asignada en el presente trabajo. Además, en la Tabla 7 se incluyó al PLA puro –formulación (a)- con propósitos comparativos de propiedades.

Nombre	NFC (%)	Matriz 2 (%)	Matriz 1		Matriz 2		
			PLA (%)	206-3NL (%)	Matriz 1 (%)	BST (%)	OLA2 (%)
(a)	0	100	100	0	100	0	0
(b)	3	97	95	5	96	4	0
(c)	3	97	95	5	96	0	4
(d)	3	97	90	10	96	4	0
(e)	3	97	90	10	96	0	4

Todos los porcentajes están expresados en %p/p

**Tabla 7.** Composiciones de las mezclas estudiadas.

### 3.2.1.2 Preparación de mezclas y láminas

La etapa de producción de las láminas a partir de las 4 formulaciones optimizadas -(b) y (e) de Tabla 7- se llevó a cabo en el laboratorio de la Universidad de Pisa. Los materiales fueron mezclados en fundido en una extrusora de doble tornillo con un cabezal de sección rectangular acoplado a la salida y pasaron posteriormente por una calandra, para lograr la estabilización de las dimensiones finales de la lámina.

El PLA puro -formulación (a) en Tabla 7- presentó numerosos inconvenientes para la producción de láminas por calandrado. Las láminas de PLA puro no fueron enviadas a CoMP debido a que los defectos introducidos en el proceso de calandrado hacían inviable el posterior proceso de termoformado. Aun así, con el objetivo de comparar las propiedades, se decidió preparar placas de PLA puro por

moldeo por compresión en la planta piloto del INTEMA, para su caracterización y posterior prueba de termoformabilidad.

### 3.2.1.2.1 Equipos

#### *Extrusora*

Se utilizó una extrusora doble tornillo corrotante EBC 25HT (High Torque) provista por COMAC SRL (Cerro Maggiore, Italia). En la Figura 15 se ve el equipo ubicado en el laboratorio de la Universidad.



**Figura 15.** Extrusora utilizada para formar las mezclas.

La extrusora está dividida en 12 zonas de calentamiento (cada una con un control de temperatura independiente) y cuatro alimentadores distribuidos a lo largo del eje del tornillo. En la Tabla 8 se pueden observar los parámetros de diseño del modelo utilizado.

Modelo	EBC 25HT
Diámetro nominal de camisa (mm)	25
Distancia e/ejes de tornillos (mm)	22
Velocidad de tornillos máx. (rpm)	600
Relación L/D	44
Caudal (Kg/h)	18-60

**Tabla 8.** Datos de diseño de extrusora utilizada [57].

### *Cabezal para láminas*

En la Figura 16 se observa el cabezal visto externamente (A), y la mitad inferior interna (B), donde se aprecia el diseño que permite la formación de la lámina a partir del ingreso del fluido desde la extrusora. El polímero fundido y sus aditivos provenientes de la extrusora antes mencionada ingresan por un canal cilíndrico hacia una región plana, adoptando una configuración con forma de “cola de pez”.



**Figura 16.** Cabezal utilizado para generar la lámina continua en la salida de la extrusora. Vista exterior (A) e interior (B).

Los espesores se regulan colocando un calibrador (Figura 16 A) con el espesor deseado y ajustando una serie de tornillos hasta que se hace tope.

Adicionalmente se presenta la Tabla 9, con los datos de diseño del cabezal.

Datos de diseño del cabezal	
Materiales de extrusión	Poliiolefinas; biodegradables; fillers
Ancho (mm)	210
Espesores (mm)	0,3 / 1,8
Número y configuraciones de capas	1, lámina monocapa
Número y tamaño de extrusoras	1, extrusora de doble tornillo de COMAC con 25 mm de diámetro nominal
Capacidad de la extrusora (Kg/h)	30 máximo, apróx.
Producto terminado	Láminas envueltas en bobinas de 300 mm de diámetro máximo exterior y diámetro interno de 3"
Ancho nominal de la lámina (mm)	350
Máxima velocidad de la línea (m/min)	10

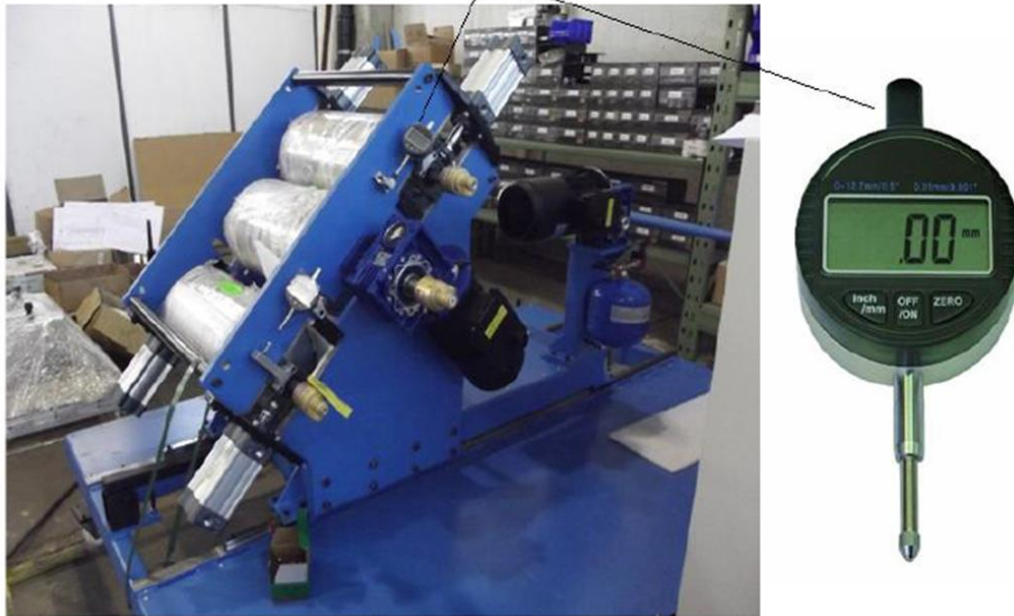
**Tabla 9.** Datos de diseño de cabezal plano utilizado [57].

### *Línea de calandrado*

La calandra utilizada consiste en un tren de tres cilindros de acero ubicados a 45°, en el cual los rodillos inferior y superior tienen la función de ejercer presión sobre el central para determinar el espesor de la lámina. Los rodillos son enfriados uniformemente con agua y a través de la superficie de contacto con la hoja permiten un buen acabado superficial.

Los valores de la separación entre los cilindros (que determina el espesor de lámina) se obtienen ajustando dos tornillos de retención y observando el valor de desplazamiento por medio de sensores (ver Figura 17).

Sensor de desplazamiento para la visualización del espesor del film



**Figura 17.** Calandra y ubicación del sensor de desplazamiento.

El cilindro central está acoplado a un motor, mientras que los demás simplemente se apoyan con presión sobre éste a través de un sistema neumático. Cada cilindro está equipado con dos juntas giratorias para la entrada y salida de agua de enfriamiento (Figura 18).

Juntas rotatorias para agua de enfriamiento



**Figura 18.** Detalle de juntas rotatorias para circulación de agua de refrigeración.



Los rodillos pueden girar en forma sincronizada o distinta y su regulación se realiza mediante el panel de la máquina. El conjunto de bobinado permite la obtención de rollos de un diámetro máximo de 300 mm. Se encuentra en el extremo de la calandra y está conformado por un eje neumático expandible que tiene su propio motor, de tal forma que los cilindros centrales de cartón quedan montados y bloqueados.

### 3.2.1.2.2 Condiciones de procesamiento por extrusión-calandrado

Antes de ser utilizados, los materiales se secaron en un horno de vacío a 60°C durante un mínimo de 24 horas.

Las condiciones de procesamiento para todas las mezclas en el conjunto extrusora-cabezal-calandra fueron las siguientes:

Variable	Valor	Unidad
Perfil de temperaturas	Zona 1 - Alimentación	200 °C
	Zona 2 - Transición	195 °C
	Zona 3 - Transición	190 °C
	Zona 4 - Mezclado	190 °C
	Zona 5 - Alimentación	190 °C
	Zona 6 - Transición	180 °C
	Zona 7 - Mezclado	175 °C
	Zona 8 - Alimentación	175 °C
	Zona 9 - Mezclado	175 °C
	Zona 10 - Vacío	175 °C
	Zona 11 - Convección	175 °C
	Zona 12 - Fundido	141 °C
Velocidad de rotación del tomillo	250	rpm
Presión en cabezal	23	bar
Caudal	6-8	Kg/h
Temperatura de masa fundida	165	°C
Espesor de lámina	0,35	mm
Ancho de lámina	350	mm
Velocidad de lámina <sup>(1)</sup>	1,22	m/min

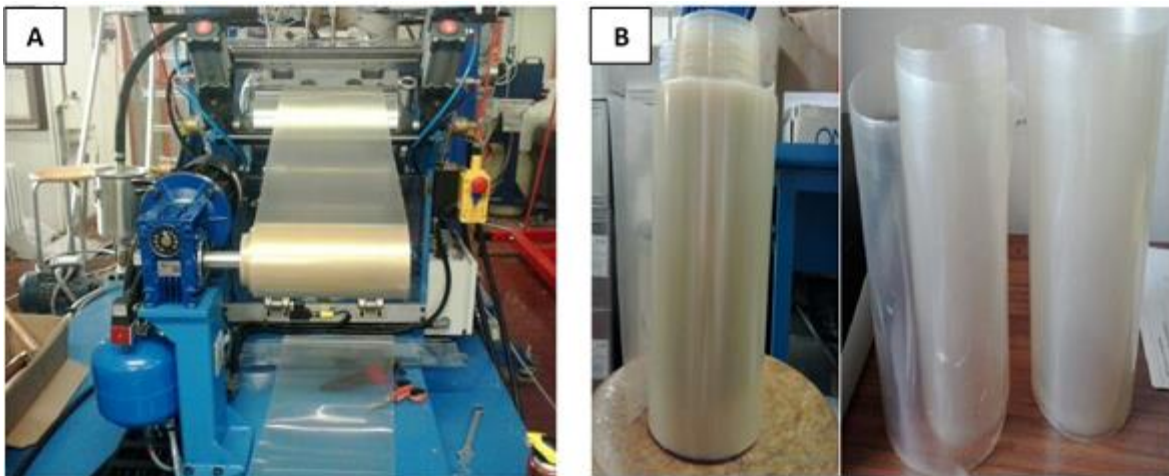
↓ Avance del material

(1) Controlada por rodillo central

**Tabla 10.** Condiciones de procesamiento extrusión-calandrado.

Las nanofibras se humedecieron con plastificante 206/3NL para facilitar su incorporación continua mediante un dosificador gravimétrico por la tolva principal. La masa de plastificante utilizada en el proceso de humedecimiento de las fibras fue tomada en cuenta en la alimentación final de los demás componentes para mantener las proporciones especificadas en la Tabla 7. Luego, todos los componentes de la Matriz 2 fueron mezclados en “batch” y alimentados a la tolva principal mediante un segundo alimentador gravimétrico de forma de mantener la proporción 97/3 %p/p de Matriz2/NFC, tal como se informa en la Tabla 7, de manera continua durante todo el proceso de extrusión.

Luego de pasar por el cabezal, el fundido atravesó la serie de rodillos para generar láminas continuas. Las láminas obtenidas y el proceso de calandrado se observan en la Figura 19.



**Figura 19.** Calandrado de láminas (A) y rollos terminados (B)

Las láminas de las diferentes formulaciones obtenidas por calandrado fueron diferenciadas por una letra C luego de la nomenclatura utilizada para la formulación mostrada en la Tabla 7. Por ejemplo, la muestra (b)C hace referencia a la lámina calandrada obtenida a partir de la formulación (b) de la Tabla 7.

### 3.2.2 Preparación de láminas por moldeo por compresión

Tal como se indicó en el punto 3.2.1.2, el PLA puro -formulación (a) en Tabla 7- presentó inconvenientes para la producción de láminas por calandrado. Por esta



razón, no fueron enviadas a CoMP láminas de PLA puro calandradas para su caracterización y prueba de termoformabilidad. Aun así, se consideró relevante poder realizar comparaciones de propiedades y termoformabilidad entre las formulaciones optimizadas y el PLA puro. Por esta razón se decidió preparar láminas por moldeo por compresión a partir de los “pellets” de PLA puro.

### 3.2.2.1 Equipo

La preparación de láminas de PLA puro se realizó en la prensa hidráulica del grupo CoMP disponible en la planta piloto del INTEMA. La misma consta de 2 placas de 40x40 cm<sup>2</sup> con control de temperatura y circuito interno de enfriamiento por agua a temperatura ambiente. En la Figura 20 se muestra una fotografía del equipo.



**Figura 20.** Prensa hidráulica del grupo CoMP de INTEMA.

### 3.2.2.2 Condiciones de procesamiento

En un primer paso, los “pellets” de PLA puro se secaron en estufa de vacío a 80°C durante 24hs, como se indica en la ficha técnica del proveedor. Los “pellets” secos fueron insertados dentro de un molde de 35x35x0,1 cm<sup>3</sup> y el conjunto fue colocado entre las placas calefactoras de la prensa. Se sometió al material a un ciclo de calentamiento durante 5 minutos a 190°C sin presión y luego se aplicaron 50 kg/cm<sup>2</sup> de presión a la misma temperatura, durante 10 minutos. Por último, se procedió a enfriar las placas de la prensa por medio del circuito interno de enfriamiento por

agua hasta 40°C. A esta última temperatura se procedió a liberar la presión y extraer la lámina. De esta manera, se obtuvieron láminas de 35x35x0,05 cm<sup>3</sup>.

La lámina de PLA puro preparada por moldeo por compresión fue diferenciada del resto mediante la sigla (a)MC.

### 3.2.3 Termoformado de bandejas

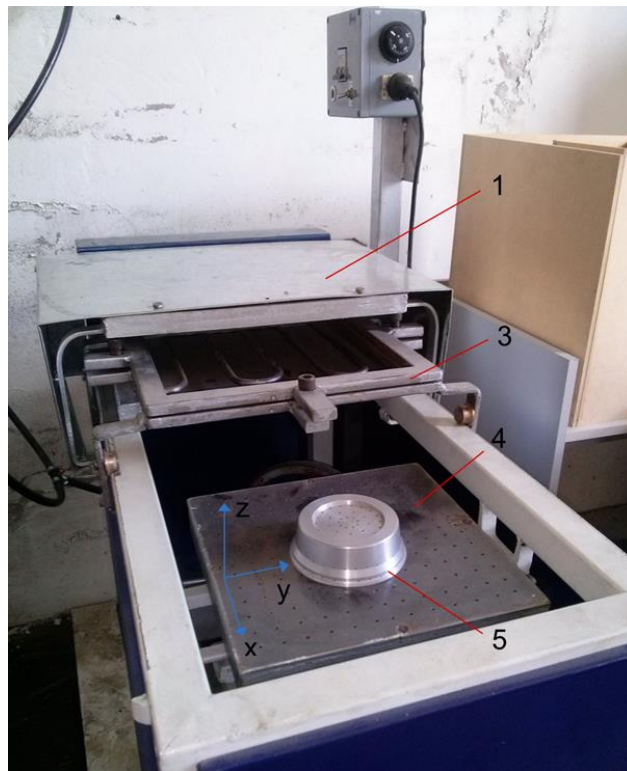
La etapa de termoformado se llevó a cabo en el INTEMA, con el equipamiento del grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP) sobre las muestras calandradas a partir de las formulaciones de la Tabla 7.

#### 3.2.3.1 Equipo

La máquina de termoformado (*termoformadora*) consiste en los siguientes elementos:

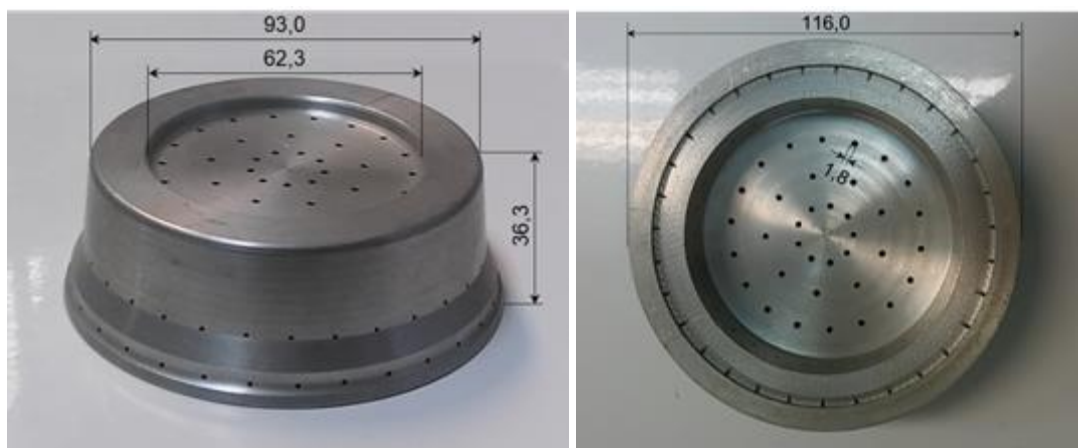
- 1) Una cámara de calentamiento que consta en una estructura con dos resistencias y un controlador de temperatura, con lo cual se maneja el calentamiento del material.
- 2) Una bomba de vacío, para asistir al copiado de la forma del molde.
- 3) Un marco de sujeción metálico con agarres para la lámina, retráctil, para llevar el material de la zona de calentamiento a la zona de vacío. Para realizarlo, este marco tiene movimiento libre en la dirección x.
- 4) Una base portamolde que consiste en una placa con agujeros para distribuir el vacío homogéneamente y cumplir la función de base para el molde. Esta placa tiene movimiento en la dirección z para que el nivel de la placa sumado a la altura del molde queden por debajo de la altura del marco de sujeción. Esto permite su traslado libre hacia el interior y fuera de la cámara de calentamiento.
- 5) Un molde.

En la Figura 21 se muestra una imagen del equipo utilizado haciendo referencia a los elementos antes mencionados.



**Figura 21.** Equipo de termoformado, laboratorio de CoMP.

Se usó un molde de aluminio de dimensiones similares a las de un envase comercial utilizable, por ejemplo, como bandeja de frutos secos (Figura 22).



Todas las medidas están en [mm].

**Figura 22.** Molde de aluminio para bandejas de plástico.

El molde cuenta con canales en las zonas superior e inferior que permiten distribuir homogéneamente el vacío, lo cual provoca la adhesión de la lámina.

### 3.2.3.2 Condiciones de procesamiento

El procedimiento de termoformado fue el mismo para todos los materiales. Para la obtención de los envases se cortaron muestras de 30x30 cm<sup>2</sup> que fueron colocadas de a una por vez en el marco de sujeción (elemento 3 de la Figura 21). Luego, se desplazó el marco hacia el interior de la cámara de calentamiento (elemento 1 de la Figura 21). Durante estas etapas la base portamolde (elemento 4 de la Figura 21) se encontraba en su posición de menor altura y se encendió la bomba de vacío. La lámina fue calentada durante 15 segundos a 155°C y luego el conjunto marco/lámina sujeta se alineó con la base portamolde. Inmediatamente después de la alineación, se produjo el desplazamiento de la base portamolde en la dirección z (ver Figura 21) hasta que el nivel de la placa en dicha dirección se ubicó al menos 10 mm por encima del de la placa polimérica. Esto permitió que, por la acción del vacío, la placa polimérica cumpliera la función de sello contra la base portamolde y que, en consecuencia, se copiara la forma del molde. Un vez copiada la forma del molde se aceleró el enfriamiento de la pieza con la ayuda de una pistola de aire comprimido durante 20 segundos y se procedió a la apertura del marco de sujeción, bajada de la base portamolde y extracción de la pieza.

Las láminas calandradas y termoformadas de las distintas formulaciones fueron diferenciadas por una letra CT luego de la nomenclatura mostrada en la Tabla 7. Por ejemplo, la muestra (b)CT hace referencia a la lámina calandrada y termoformada obtenida a partir de la formulación (b) de la Tabla 7. En el caso del PLA puro, la lámina preparada por moldeo por compresión y termoformada fue diferenciada mediante la sigla (a)MCT.

## 3.3 Métodos de caracterización

### 3.3.1 Propiedades térmicas

### 3.3.1.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) sobre láminas sin termoformar

El ensayo sobre las láminas calandradas fue realizado por el grupo de investigación del Dr. Andrea Lazzeri. El DSC de la formulación (a)MC se llevó a cabo en CoMP. Se determinaron las temperaturas características, entalpía de fusión y cristalización y cristalinidad de las formulaciones seleccionadas, así como del PLA 2003D.

El ensayo se llevó a cabo con ciclos de calentamiento-enfriamiento de -10°C a 180°C, siempre en atmósfera inerte provista por un flujo de nitrógeno.

El ciclo térmico específico fue el siguiente:

- 1) De 30°C a -10°C, 20°C/min
- 2) Permanencia en -10°C por 1 minuto
- 3) Calentamiento de -10°C a 180°C, 10°C/min
- 4) Permanencia a 180°C por 1 minuto
- 5) Enfriamiento de 180 a -10°C, 10°C/min
- 6) Permanencia a -10°C por 5 minutos
- 7) Calentamiento de -10°C a 180°C, 10°C/min.

La cristalinidad de las muestras se determinó mediante la ecuación (1):

$$(1) \quad X_{cr}(\%) = \frac{\Delta H_m}{w_{PLA} \cdot \Delta H_{100}} \cdot 100$$

$X_{cr}$ : cristalinidad

$\Delta H_m$ : entalpía de fusión experimental

$\Delta H_{100}$ : entalpía de fusión de muestra 100% cristalina

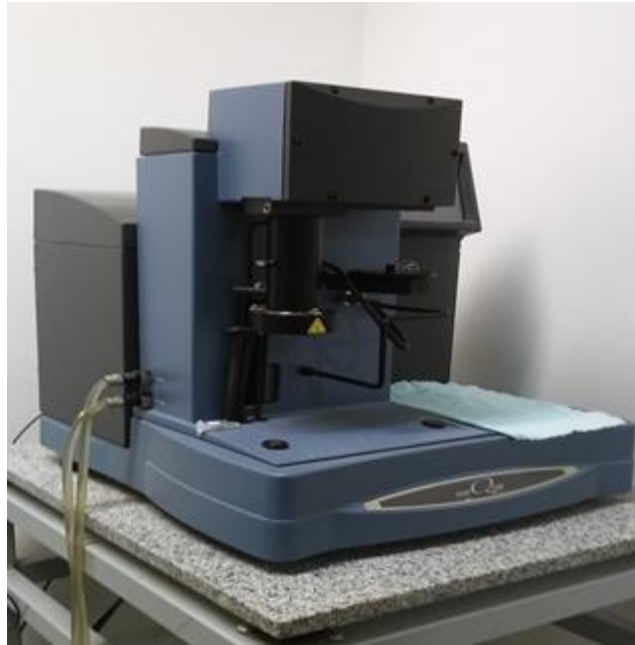
$w_{PLA}$ : fracción en peso de PLA.

El calor de fusión del PLA 100% cristalino, extraído de bibliografía, es 93 J/g [92,93,94].

### 3.3.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA) sobre láminas termoformadas (laboratorio de CoMP)

Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico sobre los productos finales termoformados en el laboratorio de caracterización térmica de CoMP. Se pesaron entre 5 y 10 mg de muestras que fueron calentadas a 10°C/min de 30°C a 700°C

en atmósfera con nitrógeno. El equipo utilizado fue un termógrafo TA Q500 (Figura 23).



**Figura 23.** Termógrafo del laboratorio de CoMP.

La temperatura de inicio de degradación ( $T_0$ ) fue estimada como el valor en el cual ocurre la primera deflexión en la curva previa a un evento térmico, según el criterio sugerido por la norma ASTM E2550. La temperatura de máxima velocidad de degradación térmica ( $T_d$ ) se estableció en la posición donde la derivada de la curva respecto de la temperatura es máxima. Esta temperatura representa el punto para el cual se alcanza el pico de velocidad de pérdida de masa.

### 3.3.2 Índice de fluidez (MFI) sobre láminas sin termoformar (laboratorio de CoMP)

El índice de fluidez o melt flow index (MFI) es un indicador de la viscosidad de los polímeros termoplásticos en estado fundido, así como de su peso molecular. El ensayo para determinarlo se llevó a cabo en el laboratorio de CoMP sobre las láminas recibidas, en un equipo Instron Ceast MF10 bajo la norma ASTM D1238. Se midió la masa fundida que circula a través de un capilar de 2,095 mm de diámetro

y 8 mm de longitud durante 10 minutos, con un peso impuesto de 2160 g y una T de 180°C. El equipo empleado se muestra en la Figura 24.



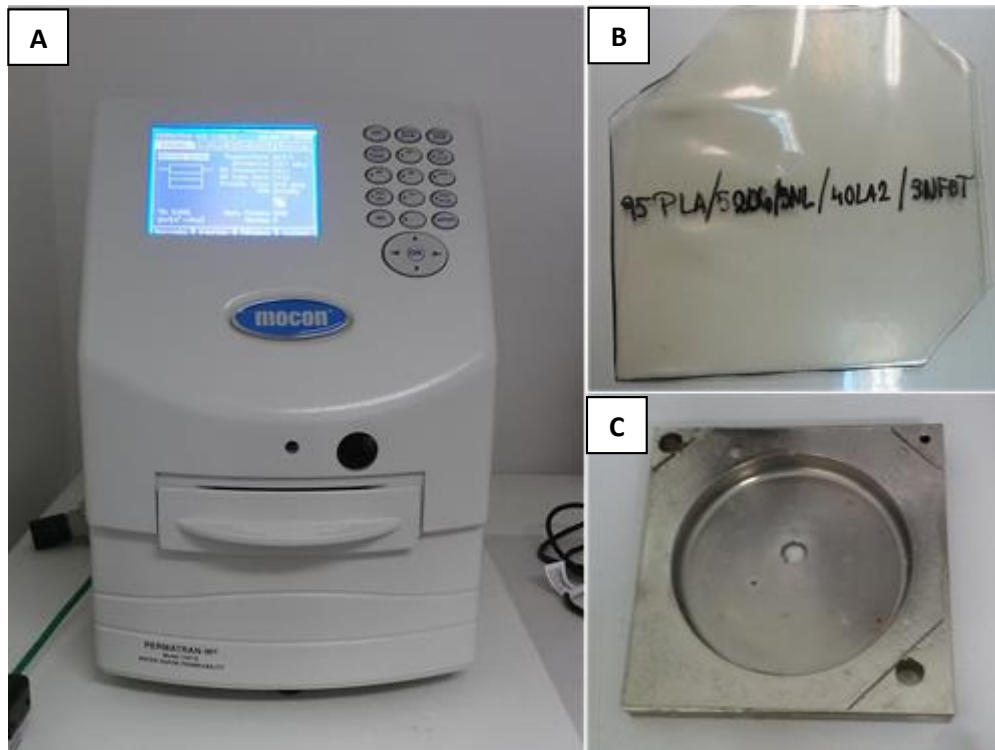
**Figura 24.** Medidor de índice de fluidez del laboratorio de CoMP.

### 3.3.3 Permeabilidad al vapor de agua sobre láminas termoformadas (laboratorio de CoMP)

La permeabilidad al vapor de agua de las muestras se calculó con un equipo de ensayos de velocidad de transmisión de vapor de agua Mocon® Permatran-W Modelo 1/50. Las pruebas se realizaron a 22°C con una humedad relativa del 85% del lado húmedo y 5% del lado seco. Para ello, las probetas fueron acondicionadas a 85%HR con una mezcla agua-glicerina 48 horas antes; adicionalmente, el equipo incorpora una etapa de preconditionamiento para ajustar la humedad seleccionada.

El portamuestras requiere de probetas con un área de 50 cm<sup>2</sup> y durante las pruebas fue sellado con grasa de alto vacío. Las muestras fueron extraídas de las zonas afectadas por calor durante el termoformado, evitando y no sobre la zona deformada en el proceso de fabricación de los recipientes. En la Figura 25 se

presenta una imagen del equipo mencionado, el portamuestras y una de las probetas evaluadas.



**Figura 25.** Equipo de permeabilidad al vapor de agua (A), muestra (B) y portamuestras (C). Laboratorio de CoMP.

El software de este modelo abarca los procedimientos y cálculos de la norma ASTM E398. El equipo entrega como dato de salida la *velocidad de transmisión de vapor de agua* (Water Vapor Transmission Rate, WVTR) expresada en masa por unidad de tiempo y superficie ( $\text{g}/\text{m}^2 \text{ día}$ ), luego de que se alcanza un valor estable.

La diferencia de presión parcial de vapor de agua es la fuerza impulsora para el paso del fluido de un lado al otro del film: para independizarse de este valor, se suele utilizar la *permeancia* ( $p$ ), calculada a partir de la ecuación (1).



$$(2) \quad p \left[ \frac{g}{m^2 \cdot día \cdot Pa} \right] = \frac{WVTR}{\Delta P_{VH2O}} = \frac{WVTR}{S \cdot (R_1 - R_2)}$$

p: permeancia

WVTR: velocidad de transmisión de vapor de agua

$\Delta P_{VH2O}$ : diferencia de presiones parciales de vapor de agua a lo largo del espesor

S: presión de saturación de agua pura, a la temperatura del ensayo

$\Delta R$ : diferencia de humedades entre ambos lados del film

El valor S se extrajo de tablas de vapor de agua; depende de la temperatura y representa el punto de equilibrio entre las fases líquido-vapor. Para 22°C se tiene que  $S=2644,4$  Pa en condiciones de saturación [95].

Debido a que la velocidad con que los fluidos atraviesan un film también depende de su espesor, la permeancia puede usarse para comparar el desempeño de distintos envases, pero no es una propiedad del material. Resulta útil entonces determinar la *permeabilidad* (P), con la cual se elimina el factor geométrico. Se puede calcular con la ecuación (3).

$$(3) \quad P = \left[ \frac{g \cdot mm}{m^2 \cdot día \cdot Pa} \right] = p \cdot e$$

P: Permeabilidad

p: permeancia

e: espesor de la lámina

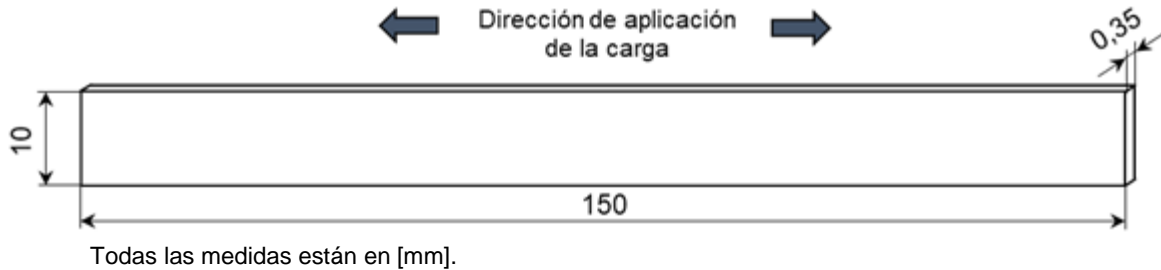
### 3.3.4 Propiedades mecánicas

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo en dos etapas: la primera, sobre las láminas, en el laboratorio de la Universidad de Pisa, mientras que la segunda se hizo sobre las placas termoformadas en el laboratorio de CoMP, INTEMA.

Se determinó la resistencia a la tracción nominal ( $\sigma_t$ ), rigidez (E) y deformación a la rotura ( $\epsilon_r$ ) de los distintos materiales a partir de curvas tensión-deformación.

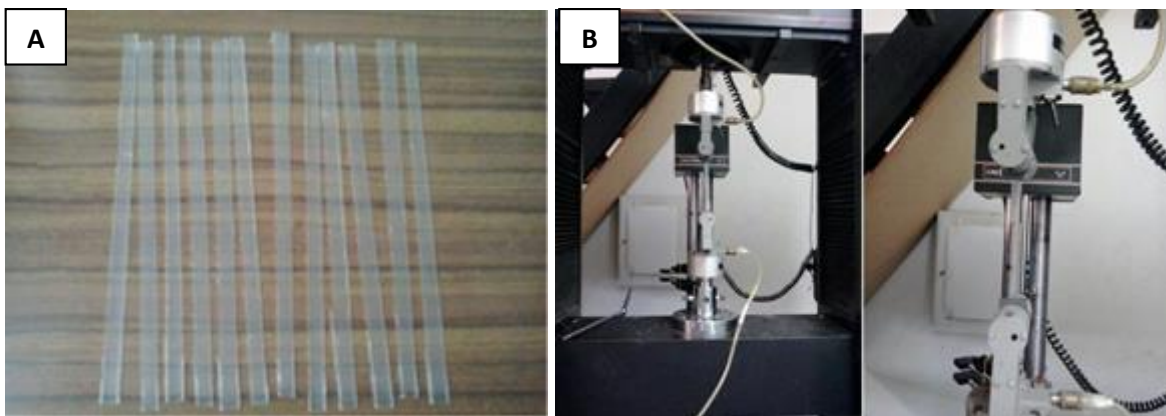
### 3.3.4.1 Ensayos sobre láminas calandradas (Universidad de Pisa)

La determinación de las propiedades mecánicas se realizó siguiendo los procedimientos de la norma ASTM D882, aplicable a láminas de espesores menores a 1 mm (0,04”). Se utilizaron tiras de ancho uniforme, con las siguientes dimensiones:



**Figura 26.** Esquema de probetas para tracción utilizadas en Universidad de Pisa.

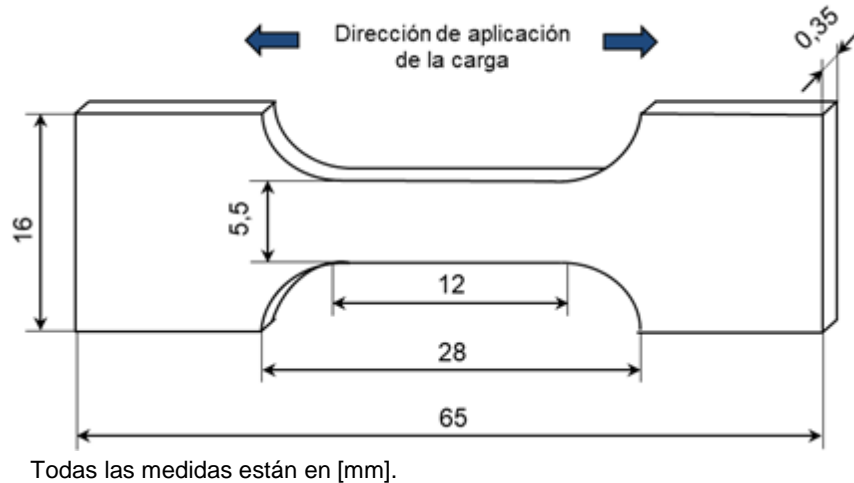
Se utilizó una velocidad de travesa de 10 mm/min. Se ensayaron un mínimo de 5 tiras en la dirección del flujo para el análisis estadístico. En la Figura 23 se presentan las probetas ensayadas junto con imágenes del ensayo en la máquina universal.



**Figura 27.** Probetas (A) y ensayos de tracción (B) realizados en el laboratorio de la Universidad de Pisa.

## 3.3.4.2 Ensayos sobre láminas termoformadas (laboratorio de CoMP)

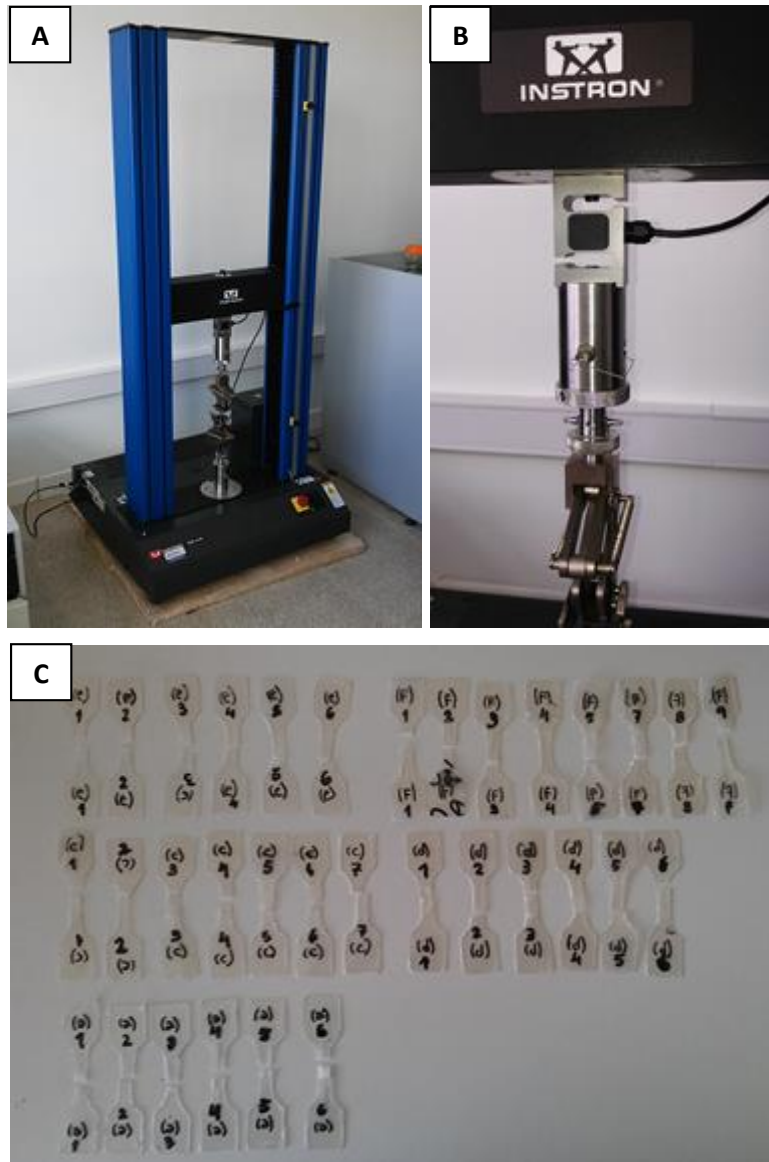
Debido a la limitada cantidad de material disponible para fabricar probetas a partir del producto termoformado, se decidió realizar los ensayos con probetas dimensionadas de acuerdo a ASTM D 638, como se muestra en la Figura 28.



**Figura 28.** Esquema de probetas para tracción utilizadas en laboratorio de CoMP.

Las probetas (entre 6 y 7 por material) se extrajeron de las láminas termoformadas, particularmente de la zona sometida a calentamiento (sin deformación) durante la formación de las piezas. Fueron preconditionadas en un ambiente con 45% HR (Humedad Relativa) durante un mínimo de 48 horas. Los ensayos se llevaron a cabo a 22°C con una velocidad de desplazamiento de la travesa de 10 mm/min.

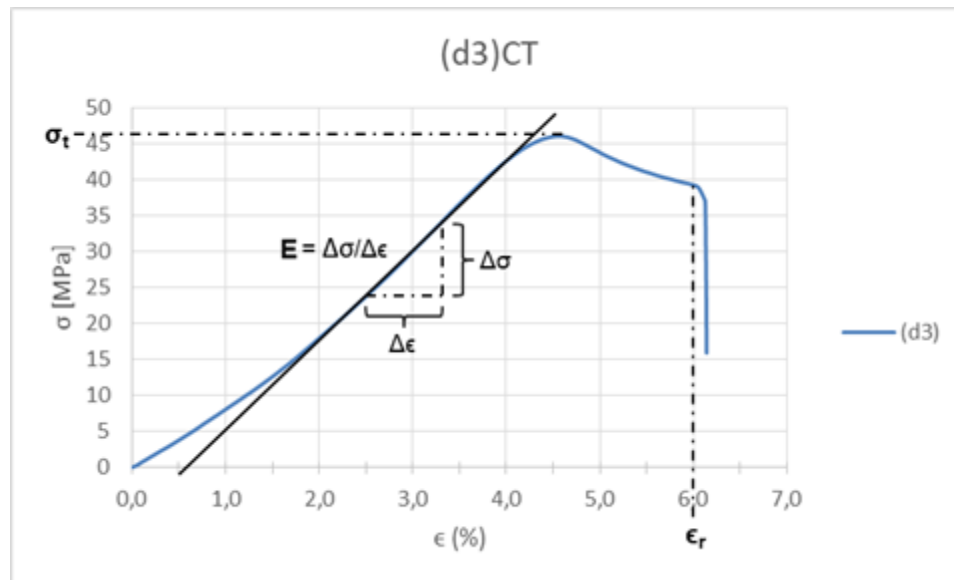
Se utilizó una máquina de ensayos mecánicos universal Instron modelo Emic 23-50, con una celda de carga de 1 KN. El equipo y las probetas para los ensayos se presentan en la Figura 29.



Nota: Los nombres de las probetas no coinciden con los de las tablas y gráficos debido a que se cambió la nomenclatura luego del ensayo.

**Figura 29.** Equipo (A), celda de carga (B) y probetas (C) utilizadas en el laboratorio de CoMP.

De las curvas  $\sigma$  vs  $\epsilon$  se obtuvieron los parámetros de interés  $\sigma_t$ ,  $E$  y  $\epsilon_r$ , de acuerdo con los procedimientos indicados por la norma ASTM D 882. Las incertidumbres en las mediciones se establecieron como la desviación estándar de la media. A modo de ejemplo, en la Figura 30 se presentan indicados sobre una de las curvas extraídas de la máquina.



**Figura 30.** Curva tensión vs deformación para probeta (d3)CT, con criterios tomados para parámetros característicos.

### 3.3.5 Caracterización visual de piezas termoformadas

Se inspeccionaron visualmente todas las bandejas obtenidas, lo cual se consideró una herramienta fundamental para evaluar el desempeño de los materiales. Se tomó como criterio que, más allá de sus propiedades térmicas, mecánicas, reológicas y de barrera, las formulaciones aptas para el uso en envases de alimentos deben poder ser procesadas por termoformado. Esto implica que deben adaptarse al molde y poder ser producidas en serie sin inconvenientes.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Propiedades térmicas

#### 4.1.1 Calorimetría diferencial de barrido sobre láminas sin termoformar

El objetivo de este ensayo fue determinar los parámetros óptimos para el proceso de termoformado y analizar la incidencia de los aditivos sobre los mismos.

Los parámetros determinados figuran en la siguiente tabla:

Nombre	Propiedades					
	$T_g$ [°C]	$\Delta H_{c.c.}$ [J/g]	$\Delta H_m$ [J/g]	$T_{c.c.}$ [°C]	$T_m$ [°C]	$X_{cr}$ (%)
(a)MC	56,9	21,3	23,7	120,8	151,4	25,5
(b)C	52,2	25,3	26,0	116,1	147,7	31,6
(c)C	44,4	27,6	28,5 Doble pico	106,7	143,0 148,6	34,6
(d)C	46,0	23,4	25,6	111,1	145,8	32,8
(e)C	40,4	25,5	28,9 Doble pico	102,7	141,3 148,2	37,1

$T_g$ : Temperatura de transición vítrea

$T_{c.c.}$ : Temperatura de cristalización

$T_m$ : Temperatura de fusión

$\Delta H_{c.c.}$ : Entalpía de cristalización

$\Delta H_m$ : Entalpía de fusión

$X_{cr}$ : Grado de cristalinidad.

**Tabla 11.** Propiedades obtenidas en DSC.

Se observa que con un 10% de plastificante 206/3NL se presentaron los valores más bajos de  $T_g$ ,  $T_m$  y  $T_{c.c.}$ . Resultados similares se habían registrado en un trabajo en el que participó el Dr. Andrea Lazzeri, donde el 206/3NL provocó una disminución de  $T_g$ ,  $T_m$  y  $T_{c.c.}$  en el PLA 2003D [60]. Al comparar las mezclas que contienen OLA2 con las de BST, se apreció la misma tendencia: las temperaturas características se desplazaron hacia valores más bajos, siendo el efecto menos significativo para las muestras con BST. Esto se puede justificar al considerar que

tanto el 206/3NL como el OLA2 tienen un efecto plastificante sobre el material base, aumentando la movilidad de las cadenas de PLA [60,96].

El doble pico visto en la fusión de las muestras (b)C y (e)C posiblemente se deba a la fusión del OLA2. La confirmación de esta hipótesis está limitada al envío del análisis de DSC para el OLA2 puro por parte de la institución Italiana, lo cual continúa en proceso al momento de presentación de la versión escrita de esta tesis.

Con respecto a la cristalinidad, se ve un aumento en las formulaciones con mayor contenido de plastificantes, lo cual se puede relacionar con las disminuciones más significativas en la temperatura de cristalización para estos materiales [60,97]. Adicionalmente, el OLA2, de estructura similar al PLA, puede actuar como punto de nucleación para los cristales de PLA, favoreciendo la cristalización durante el enfriamiento [57]. Con respecto al agregado de BST al PLA, existe evidencia de disminuciones en las entalpías de cristalización. Esto se ha atribuido a que el entrelazamiento entre las cadenas del aditivo y el PLA redujo la movilidad de las cadenas del segundo, dificultando su acomodamiento dentro de la red cristalina [98,99].

Con la disminución en la temperatura de fusión y su distanciamiento de la temperatura de degradación (ver resultados de TGA en inciso 4.1.2) es esperable una ventana de procesamiento más amplia (en términos de temperatura), que facilite la producción de piezas a partir de estos materiales [43].

A partir de estos resultados se seleccionó una temperatura de 155°C para el proceso de termoformado, la cual es una temperatura levemente por encima de la de fusión para todos los materiales, lo cual es lo recomendado en la literatura para procesos de termoformado [100].

#### 4.1.2 Análisis termogravimétrico sobre láminas termoformadas (laboratorio de CoMP)

El TGA se realizó con el fin de evaluar la estabilidad y amplitud térmica de procesamiento (en conjunto con los resultados del DSC) de las formulaciones, luego de obtenerse el producto final por termoformado.

En el Anexo 7.1 se incluyen los termogramas. En la Tabla 12 se resumieron los valores medidos, junto con la relación entre las temperaturas de fusión (DSC) y de inicio de degradación ( $T_o/T_m$ ).

Nombre	Propiedades			
	$T_o$ [°C]	$T_d$ [°C]	$T_m$ [°C]	$T_o/T_m$ [K/K]
(a)MCT	290	363,0	151,4	1,33
(b)CT	230	357,6	147,7	1,20
(c)CT	235	366,8	143,0 148,6	1,20
(d)CT	255	361,7	145,8	1,26
(e)CT	230	365,8	141,3 148,2	1,19

$T_o$ : Temperatura de inicio de degradación

$T_d$ : Temperatura de degradación

$T_m$ : Temperatura de fusión

**Tabla 12.** Propiedades obtenidas en TGA y DSC.

Se obtuvieron las temperaturas de pico de degradación más altas en las formulaciones que contienen OLA2, mientras que las más bajas se evidenciaron en las (b)CT y (d)CT, con BST 700. Con respecto a las temperaturas de inicio de degradación, se ve una clara disminución de las mismas al compararlas con el material virgen. Este comportamiento ya se ha registrado en un estudio del grupo de investigación de la Universidad de Pisa acerca del efecto del OLA2 y el 206/3NL sobre dos variedades de PLLA [101]. En dicho estudio, se encontraron reducciones en la estabilidad térmica por la acción de ambos plastificantes, siendo más evidente en las mezclas que contenían OLA2. Con respecto al BST 700, existe evidencia de una influencia baja o nula sobre la estabilidad térmica del ácido poliláctico [98], aunque la muestra (d)CT fue la de mejor desempeño entre las calandradas.

Un cociente  $T_o/T_m$  superior da indicio de que la temperatura de fusión está más alejada de la de inicio de degradación, de modo que existe un margen mayor para el procesamiento del material. Se observa que este valor es mayor en las formulaciones (a)MCT y (d)CT, fundamentalmente debido al retraso de  $T_o$ .



#### 4.2 Índice de fluidez sobre láminas sin termoformar (laboratorio de CoMP)

En este trabajo, la medición del MFI se realizó sobre las láminas sin termoformar como evaluación complementaria de la procesabilidad del material. Se buscó establecer una correlación entre estos valores y la condición final de los envases termoformados, de modo de encontrar un valor adecuado u óptimo para el procesamiento entre las alternativas estudiadas.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 13.

Nombre	Propiedad
-	MFI [180°C, 2,16Kg, g/10min]
(a)MC	3,2
(b)C	18,0
(c)C	19,8
(d)C	14,0
(e)C	26,8

**Tabla 13.** MFI medido en laboratorio de CoMP.

El menor valor de MFI observado para la muestra (a)MC respecto a la informada en la ficha técnica para el PLA puro (Tabla 3) se debe a la diferencia en la temperatura de ensayo (210°C en Tabla 3, 180°C en Tabla 13).

Se observa un aumento significativo del MFI para todos los materiales plastificados con respecto a la del PLA puro (a)C. El agregado de plastificante 206/3NL efectivamente reduce la viscosidad en fundido respecto al PLA puro, aun en presencia del BST 700.

Para ambas concentraciones de 206/3NL, se presentaron valores inferiores de MFI en las formulaciones donde el BST 700 estaba presente. Debido a que las condiciones del ensayo fueron las mismas en todos los casos, se puede concluir que el Biostrength 700 cumple con la función de aumentar la resistencia en fundido de los materiales, compensando en parte la caída del MFI generada por el 206/3NL. La misma tendencia ya se ha registrado en mezclas PLA-BST 700, donde se observó que el MFI disminuía al incorporar este aditivo de procesamiento [99].

### 4.3 Permeabilidad del vapor de agua sobre láminas termoformadas (laboratorio de CoMP)

A través de estos ensayos se buscó evaluar la capacidad de los materiales para limitar el paso de vapor de agua de una zona a otra una vez termoformados, lo cual es particularmente importante en envases cuya función sea la conservación de alimentos en buen estado.

Las WVTR, permeancias y permeabilidades halladas para cada mezcla se presentan en la Tabla 14.

Nombre	e [mm]	WVTR [g/m <sup>2</sup> día]	p [g/m <sup>2</sup> .día.Pa]	P [g.mm/m <sup>2</sup> día.Pa]
(a)MCT	0,50	10,340	4,89E-03	2,44E-03
(b)CT	0,35	11,447	5,41E-03	1,89E-03
(c)CT	0,35	15,037	7,11E-03	2,49E-03
(d)CT	0,35	7,890	3,73E-03	1,31E-03
(e)CT	0,35	16,457	7,78E-03	2,72E-03

e: espesor

WVTR: velocidad de transmisión

p: permeancia

P: permeabilidad.

**Tabla 14.** WVTR, permeancias y permeabilidades de formulaciones.

El valor de permeabilidad obtenido para el PLA concuerda con datos de bibliografía que, si bien son muy variados, se encuentran entre  $1,6 \cdot 10^{-3}$  y  $5,7 \cdot 10^{-3}$  g.mm/m<sup>2</sup>día.Pa [25,43].

Para comparar los materiales se deben observar las permeabilidades, teniendo en cuenta que valores menores representan un mejor desempeño para la aplicación planteada. En relación al PLA 2003D, las permeabilidades aumentan en los casos (c)CT y (e)CT y disminuyen en (b)CT y (d)CT. Esto da un indicio de que el agregado de Biostrength 700 dificulta el paso de vapor de agua a través de la lámina, mientras que el OLA2 parece favorecerlo.

Se debe destacar que la muestra (e)CT presentaba distorsiones que pudieron haber afectado la medición, debido a deformaciones generadas durante el termoformado.

Los efectos de las nanofibras y la cristalinidad de las láminas pudieron verse apantallados por la influencia de los aditivos. Es esperable que el agregado de NFC disminuya la permeabilidad, al aumentar la tortuosidad del camino que deben atravesar las moléculas de agua, dificultando su paso a través del film [102]. El efecto del grado de cristalinidad sobre las propiedades de barrera no se encuentra bien definido para el PLA, aunque se ha determinado que son prácticamente independientes del mismo [25].

En la Tabla 15 se presentan las permeabilidades al vapor de agua obtenidas y de algunos polímeros tradicionales, extraídas de bibliografía.

Material	P [ $10^{-4}$ g.mm/m <sup>2</sup> día.Pa]
Formulación (a)MCT	24,46
Formulación (b)CT	18,96
Formulación (c)CT	24,90
Formulación (d)CT	13,07
Formulación (e)CT	27,25
PET	9,5 a 20
PP	3,6 a 13
PS	5,8 a 15,6
LDPE	33,6
HDPE	9,6

**Tabla 15.** Permeabilidades obtenidas y de polímeros típicos [25,43,103,104].

Los valores obtenidos son del mismo orden que los reportados en bibliografía para otros polímeros evaluados en temperaturas similares. Dentro de los materiales obtenidos, la formulación (d)CT, que contiene BST y una mayor cantidad de 206/3NL, es en principio la más adecuada para mantener un producto comestible en buen estado.

#### 4.4 Propiedades mecánicas

##### 4.4.1 Ensayos sobre láminas calandradas (Universidad de Pisa)

El objetivo de estos ensayos fue evaluar si las propiedades mecánicas de las formulaciones cumplían con los requisitos técnicos indicados en el proyecto DIBBIOPACK para envases rígidos. Los requisitos se presentan en la Tabla 16.

Propiedades		
E [GPa]	$\sigma_t$ [MPa]	$\epsilon_r$ (%)
2	30-40	2-100

**Tabla 16.** Propiedades mecánicas requeridas para envases rígidos.

También se buscó estudiar la incidencia de cada constituyente de las mezclas sobre las propiedades mecánicas.

En la Tabla 17 se muestra la resistencia a la tracción nominal, rigidez y deformación a la rotura determinadas en las láminas calandradas.

Nombre	Propiedades		
-	E [GPa]	$\sigma_t$ [MPa]	$\epsilon_r$ (%)
(b)C	3,86	64,68	2,82
(c)C	2,84	45,60	2,68
(d)C	2,8	44,31	2,83
(e)C	2,51	38,06	2,73

**Tabla 17.** Propiedades mecánicas de ensayos de Universidad de Pisa.

Al observar los valores obtenidos, se pueden extraer las siguientes conclusiones parciales:

- 1) Rigidez o módulo elástico (E): disminuye con el aumento del contenido de plastificante 206/3NL. Asimismo, existe una reducción considerable al reemplazar el BST 700 por OLA2.
- 2) Resistencia a la tracción ( $\sigma_t$ ): disminuye al incrementar el contenido de 206/3NL y al utilizar OLA2 en lugar de BST 700.

- 3) Deformación a la rotura ( $\epsilon_r$ ) se puede apreciar una leve tendencia al aumento de la misma con el agregado de 206/3NL. Se lograron también valores superiores de  $\epsilon_r$  en las probetas con BST 700 al compararlas con aquellas que contienen OLA2.

Dentro de las distintas teorías de la plastificación, en general se concuerda en que los plastificantes, de bajo peso molecular, forman enlaces con las moléculas del polímero, aumentando el volumen libre. Dicho fenómeno provoca que se reduzca la interacción entre las macromoléculas del polímero y estas últimas ganen movilidad, lo cual resulta en un material más fácilmente deformable [105,106]. Teniendo en cuenta esto, se observa un efecto plastificante del 206/3NL y el OLA2 sobre el PLA, que resulta cada vez mayor al aumentar su contenido. En particular, las reducciones de  $E$  y  $\sigma_t$  en las formulaciones con OLA2 se pueden deber también a la elevada compatibilidad con el PLA, como se observó con la disminución de la  $T_g$  y el aumento del MFI.

La adición de BST 700 parece ser más beneficiosa para las propiedades mecánicas que el OLA2, ya que las formulaciones (b)C y (d)C presentaron mayores  $\sigma_t$ ,  $E$  y  $\epsilon_r$  al compararlas con las (c)C y (e)C, respectivamente. El mecanismo por el cual el BST 700 aumenta la resistencia en fundido del ácido poliláctico es físico: está asociado al entremezclado del acrílico de alto peso molecular con las cadenas de PLA, lo cual limita la movilidad de estas últimas [22]. Es posible, entonces, que dicho comportamiento se vea reflejado en un aumento en la rigidez y la resistencia a la tracción.

El efecto de las nanofibras no pudo analizarse en este ensayo, ya que no se llevaron a cabo estos ensayos en tiras de PLA 2003D.

#### 4.4.2 Ensayos sobre láminas calandradas y termoformadas (laboratorio de CoMP)

Mediante estos ensayos se buscó evaluar cambios en las propiedades de las formulaciones luego del termoformado para analizar el cumplimiento de las propiedades de diseño sobre el producto final.

Las curvas  $\sigma$  vs  $\epsilon$  se anexaron en la sección 7.2. Los resultados de las propiedades mecánicas sobre las placas termoformadas se reportan en forma resumida en la Tabla 18.

Nombre	Propiedades		
	E [GPa]	$\sigma_t$ [MPa]	$\epsilon_r$ (%)
-			
(a)MCT	1,28 ± 0,09	45,7 ± 4,6	6,9 ± 0,9
(b)CT	1,59 ± 0,17	49,9 ± 5,9	5,4 ± 0,4
(c)CT	1,43 ± 0,20	45,9 ± 4,3	4,0 ± 1,0
(d)CT	1,43 ± 0,16	42,3 ± 2,8	4,6 ± 1,2
(e)CT	1,20 ± 0,15	41,1 ± 1,9	4,7 ± 0,7

**Tabla 18.** Propiedades mecánicas de ensayos de tracción en laboratorio de CoMP.

Las resistencias a la tracción resultaron similares a las halladas en el laboratorio de Pisa, mientras que se observa una diferencia en los módulos elásticos y deformaciones a la rotura.

Al analizar los valores obtenidos en esta etapa, se pueden destacar los siguientes puntos:

- 1) Rigidez o módulo elástico (E): disminuye con el aumento del contenido de plastificante 206/3NL. Esta tendencia se puede notar al comparar las formulaciones (b)CT con (d)CT y (c)CT con (e)CT. Por otro lado, también existe una reducción al reemplazar el BST 700 por OLA2.
- 2) Resistencia a la tracción ( $\sigma_t$ ): disminuye al incrementar el contenido de 206/3NL y al utilizar OLA2 en lugar de Biostrength 700.
- 3) Deformación a la rotura ( $\epsilon_r$ ): No se observa una tendencia definida. Las desviaciones son muy elevadas en algunos casos para determinar un comportamiento.

La influencia de los aditivos es coherente con lo observado en los ensayos que se hicieron previamente sobre las láminas: las combinaciones PLA-206/3NL-BST700 parecen tener un mejor desempeño mecánico que las PLA-206/3NL-OLA2.

En relación al PLA puro, en general se observó un aumento de E y  $\sigma_t$  (para 5% de 206/3NL en este caso) y una disminución en  $\epsilon_r$ . Es posible que el agregado

de nanofibras haya influido en este comportamiento, oponiéndose al efecto del plastificante y generando un aumento en  $E$  y  $\sigma_t$ , al tiempo que la capacidad de deformación previa a la rotura se redujo. Se han observado reducciones de la capacidad de deformación por el agregado de nanocelulosa al PLA en otros trabajos [107], acompañado de un incremento de  $E$  y  $\sigma_t$ .

Cabe destacar que luego del termoformado, los valores de módulo elástico resultaron levemente por debajo de los requisitos de diseño informados en la Tabla 16.

#### 4.5 Caracterización visual de piezas termoformadas

A continuación se presenta una serie de imágenes tomadas sobre las piezas termoformadas, con el fin de evaluar el desempeño de los distintos materiales frente al termoformado.

La Figura 31 muestra el producto termoformado a partir de las láminas (a)MC.



**Figura 31.** Bandeja termoformada de PLA 2003D, formulación (a).

Se observa que la bandeja de PLA 2003D se obtuvo en muy buenas condiciones, lográndose un nivel de adaptación al molde prácticamente perfecto. El material es, al menos en las condiciones utilizadas, capaz de ser termoformado. Aun así, se debe destacar que un proceso industrial de termoformado requiere un paso previo de preparación de láminas también a escala industrial, para que el volumen de producción resulte en un negocio rentable. Como se explicó

previamente, no se pudieron obtener láminas de PLA puro por calandrado que cumplan con los requisitos de diseño para envases. Por ello, la bandeja obtenida por termoformado de la Figura 31 proviene de láminas preparadas por moldeo de compresión. El moldeo por compresión es una técnica no rentable para la aplicación propuesta por su bajo volumen de producción, por lo tanto, si bien la calidad del termoformado es aceptable, la combinación *Moldeo por Compresión* → *Termoformado* no lo es.

La Figura 32 muestra el producto termoformado a partir de las láminas (b)C.



**Figura 32.** Bandeja termoformada de formulación (b): 95PLA 5 206/3NL-4BST-3NFC.

En este caso el material no se adaptó al molde en la parte inferior, que es la zona sometida a mayor deformación, debido a que la película plástica entra en contacto en primer lugar con la tapa superior del molde. También se observaron pliegues en los laterales, mientras que la parte superior se acopló relativamente bien al molde, aunque se produjo una pequeña rotura de la pieza en esa sección. Cualitativamente se puede estimar que la mezcla debería tener más plastificante para poder ser deformada con mayor facilidad por acción del vacío.

En la Figura 33 se presentan imágenes tomadas sobre el producto termoformado a partir de las láminas (c)C.





**Figura 33.** Bandeja termoformada de formulación (c): 95PLA 5 206/3NL-4OLA2-3NFC.

A partir de la formulación (c) no se logró producir una pieza aceptable. Se destacan una mayor cantidad de pliegues en toda la superficie y menor adaptación tanto en la zona inferior como en la superior. Por los defectos observados en este caso, parece haberse alcanzado una viscosidad muy baja que generó distorsiones durante el procesamiento, posiblemente asociado a un exceso de efecto plastificante.

La Figura 33 muestra el producto termoformado a partir de láminas (d)C.



**Figura 34.** Bandeja termoformada de formulación (d): 90PLA 10 206/3NL-4BST-3NFC.

Como se observa en la Figura 34, la formulación (d) resultó en un envase en muy buenas condiciones. Si bien existen pliegues laterales, el resto de la pieza se adaptó correctamente al molde. La diferencia entre el caso anterior y este es el uso de Biostrength 700 en lugar de OLA2, por lo cual se puede concluir que el Biostrength cumple la función de mejorar la resistencia en fundido, compensando la

reducción esperable con una mayor cantidad de plastificante 206/3NL. Esto es consistente con la influencia de los aditivos en los índices de fluidez del inciso 4.2.

Finalmente, en la Figura 35 se puede apreciar el envase termoformado a partir de las láminas (e)C.



**Figura 35.** Bandeja termoformada de formulación (e): 90PLA 10 206/3NL-4OLA2-3NFC.

De forma similar a lo visto en el caso (c), la formulación (e) presentó inconvenientes para ser termoformada. La deformación excesiva de toda la zona afectada por el calor da indicio de una viscosidad demasiado baja en las condiciones empleadas.

Como conclusión parcial se puede establecer estimativamente que valores de MFI menores a 14 [g/10min, 180°C, 2,16kg] son requeridos para una buena calidad de termoformado. Sin embargo, es necesaria una caracterización reológica más detallada para poder establecer una correlación con la procesabilidad por termoformado. Por otro lado, resulta evidente que el producto termoformado a partir de PLA puro presenta una mejor calidad; esto se atribuye no sólo al bajo MFI de este material, sino también al mayor espesor de lámina, que fue de 0,5 mm frente a los 0,35 mm de las formulaciones calandradas. Por último, se destaca nuevamente que si bien el PLA puro presentó una buena calidad de producto termoformado, la combinación *Moldeo por Compresión* → *Termoformado* no es rentable para procesos industriales de alto volumen de producción, como es requisito en la aplicación propuesta.

#### 4.6 Selección de formulación

La selección del mejor material para envases de alimentos entre los estudiados se hizo en base al método de los factores ponderados. Con este criterio, se tienen en cuenta varias propiedades a la vez (a las cuales se les otorga una importancia relativa), y permite comparar materiales en base a un valor numérico, conocido como *Índice de performance* (IP) del material [108].

En primer lugar, las propiedades ordenadas de mejor a peor valor para todo el conjunto se normalizaron, expresándolas en forma adimensional. Cada propiedad se escaló de modo que el mejor valor se estableció en 100. Es decir, si se encontró que el material (a) tiene una propiedad superior al resto, se le asignó el valor 100 y las demás se escalaron en relación a dicha referencia.

Para propiedades mejores para mayores valores (ej.: resistencia a la tracción, termoformabilidad), se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$(4) \quad \beta = SF \cdot Propiedad$$

$\beta$ : Valor escalado de propiedad  
 SF: Factor de escala

$$(5) \quad SF = 100 / Mejor\ valor$$

Mejor valor: el mejor valor de una propiedad entre los materiales evaluados.

En el caso de propiedades que se consideraron mejores para menores valores (ej.: permeabilidad al vapor de agua, costo), se utilizó el siguiente par de ecuaciones:

$$(6) \quad SF = 100 * Mejor\ valor$$

$$(7) \quad \beta = SF / Propiedad$$

Esto se repitió para cada propiedad y material. Una vez obtenidos todos los  $\beta_i$ , se asignó un factor de peso ( $W_i$ ) a cada propiedad mediante un método lógico de decisión. Se compararon todas las características estudiadas entre sí: cuando una

se evaluó más importante que la otra, se otorgó 1 a esa propiedad; en caso contrario, le correspondió 0. La suma de estas comparaciones da una idea de la importancia relativa de cada una.

Se incluyeron dos tablas que se pueden consultar en el Anexo 7.3 donde se presentan las propiedades escaladas por un lado y el proceso de comparación de propiedades junto con los factores de peso calculados por el otro. Para las propiedades mecánicas se tomaron los valores determinados para las láminas calandradas y termoformadas (CT).

Se define el índice de performance (IP) de cada material del siguiente modo:

$$(8) \quad IP = \sum_{i=1}^n W_i * \beta_i$$

IP: Índice de performance

W<sub>i</sub>: factor de peso para cada propiedad

β<sub>i</sub>: Valor escalado para cada propiedad

n: número de propiedades

Los resultados se muestran en forma resumida en la Tabla 19.

Nombre	Composición				IP
-	PLA 2003D [%]	206/3NL [%]	BST 700 [%]	OLA2 [%]	-
(a)	100	0	0	0	91
(b)	95	5	4	0	81
(c)	95	5	0	4	71
(d)	90	10	4	0	91
(e)	90	10	0	4	72

**Tabla 19.** Índices de performance de formulaciones.

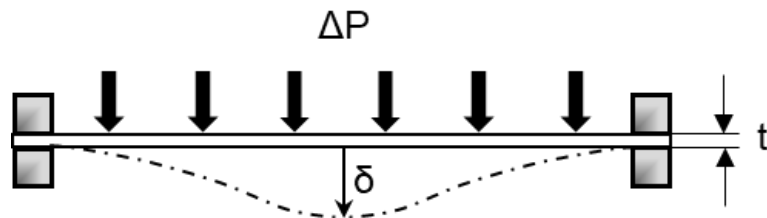
Los materiales con mejor desempeño en base a las propiedades estudiadas son el PLA 2003D puro y la formulación (d). Lo visto en las formulaciones (c) y (e) permite concluir que, como se ha ido advirtiendo a lo largo de la discusión, el OLA2 parece ser un plastificante no adecuado para el PLA, al menos para la aplicación propuesta y en combinación con el 206/3NL.

En base a todo lo analizado y teniendo en cuenta que el PLA puro presentó dificultades para su procesamiento por calandrado, se seleccionó la formulación **(d)** como la mejor para la fabricación de bandejas alimenticias por extrusión-calandrado-termoformado.

#### 4.7 Dimensionamiento de envases

Se dimensionó un envase para la contención de alimentos en base a requisitos mecánicos, con el objetivo de establecer una cantidad aproximada de material para cada envase. Se tomó como referencia un envase como los obtenidos por termoformado, fabricados en el material (d) seleccionado previamente.

Como aproximación del caso real, se consideró un disco de radio  $R$  y espesor  $t$ , sometido a una diferencia de presión  $\Delta P$  distribuida homogéneamente, generando una deflexión  $\delta$ . Se supone también que las paredes verticales del envase son lo suficientemente rígidas como para impedir la rotación de los bordes externos del fondo, de modo que éstos se asumen empotrados. El modelo simplificado se presenta en la Figura 36.



$\Delta P$ : Diferencia de presión aplicada sobre el fondo

$\delta$ : deflexión o flecha generada

$t$ : espesor de la placa.

**Figura 36.** Modelo simplificado de recipiente.

Se plantean los siguientes escenarios de falla para el envase:

- 1) *Diseño por resistencia.* El fondo del recipiente se flexiona por la carga del contenido, fallando porque las tensiones generadas en el perímetro del fondo superan una tensión admisible del material.

- 2) *Diseño por rigidez.* El fondo del recipiente se deforma, generando una flecha en el centro (medida desde la horizontal) más allá de un límite aceptable.

Las ecuaciones utilizadas no consideran el comportamiento no lineal de los polímeros, u otros fenómenos tales como la ocurrencia de creep. Por ello, los cálculos realizados tienen un alcance limitado, siendo utilizados en este trabajo sólo con fines comparativos/orientativos.

Para el diseño por resistencia, se usó la ecuación (9) [109].

$$(9) \quad \sigma_{m\acute{a}x} = \sigma_{adm} = C_1 \cdot (1 + \nu) \frac{\Delta P \cdot R^2}{t^2}$$

$\sigma_{m\acute{a}x}$ : tensión máxima desarrollada

$\sigma_{adm}$ : tensión admisible del material

$C_1$ : constante dependiente de las condiciones de borde

$\nu$ : coeficiente de Poisson

$\Delta P$ : diferencia de presión sobre el fondo del envase

R: radio del fondo del envase

t: espesor.

Donde  $\sigma_{adm}$  se puede expresar como:

$$(10) \quad \sigma_{adm} = \frac{\sigma_t}{FS}$$

$\sigma_t$ : resistencia a la tracción nominal

FS: factor de seguridad

El factor de seguridad se asumió igual a 3. Para el diseño por rigidez, se utilizó la ecuación (11)

$$(11) \quad \delta = C_2 \cdot (1 + \nu^2) \frac{\Delta P \cdot R^4}{E \cdot t^3}$$

$\delta$ : flecha admisible para el envase

$C_2$ : constante dependiente de las condiciones de borde

E: Módulo elástico.

La flecha o deflexión admisible se tomó como un 5% del diámetro del disco, considerando que, por ejemplo, para diámetros menores se admitirán menores flechas. Para ambos casos,  $\Delta P$  se calculó como el peso de una columna de líquido, considerándose como límite el caso de un recipiente completamente lleno de agua. Se desprecia el peso propio del disco.

$$(12) \quad \Delta P = \frac{\rho_a \cdot V \cdot g}{A}$$

$\Delta P$ : Diferencia de presión sobre el fondo del envase

$\rho_a$ : densidad del agua

$V$ : volumen del envase

$g$ : gravedad.

$A$ : área del fondo del envase.

Se tomaron las dimensiones de los envases producidos durante este trabajo y las propiedades de la formulación seleccionada. Los espesores calculados por cada criterio se muestran en la Tabla 20.

Criterio	$t_{\min}$ [mm]
Resistencia	0,23
Rigidez	<b>0,37</b>

**Tabla 20.** Espesores mínimos requeridos calculados por resistencia y por rigidez.

Luego, el espesor mínimo requerido está determinado por la rigidez del material y es igual a 0,37 mm. Se calculó a partir de esto la masa aproximada de un envase con las dimensiones definidas,  $m$ . Se estableció también (con fines comparativos)  $t_{\min}$  y  $m$  para el caso de los mismos envases fabricados en PET y PS (Tabla 21).

Material	$t_{\min}$ [mm]	$m$ [g]
Formulación (d)	0,37	13,3
PET	0,28	11,2
PS	0,28	8,3

**Tabla 21.** Espesores mínimos y masas calculadas para envases de distintos materiales [39,110].

#### 4.8 Factibilidad económica

En esta sección, se propone un estudio económico acerca de la rentabilidad de la instalación de una pequeña planta productora de bandejas basadas en PLA-nanocelulosa en Mar del Plata. La duración inicial del proyecto se toma en 10 años. El alcance planteado es, dentro de las etapas de un proyecto de inversión, el desarrollo de un estudio de prefactibilidad. El estudio de prefactibilidad permite aceptar o desestimar una iniciativa por medio de una información mínima:

- Demanda nacional y oferta actual
- Magnitud de la inversión
- Precio de venta
- Costo y rentabilidad probable

Por lo general, las etapas posteriores se llevan a cabo sólo para proyectos rentables.

##### 4.8.1 Definiciones generales del proceso

El caso estudiado contempla las etapas desde la recepción de la materia prima hasta la obtención de las piezas finales. Las funciones de la planta se inician con la compra de materias primas: resina de PLA, nanocelulosa, Glyplast 206/3NL y Biostrength 700. El proceso implica la extrusión de los materiales a través de un cabezal y su posterior calandrado, de modo similar a lo realizado en este trabajo. Luego, a partir de las láminas, se obtienen envases en una termoformadora, para finalmente ir a almacenamiento, venta y distribución. Se plantea el caso de un tren de producción continuo.

Debido a la dificultad de encontrar datos reales del consumo de envases y el nivel de saturación del mercado en Argentina, se asume que será vendida la totalidad de piezas producidas por la planta. Eliminando este factor, la producción de la planta está definida por la capacidad de los equipos y los tiempos del ciclo de termoformado.



## 4.8.2 Costos de inversión

### 4.8.2.1 Equipos

En Argentina, los bienes de capital necesarios (maquinarias y moldes) son en su gran mayoría importados, principalmente desde China, Alemania e Italia [111]. En este caso, se considera una línea de extrusión de láminas para PP/PS importada de China, fabricada por la empresa China Gwell Machinery Co., Ltd. Se solicitó la cotización de una línea con las siguientes características principales de interés:

Capacidad [Kg/h]	200-250
Velocidad de línea de diseño [m/min]	20
Espesores [mm]	0,1-0,8
Rango de temperaturas [°C]	20-180
Cantidad de rodillos	3
Ancho del producto [mm]	300
Dimensiones del tren [m]	24x3x5
Potencia máxima [KW]	90
Precio [USD]	83000

**Tabla 22.** Datos de conjunto extrusora-calandra [112].

Para la termoformadora, se tomó como referencia un equipo automático y continuo de la empresa Sibe Automation, de Estados Unidos [113]. En la Tabla 23 se presentan algunos datos de diseño y el precio aproximado del equipo.

Área máxima de formado [mm <sup>2</sup> ]	560x560
Área máxima de lámina [mm <sup>2</sup> ]	610x610
Calentadores	Sólo superiores
Enfriamiento	Ventilador por zona superior
Controlador	PLC
Potencia de bomba de vacío [HP]	0,93
Corte de paneles	Cuchilla neumática
Potencia máxima [KW]	10
Precio (+molde)	21.000

**Tabla 23.** Datos de termoformadora [113].

Para ambos equipos se consideró un gasto de instalación, que se suele estimar como el 20% del valor de compra de los mismos [114].

#### 4.8.2.2 Capital de trabajo

El capital de trabajo está integrado por factores tales como inventarios (stock de materias primas, productos terminados, etc.), repuestos, efectivo disponible para hacer frente a la compra de materias primas, el pago de salarios y servicios (caja) y otros gastos iniciales. Existen varios métodos para estimar este valor: uno de ellos consiste en tomarlo como el 10-20% de la inversión fija, es decir, del costo de los equipos y su instalación [114]. Se tomó en este caso como un 15% de la inversión fija.

#### 4.8.3 Costos de producción

##### 4.8.3.1 Costos variables

Comprende los costos que tienen alguna dependencia con la cantidad producida en la planta [114]. Se tienen en cuenta los siguientes:

##### *Materias primas y capacidad de producción*

Se tomó como referencia la formulación seleccionada (4.6) para el cálculo del costo de materias primas. El costo del PLA se consultó a Natureworks, el de la nanocelulosa a Daicel Ltd. [115] y el resto de los aditivos fueron estimados en base a valores de productos similares. Se calculó un costo de materias primas por envase usando la masa determinada en el inciso 4.7, la composición de la formulación y el valor de venta de cada materia prima. A esto se sumó un 40% asociado a la importación de todos los insumos. Se repitió esto para el PET y el PS con las correspondientes masas (sin el factor de importación); los resultados se muestran en la Tabla 24.

Material	Costo/envase [USD]
Formulación (d)	0,0414
PET	0,0185
PS	0,0108

**Tabla 24.** Costos de materias primas por envase.

Una vez estimado un costo por envase, se requirió determinar el tiempo del ciclo de termoformado. Para el mismo espesor, los tiempos de enfriamiento en el molde tienden a ser más altos en el PLA que en el PET y el PS, ya que el primero tiene una conductividad térmica menor [25]. Esto implica que el ciclo productivo sea más lento al usar la mezcla de PLA. Para el PET, se tiene que un ciclo de termoformado típico dura aproximadamente unos 15 segundos [116]; se asume lo mismo en el caso del PS. Por lo que se ha observado en la práctica y en otros procesos, el termoformado de las mezclas de PLA puede llegar a durar 25 segundos. Teniendo en cuenta las dimensiones de los envases, el tamaño de la lámina y el área de termoformado del equipo, se pueden producir unos 6 envases por ciclo.

Si la planta trabaja las 24 horas del día, 5 días y medio por semana, la producción promedio diaria es de 20.500 envases

#### *Mano de obra*

Se tomó una cantidad de operarios reducida, dado el tamaño del emprendimiento y el nivel de automatización de los equipos. Se consideran 6 operarios distribuidos en 3 turnos (2 operarios en simultáneo). Además, se requiere personal para la administración (uno), supervisión (uno por turno), distribución (uno) y ventas (uno). Se tomaron 12 empleados. Los sueldos netos se tomaron como un promedio de \$25.000, a lo que se añadieron los aguinaldos y las cargas sociales, estimadas como un 40% del precio bruto [117].

#### *Servicios*

Los servicios necesarios serán abastecidos por los proveedores locales. Según las especificaciones técnicas, los equipos principales consumen 100 kW trabajando a

máxima capacidad. Sin embargo, si se tiene en cuenta que en condiciones normales los equipos consumirán mucho menos energía, se puede tomar un valor inferior, alrededor de 25 kW. El consumo de luminarias y dispositivos se considera despreciable frente al de los equipos. Las tarifas se sacaron del cuadro tarifario de Edea (agosto de 2017).

Con respecto al agua y al gas, se tomaron valores típicos de una vivienda, puesto que sólo son necesarios para el consumo del personal de la empresa.

### *Mantenimiento*

Otra práctica que se implementó es la de considerar un costo de mantenimiento de las instalaciones, que a falta de datos específicos se puede tomar como un 6% de la inversión fija (en este caso, del costo de los equipos principales) [114].

#### 4.8.3.2 Costos fijos

Incluye los costos que se mantienen a lo largo del tiempo pero son independientes de la producción [114]. Se listan los siguientes:

### *Local*

Se requiere de un edificio con tamaño suficiente para las maquinarias, almacenamiento (materias primas, insumos y productos terminados) y oficinas del personal. Se consideran 200 m<sup>2</sup> para equipos e instrumentos (120 m<sup>2</sup> de tren laminador y 10 m<sup>2</sup> para la termoformadora, sumado a un margen de seguridad y movilidad), 200 m<sup>2</sup> para oficinas y baños y 300 m<sup>2</sup> para almacenamiento y espacio de carga y descarga. En total, se necesitarían aproximadamente 700 m<sup>2</sup>.

La compra de un edificio no se consideró como una opción viable, ya que implicaría una inversión inicial aún mayor. Se investigó en portales de internet el costo de alquiler de locales con superficies cubiertas cercanas a la definida. Se restringió la búsqueda teniendo en cuenta que los mismos deben poseer espacio de carga y descarga de camiones y encontrarse en buenas condiciones. El costo hallado fue de aproximadamente \$45.000/mes [118,119,120].

### Depreciación

La depreciación se refiere a la pérdida de valor de los bienes adquiridos al inicio de la inversión, a medida que pasa el tiempo. Se suele fijar un gasto de previsión distribuido a lo largo del proyecto de inversión, por medio del cual se tiene un respaldo que evita el agotamiento del capital [114].

Existen varios métodos para tener en cuenta la depreciación; en este trabajo se utilizó el método de la línea recta por su simplicidad y por estar legalmente permitido en Argentina. Se asumió que al final del proyecto (de 10 años de duración) el valor residual de los equipos sería la mitad del original.

#### 4.8.4 Rentabilidad

Para evaluar la rentabilidad del proyecto, se definió como criterio que se desea recuperar toda la inversión inicial en la mitad de la duración del mismo, esto es, a los 5 años. Con este valor (conocido como *tiempo de repago*), los flujos de caja anuales promediados y la inversión inicial (costo de equipos + capital de trabajo) se estimó que el objetivo es logvable con un *precio mínimo de venta* en fábrica de \$ 2,05 por unidad. Se realizó lo mismo para el caso del PET y del PS; los resultados se presentan en la Tabla 25.

Material	Valor de venta/envase [USD]	Valor de venta/envase [AR\$*]
Formulación (d)	0,117	2,06
PET	0,095	1,67
PS	0,087	1,53

\* Cotización de dólar usada: \$15,6 (2017)

**Tabla 25.** Precios mínimos de venta para lograr una rentabilidad aceptable.

Las bandejas en base a PLA-nanocelulosa deberían venderse un 30-40% más caras que aquellas producidas por los polímeros tradicionales evaluados. Por lo que se ha observado en comercios de Mar del Plata, el precio de venta unitario de envases de PET de 250 cm<sup>3</sup> se encuentra entre \$2 y \$2,5. Teniendo en cuenta

una diferencia porcentual similar entre el valor de fábrica y en comercio para el material bajo estudio, el precio de venta al público de bandejas en base a la formulación (d) sería \$2,5-3,1.

Las diferencias en los costos de las materias primas y el hecho de que no se fabriquen en Argentina se tradujeron en un costo considerablemente mayor del producto final. A partir del análisis realizado, y teniendo en cuenta las limitaciones del mismo, se puede concluir que los nanomateriales PLA-NFC tendrán dificultades para ser competitivos en Argentina. Por otro lado, se destaca que los costos de los productos se mantuvieron en valores cercanos a los de los materiales que representarían su mayor competencia. Con la fabricación de las materias primas necesarias dentro del país y estudios de mercado detallados, se estima que estos materiales podrían alcanzar en un futuro niveles de competitividad aceptables.

## 5 CONCLUSIONES

Se analizó la termoformabilidad de materiales basados en PLA y nanocelulosa con distintos aditivos, mediante la obtención de bandejas a partir de las láminas enviadas por el grupo de investigación de la Universidad de Pisa. A través de ensayos de tracción, DSC, TGA, mediciones de MFI, permeabilidad al vapor de agua e inspección de las piezas terminadas, se comparó el desempeño de cada material para su aplicación en bandejas alimenticias. Teniendo en cuenta la cantidad de variables analizadas, se tomó como criterio orientativo el método de los factores ponderados: con este método, se seleccionó la formulación (b) (PLA+NFC+206/3NL+BST700) como la óptima entre las alternativas preseleccionadas.

Si bien en el PLA se obtuvo un *índice de performance* equivalente a la formulación (b), se produjeron inconvenientes al procesarlo por extrusión-calandrado en la Universidad de Pisa. La lámina se produjo en el laboratorio de CoMP mediante moldeo por compresión. Para la fabricación de bandejas se requiere de un proceso rápido y continuo, ya que son bienes que requieren de altos volúmenes de producción y venta para generar beneficios económicos aceptables. La combinación *Moldeo por Compresión* → *Termoformado* no cumple con estos requisitos: por este motivo, se descartó la posibilidad de usar PLA puro como materia prima para envases.

Con respecto a los ensayos realizados, se pueden extraer varias conclusiones que fueron surgiendo durante el progreso del trabajo.

Los ensayos de DSC permitieron encontrar las temperaturas características de los materiales, en base a las cuales se definió la temperatura adecuada para el termoformado. Por otro lado, permitió ver que los plastificantes provocaron un aumento en el grado de cristalinidad de los materiales. El TGA y el DSC brindaron datos acerca de las variaciones en la estabilidad térmica, una de las propiedades más relevantes en mezclas basadas en PLA. Como conclusión particular se puede decir que todas las formulaciones planteadas resultaron en una amplitud térmica de

procesamiento más reducida que el material virgen. Este efecto se vio reflejado principalmente en las muestras con OLA2, siendo las (c) y (e) las que peores resultados arrojaron. Entre las láminas calandradas, la muestra (d) fue la que presentó mayor estabilidad térmica.

Las propiedades mecánicas medidas fueron comparadas con una serie de requisitos mecánicos establecidos dentro del proyecto DIBBIOPACK para envases. De acuerdo con lo hallado en los ensayos de tracción sobre probetas de las láminas termoformadas, los materiales cumplen con los requisitos de resistencia nominal a la tracción y capacidad de deformación, pero resultaron un poco inferiores en rigidez. Por otro lado, los ensayos permitieron observar ciertas tendencias de los aditivos. La deformación a la rotura se redujo en todos los casos respecto del PLA puro; este fue un resultado inesperado a priori, ya que uno de los motivos del uso de estos aditivos es aumentar  $\epsilon_r$ . Se planteó como posibilidad que las nanofibras hayan tenido incidencia en este comportamiento, puesto que ya se han observado resultados similares con la incorporación de nanocelulosa en matrices de PLA. En términos generales se concluyó que las mezclas con BST en lugar de OLA2 presentaron mejores propiedades mecánicas.

Mediante los ensayos de permeabilidad al vapor de agua, se encontró que la incorporación de BST tuvo un efecto positivo en comparación con la matriz polimérica, mientras que el OLA2 mostró una tendencia opuesta. Se esperaba una reducción con el agregado de NFC, pero su efecto pudo verse apantallado por los otros aditivos. En todos los casos, las permeabilidades encontradas estuvieron en el orden de valores de bibliografía de algunos materiales tradicionales, incluso de los que se usan en envases para alimentos, como el PET.

El índice de fluidez fue correlacionado con lo observado en las bandejas terminadas. Se observó un aumento del MFI en todas las muestras con respecto al PLA puro, aunque los incrementos fueron menos marcados en las composiciones que incluían BST 700. Las únicas formulaciones que resultaron en productos aceptables fueron las (a) y (d), mientras que las otras presentaron evidencia de reducciones excesivas en la viscosidad durante el procesamiento. Esto se relacionó



con un valor umbral de MFI a partir del cual no es posible llevar a cabo el termoformado, establecido en 14 [g/10min, 180°C, 2,16kg].

Para complementar la investigación y el trabajo experimental desarrollado, se planteó un estudio de inversión relacionado a la instalación de una planta productora de bandejas fabricadas a partir del material seleccionado en la etapa anterior. Correspondió a un análisis simplificado, cuyo objetivo era obtener noción del precio de venta mínimo de estos envases y hacer una comparación con el PET y el PS, materiales tradicionales que se suelen usar en el rubro alimenticio. Luego de plantear los costos de inversión y de producción, el precio mínimo de venta obtenido para que el proyecto resultase rentable fue un 30-40% más elevado al comprarlo con los otros materiales.

Como conclusión general del trabajo, se puede decir que los materiales compuestos en base a PLA-nanocelulosa tienen potencial para ser competitivos. Las propiedades en general fueron similares a las de los polímeros derivados del petróleo y se lograron obtener bandejas aceptables. Tanto la matriz polimérica como el refuerzo y los aditivos permitieron lograr materiales biodegradables, aprobados para el contacto con alimentos. Se debe destacar que aún enfrentan ciertas limitaciones, fundamentalmente asociadas a la procesabilidad y a los costos. Sin dudas, encuentran la mayor dificultad en la competitividad económica: actualmente el PLA no se fabrica en Argentina, y la importación de productos que ocupan un alto volumen en relación a su valor siempre conlleva una desventaja económica considerable. Los materiales derivados del petróleo, por otro lado, forman parte de una industria fuertemente instalada. Resulta fundamental, entonces, la existencia de grupos de investigación y proyectos dedicados a estas temáticas, que busquen alternativas a los materiales ya instalados en el mercado, al tiempo que incentivan el cuidado del medioambiente.

#### *Dificultades durante el trabajo*

Inicialmente, se planteó preparar nanocompuestos de PLA reforzado con nanoarcillas, utilizando un plastificante desarrollado por el Dr. Andrea Lazzeri. Se

realizaron pruebas en un mezclador discontinuo tipo brabender y extrusora de doble tornillo con combinaciones PLA-plastificante y luego se prepararon láminas por moldeo por compresión. Surgieron inconvenientes por extrudación excesiva del plastificante, lo que provocaba una marcada fragilidad en las muestras, a tal punto que no se pudieron preparar probetas para los ensayos mecánicos. Luego de unos 8 meses de continuar las pruebas, se decidió replantear el objetivo de la tesis de grado y trabajar a partir de las láminas enviadas por la institución italiana.

Durante el desarrollo de la tesis surgieron problemas personales que ocasionaron la extensión del proyecto, sumado a la baja disponibilidad horaria por cuestiones laborales.

### *Trabajos futuros*

En trabajos posteriores se propone realizar más ensayos con variaciones de composiciones, de modo que se determine con mayor precisión la influencia de cada aditivo. En particular, realizar ensayos en los que se distinga matriz de refuerzo, para estudiar la influencia de la incorporación de nanocelulosa con independencia de los demás componentes.

Se proponen estudiar más propiedades de barrera, principalmente en caso de proponer el uso de estos materiales para envases de alimentos. También se recomienda llevar a cabo ensayos de biodegradabilidad y caracterizar reológicamente los materiales.

Otra posibilidad consiste en trabajar con aditivos que se fabriquen en Argentina, de modo de reducir los costos de las materias primas.

### *Agradecimientos*

Agradezco a mis directores Leandro y Vera por ayudarme y estar siempre disponibles a pesar de los compromisos laborales y personales. También a todo el

grupo de CoMP: Andrés, Paula, Melina y todos los demás integrantes que me ayudaron con los ensayos y atendieron mis preguntas con la mejor predisposición.

Agradezco a la gente del trabajo, que me incentivaron y alentaron durante todo el proceso de la tesis.

Agradezco a mis amigos: me motivaron cuando era necesario y me ayudaron a distenderme cuando lo precisaba. En particular, a Pablo (amigo y compañero de carrera y trabajo), Jonathan, Fernando y Ezequiel.

Por último, agradezco fundamentalmente a mi familia, gracias a la cual pude estudiar y vivir en un hogar inmejorable.

## 6 REFERENCIAS

1. *Anuario Estadístico de la Industria Plástica – Actualización 2015*. CAIP (Cámara Argentina de la Industria Plástica), 2015. Disponible en <https://caip.org.ar/estadisticas/>
2. *Plastics - The facts*. PlasticsEurope (Association of Plastics Manufacturers in Europe) and EPRO (the European Association of Plastics Recycling and Recovery Organisations [Internet]; 2016.
3. *Global Plastic Production Rises, Recycling Lags* [Internet]. Gaelle Gourmelon, Worldwatch institute. Disponible en: <http://www.worldwatch.org/global-plastic-production-rises-recycling-lags-0>
4. A. Jimenez R. A. Ruseckaite. *Green Energy and Technology*, Ch. 15: Nano-Biocomposites fo Food Packaging. 2012.
5. M. Fernández Massi, N. Giosa Zuazua, D. Zorattini. *La industria plástica argentina en el Mercosur: un análisis de su inserción en la cadena de valor regional*. Universidad Nacional de Moreno, 2014.
6. A. Araújo, G. Botelho, M. Olivera, A.V. Machado. *Influence of clay organic modifier on the termal-stability of PLA based nanocomposites*.2013
7. *The Business Case for Measuring, Managing and Disclosing Plastic Use in the Consumer Goods Industry*. United Nations Environment Programme (UNEP), 2014
8. *BP Statistical Review of World Energy – 2015 Main Indicators* [Internet]. Disponible en: <https://knoema.es/smsfgud/bp-world-reserves-of-fossil-fuels>
9. M. Demicheli. *Plásticos biodegradables a partir de fuentes renovables* [Internet]. Disponible en: <https://libros-revistas-derecho.vlex.es/vid/plasticos-biodegradables-renovables-120222>
10. *Market Research Report on Future Potential of Flexible Packaging in India- Present Status, Growth Prospects, Emerging Trends, Opportunities, Demand-Supply, Market Size, Sector Outlook, Analysis & Forecasts upto 2017, Financial Comparison of Major Players*. NPCS Team.
11. Isaac Fletcher. *Environmental Concerns Equate To Growth For The Green Packaging Market* [Internet]. <https://www.foodonline.com/doc/environmental-concerns-equate-to-growth-for-the-green-packaging-market-0001>
12. Syed Ali Ashter. *Introduction to Bioplastics Engineering*. Ed. Elsevier. (Capítulo 1.1 y 1.5). 2016
13. *Biopolymer Database*. Universidad de Hannover, Instituto de Bioplásticos y Biocompuestos [Internet]. IfBB, Institute for Bioplastics and Biocomposites. <http://ifbb.wp.hs-hannover.de/en/biopolymer-database/>
14. *Bioplásticos: ¿una alternativa con futuro?* [Internet]. Artículo para K 2013 del prof. Dr. Ing. Christian Bonten, Universidad de Stuttgart. [http://www.k-online.com/cgi-bin/md\\_k/lib/all/lob/return\\_download.cgi/FA\\_06\\_Biokunststoffe\\_Kurz\\_es.pdf?ticket=g\\_u\\_e\\_s\\_t&bid=823&no\\_mime\\_type=0](http://www.k-online.com/cgi-bin/md_k/lib/all/lob/return_download.cgi/FA_06_Biokunststoffe_Kurz_es.pdf?ticket=g_u_e_s_t&bid=823&no_mime_type=0)

15. *The difference between degradable, biodegradable and compostable* [Internet]. Green Plastics. <http://green-plastics.net/posts/85/the-difference-between-degradable-biodegradable-and-compostable/>
16. Gaurav Kale, Rafael Auras, Sher Paul Singh. *Comparison of the degradability of poly(lactide) packages in composting and ambient exposure conditions*. 2006.
17. M. P. Arrieta, M. D. Samper, M. Aldas, J. Lopez. *On the Use of PLA-PHB Blends for Sustainable Food Packaging Applications*. 2017.
18. European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, nova-Institute [Internet]. 2014.
19. E. Castro-Aguirre, F. Iñiguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, R. Auras. *Poly(lactic acid) – Mass production, processing, industrial applications, and end of Life*. 2016
20. *Lactic acid market and derivatives 2016 forecasts (global, China) in new research report*. RnR Market Research, 2014.
21. Chaiyatas Charivachotilert. *Assessment of the properties of poly(lactic acid) sheets with different amounts of post-consumer recycled poly (lactic acid)*. (Tesis). Michigan State University. 2011.
22. Vargas H., Romo-Uribe A., Teran-Salgado E., Flores A. *Electrospun polylactic acid non-woven mats incorporating silver nanoparticles*. 2014.
23. E.T.H Vink, K. R. Rábago, D. A. Glassner, P.R. Gruber. *Applications of life cycle assessment to Natureworks™ polylactide (PLA) production*. Cargill Dow B.V., Cargill Dow LLC. 2002.
24. L. Xiao, B. Wang, G. Yang, M. Gauthier. *Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications*. 2010.
25. R. Auras, L. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji. *Poly (lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and application*. 2010.
26. A. J. Rincon Lasprilla, G. A. Rueda Martinez, B. Hoss Lunelli, J. E. J. Figueroa, A. L. Jardini, R.M. Filho. *Synthesis and characterization of Poly (Lactic Acid) for use in Biomedical Field*. 2011.
27. M. Jamshidian, E. A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, S. Desobry. *Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies*. Institute of Food Technologist ®; 2010.
28. N. Najaf, M.C. Heuzey, P.J. Carreau, P. M. Wood-Adams. *Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders*. CREPEC. 2011.
29. Jeffrey Gotro. *From corn to polylactic acid part 2: making the PLA polymer* [Internet]. Polymer innovation blog . <https://polymerinnovationblog.com/from-corn-to-polylactic-acid-part-2-making-the-pla-polymer/>. 2012.
30. N. Najafi, M.C. Heuzey, P.J. Carreau. *Polylactide (PLA)-clay nanocomposites prepared by melt compounding in the presence of a chain extender*. CREPEC. 2012.
31. N. Burgos, D. Tolaguera, S. Fiori, A. Jiménez. *Synthesis and Characterization of Lactic Acid Oligomers: Evaluation of Performance as Poly(Lactic Acid) Plasticizers*. 2013.

32. E. Nieddu, L. Mazzucco, P. Gentile, T. Benko, V. Balbo, R. Mandrile, G. Ciardelli. *Preparation and biodegradation of clay composites of PLA*. 2009.
33. Código Alimentario Argentino, Capítulo IV: utensillos, recipientes, envases, envolturas, aparatos y accesorios. Disponible en: [http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/Capitulo\\_IV.pdf](http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/Capitulo_IV.pdf)
34. Consulta a Natureworks LLC, fabricante de PLA 2003D. 2017. Contacto: <http://www.natureworkslc.com/Contact-Us>
35. Consulta a DAK Americas Argentina S.A., productor nacional de PET. 2017. Contacto: [http://www.dakamericas.com/esp/contact/contact\\_argentina.php](http://www.dakamericas.com/esp/contact/contact_argentina.php)
36. Ficha técnica de PLA 2003D del fabricante, NatureWorks LLC.
37. R.Z. Khoo, H. Ismail, W.S. Chow. *Thermal and Morphological Properties of Poly (lactic acid)/Nanocellulose Nanocomposites*. Universiti Sains Malaysia. 2016
38. PET Technical datasheet. Röchling. Disponible en <http://www.vink.fi/media/wysiwyg/Datasheets/Datasheet-SUSTADUR-PET.pdf>
39. Hoja de datos de PET. Eriks seals and plastics. Disponible en <http://solutions-in-plastics.info/nl-be/datasheets/transparante%20kunststoffen/eriks%20-%20pet%20datasheet.pdf>
40. K. Issaadi, A. Habi, Y. Grohens, I. Pillin. *Effect of the montmorillonite intercalant and anhydride maleic grafting on polylactic acid structure and properties*. 2014.
41. Jong-Whan Rhim, Seok-In Hong, Chang-Sik Ha. *Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films*. 2007.
42. Z. Honarvar, Z. Hadian, M. Mashayekh. *Nanocomposites in food packaging applications and their risk assessment for health*. 2016.
43. S. Echeverría. *Bioplásticos para aplicaciones en envases y embalaje*. Facultad de Ingeniería, UNMdP. 2014.
44. Y. Rudeekit, J. Numnoi, M. Tajan, P- Chaiwutthinan, T. Leekarkpai. *Determining Biodegradability of Polylactic Acid under Different Environments*. National Metal and Materials Technology Center, Thailand. 2008.
45. Avérous L, Pollet E. Biodegradable Polymers. In: Avérous L, Pollet E, editors. *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*. London: Springer London; 2012.
46. A.C. Vieira, J.C. Vieira, R.M. Guedes, A.T. Marques. *Experimental degradation characterization of PLA-PCL, PGA-PCL, PDO and PGA fibres*. 2009.
47. A.C. Vieira, J.C. Vieira, R.M. Guedes, A.T. Marque. *Degradation and Viscoelastic properties of PLA-PCL, PGA-PCL, PDO and PGA fibres*. INEGI, DEMEGI.
48. A. González, A. Dasari, B. Herrero, E. Plancher, J. Santarén, Antonio Esteban, Szu-Hui Lim. *Fire retardancy behavior of PLA based nanocomposites*. Elsevier; 2012.
49. M. P. Arrieta, E. Fortunati, F. Dominici, J. Lopez, J.M. Kenny. *Bionanocomposite films based on plasticized PLA-PHB/cellulose nanocrystal blends*. 2015.
50. G. Kale, R. Auras, S. P. Singh, R. Narayan. *Biodegradability of polylactide bottles in realand simulated composting conditions*. Michigan State University. 2007.

51. M. P. Arrieta, M. D. Samper, J. López, A. Jiménez. *Combined Effect of Poly(hidroxybutyrate) and Plasticizers on Polylactic acid Properties for Film Intended for Food Packing*. 2014.
52. V. Tanrattanakul, P. Bunkaew. *Effect of different plasticizers on the properties of bio-based thermoplastic elastomer containing poly(lactic acid) and natural rubber*. 2014.
53. K. Halász, L. Csóka. *Plasticized biodegradable Poly (lactic acid) Based Composites Containing Cellulose in Micro- and Nanosize*. 2012.
54. B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, W. M. Z. W. Yunus, M. Z. H. *Plasticized Poly(lactic acid) with Low Molecular Weight Poly(ethylene glycol): Mechanical, Thermal and Morphology properties*. 2013.
55. I. Pillin, N. Montrelay, Y. Grohens. *Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor?* 2006.
56. V. S. G. Silverajah, N. A. Ibrahim, N. Zainuddin, W. M. Zin Wan Yunus, H. A. Hassan. *Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Poly(lactic acid)/ Epoxidized Palm Olein Blend*. 2012.
57. A. Puma. *Messa a punto di formulazioni a base di polimeri biodegradabili per filmatura con estrusione a testa piana*. Università di Pisa, Dipartimento di Ingegneria Civile e Industriale. 2014-2015.
58. O. Martin, L. Avérous. *Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems*. Elsevier; 2001.
59. V. Blanot Goossens. *Desarrollo de formulaciones envase poli(ácido láctico) (PLA) con actividad antimicrobiana para el uso en envasado activo en aplicaciones alimentarias*. Universitat Politècnica de València.
60. S. Fehri, P. Cinelli, Maria-Beatrice Coltelli, I. Anguillesi, A. Lazzeri. *Thermal Properties of Plasticized Poly (Lactic Acid) (PLA) Containing Nucleating Agent*. International Journal of Chemical Engineering and Applications; 2016. Disponible en: <http://www.ijcea.org/vol7/548-P3006.pdf>
61. L. N. Ludueña. *Obtención de Nanocompuestos de Matriz Polimérica Biodegradable*. Facultad de Ingeniería, UNMdP.
62. D.M Marquis, É. Guillaume, C.Chivas-Joly. *Properties of Nanofilles in Polymer*. Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE);
63. N. Soykeabkaew, N. Tawichai, C. Thanomsilp, O. Suwantong. *Nanocellulose-Reinforced "Green" Composite Materials*. MEE Mae Fah Luang University; 2016.
64. H. Chen. *Biotechnology of Lignocellulose Theory and Practice*, Capítulo 2. 2014.
65. J. Morán. *Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibra sisal – Caracterización*. División Polímeros – INTEMA – UNMdP. 2008.
66. J. Müssig. *Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications*. University of Applied Sciences, Bremen, Germany. 2010.
67. Orlando J. Rojas (Editor). *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*. 2016.
68. N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, J. Bras. *Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review*. 2012.

69. HMC Azeredo. *Nanocomposites for food packaging applications*. Food Res. Int. 2009; 42, 1240-53.
70. KY Lee, J.J. Blaker, A. Bismarck. *Surface functionalisation of bacterial cellulose as the route to produce Green polylactide nanocomposites with improved properties*. Compos. Sci. Tech. 2009; 69, 2724-33.
71. P. Tingaut, T. Zimmermann, F. Lopez-Suevos. *Synthesis and characterization of bionanocomposites with tunable properties from poly(lactic acid) and acetylated microfibrillated cellulose*. Biomacromolecules 2010; 11, 454-64.
72. I. M. G. Martins, S.P. Magina, L. Oliveira, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C.P. Neto, A. Gandini. *New biocomposites based on thermoplastic starch and bacterial cellulose*. Compos. Sci. Tech. 2009; 69, 2169-8.
73. HS Barud, JL Souza, DB Santos, MS Crespi, CA Ribeiro, Y Messaddeq and SJL Ribeiro. *Bacterial cellulose/poly(3-hydroxybutyrate) composite membranes*. Carbohydr. Polym. 2011; 83, 1279-84.
74. A. P. Mathew, K. Oksman, M. Sain. *Mechanical Properties of Biodegradable Composites from Poly Lactic Acid (PLA) and Microcrystalline Cellulose (MCC)*. 2004.
75. S. Middleman. *Fundamentals of Polymer Processing*. Chapter six: Extrusion. 1977.
76. M. Beltrán, A. Marcilla. *Tecnología de Polímeros: Procesado y Propiedades*, Tema 4: Extrusión. 2012
77. *Tecnologías de Fabricación con Materiales Poliméricos y Compuestos*. Universitat Politècnica de València, Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales.
78. *Extrusion of Plastics. Extrusion molding*. Extrusion Process [Internet]. Disponible en <http://www.mechscience.com/extrusion/>.
79. Von L. Mascia. *Thermoplastics: materials engineering*, Chapter 9.2: Analysis of Extrusion Processes. 1982.
80. J.F. Agassant, P. Avenas, J.Ph. Sergent, P.J. Carreau. *Polymer Processing: Principles and Modeling*. Chapter 4: Polymer Extrusion. 1991.
81. Descripción del proceso de laminación [Internet]. <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.ar/2012/04/extrusion-de-lamina-y-pelicula-colada.html>
82. H. Hosseini, B. B. Vasilivich, A. Mehrabani-Zeinabad. *Rheological Modeling of Plug-Assist Thermoforming*. Moscow State University of Environmental Engineering, Isfahan University of Technology; 2005.
83. H. Hosseini, B. V. Berdyshev, A. Mehrabani-Zeinabad. *Modeling of Deformation Processes in Vacuum Thermoforming of a Pre-stretched Sheet*. Abadan Azad University, Moscow State University of Environmental Engineering, Isfahan University of Technology; 2006.
84. Manual Técnico Termoformado. Plastiglas de México, S.A. de C.V.
85. J. Uradnisheck. *Improved dimensional stability of thermoformed polylactic acid articles*. Annual Technical Conference-ANTEC 2009.
86. A. R. Pawloski. *Recycling PLA Through Reactive Extrusion*. Innovation Takes Root 2014 (evento en torno de Ingeo de NatureWorks). Disponible en:



- [http://www.innovationtakesroot.com/~media/ITR2014/2014/presentations/new-business/03\\_Recycling-of-PLA\\_Pawloski\\_pdf.pdf](http://www.innovationtakesroot.com/~media/ITR2014/2014/presentations/new-business/03_Recycling-of-PLA_Pawloski_pdf.pdf)
87. Guía de procesamiento para extrusión de láminas de PLA 2003D del fabricante, NatureWorks LLC. Disponible en: <http://www.natureworkslc.com/Products/2-series-for-extrusion-thermoforming>
  88. Guía de procesamiento para artículos termoformados de PLA 2003D del fabricante, NatureWorks LLC. Disponible en: <http://www.natureworkslc.com/Products/2-series-for-extrusion-thermoforming>
  89. Catálogo de productos de Condensia Química S.A., sección oligómeros de ácido láctico [Internet]. Disponible en: <http://www.condensia.com/es/productos/aditivos-para-bioplásticos/oligómeros-de-acido-lactico>
  90. Catálogo de productos de Condensia Química S.A., sección poliadipatos [Internet]. Disponible en: <http://www.condensia.com/en/products/additives-for-bioplastics/polyadipates-bioplastics>
  91. Ficha técnica de Biostrength® 700 del fabricante, Arkema.
  92. J. I. Morán, L. N. Ludueña, V. T. Phuong, P. Cinelli, A. Lazzeri, V. A. Alvarez. *Processing Routes for the Preparation of Poly(lactic acid)/Cellulose-Nanowhisker Nanocomposites for Packaging Applications*. 2015.
  93. F. Cicogna, C. De Monte, R. Spiniello, S. Fiori, F. Braca, M. Franceschi, P. Cinelli, A. Lazzeri, E. Passaglia. *PLA plasticized with low molecular weight polyesters: structural, thermal and biodegradability features*. 2017
  94. R. A. Auras, B. Harte, S. Selke, R. J. Hernandez. *Mechanical, Physical, and Barrier Properties of Poly(lactic acid) Films*. School of Packaging, MSU, East Lansing, MI. 48824-1223. 2003.
  95. A. Wexler. *Vapor Pressure Formulation for Water in Range 0 to 100°C. A Revision*. Institute for Basic Standards, National Bureau of Standards, Washington, D.C. 1976. [Internet]. Disponible en: [http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/80A/jresv80An5-6p775\\_A1b.pdf](http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/80A/jresv80An5-6p775_A1b.pdf)
  96. I. Armentano, E. Fortunati, N. Burgos, F. Dominici, F. Luzi, S. Fiori, A. Jiménez. *Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems*. 2015.
  97. M. Maiza, M. T. Benaniba, G. Quintard, V. Massardier-Nageotte. *Biobased additive plasticizing Polylactic acid (PLA)* [Internet]. 2015. Disponible en: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282015000600581](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282015000600581)
  98. K. M. Dilkushi Silva. *Environmentally Friendly Packaging Materials from Renewable Resources as Alternatives for Oil-based Polymers*. Capítulo 5.1. Brunel University. 2011.
  99. M. Hernández-Alamilla, A. Valadez-Gonzalez. *The effect of two commercial melt strength enhancer additives on the thermal, rheological and morphological properties of polylactide*. 2016.
  100. D. G. Baird, D. I. Collias, Wiley. *Polymer Processing. Principles and Design*. 1998. Pág. 286.
  101. F. Cicogna, S. Coiai, C. de Monte, R. Spiniello, S. Fiori, M. Franceschi, F. Braca, P. Cinelli, S. M. K. Fehri, A. Lazzeri, W. Oberhauser, E. Passaglia. *PLA plasticized*

- with low molecular weight polyesters: structural, thermal and biodegradability features.* 2017.
102. S. S. Nair, J. Y. Zhu, Y. Deng, A. J. Ragauskas. *High performance green barriers based on nanocellulose.* *Sustainable Chemical Processes*, 2014.
  103. *Barrier properties of polymers* (permeability, solubility and diffusivity). Base de datos de polímeros online [Internet]. Disponible en: <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Permeability.html>
  104. Tabla con propiedades de distintos polímeros [Internet]. Disponible en: <http://photos.labwrench.com/equipmentManuals/15174-5924.pdf>
  105. A. Córdoba Uribe, J. A. Medina Perilla. *Optimización de formulaciones de PVC flexible: sistema plastificante DOP-ESBO.* CIPP, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia. Enero de 2009. Disponible en: <http://www.reviberpol.iibcaudo.com.ve/pdf/MAY09/cordoba.pdf>
  106. M. Beltrán Rico, A. Marcilla Gomis. *Tecnología de polímeros: Procesado y propiedades.* Capítulo II. 2012.
  107. M. Jonoobi, A. P. Mathew, K. Oksman. *Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion.* Artículo en *Composite Science and Technology*. Octubre de 2015.
  108. M.F.Ashby. *Materials Selection in Mechanical Design.* Capítulo 9.5. Tercera edición (2005).
  109. M.F.Ashby. *Materials Selection in Mechanical Design.* Apéndice A.7. Tercera edición (2005).
  110. Hoja de datos de PS. RTP Company. Disponible en: <http://web.rtpcompany.com/info/data/0400/RTP400.htm>
  111. M. Fernández Massi, N. Giosa Zuazua, D. Zorattini. *La Industria Plástica en el MERCOSUR: Un análisis de su inserción en la cadena de valor regional.* Congreso de economía política internacional. Universidad Nacional de Moreno. 2014.
  112. Consulta de presupuesto a China Gwell Machinery Co., Ltd. 2017.
  113. Tomado de referencia en ebay. 2017. Disponible en <https://www.ebay.com/itm/SIBE-AUTOMATION-CONTINUOUS-THERMOFORMING-MACHINE-24-X24-ROLL-STOCK-SHEET-NEW/281099769431?epid=1525245499&hash=item4172da1657:g:U6EAAOxyqKV Rf8i3&autorefresh=true>
  114. A. Zagarramurdi, M. A. Parín, H. M. Lupin. *Ingeniería económica aplicada a la industria pesquera.* CITEP, INTI, Facultad de Ingeniería UNMdP y Dirección de Industrias Pesqueras. 1999.
  115. Consulta de precios a Daicel FineChem Ltd. Producto disponible en: <http://www.daicelfinechem.jp/en/business/wspdiv/celish.html>
  116. Process for thermoforming plastic materials such as pet. (patente para el proceso de termoformado). Disponible en: <https://www.google.com/patents/US4851178>
  117. *Cargas sociales: 43% de los salarios.* Artículo de mercado.com. 2016. Disponible en: <http://www.mercado.com.ar/notas/8020750>

118. Galpón con lote y vivienda, ubicado en Champagnat y Primera Junta. Consultado en: <http://www.mardelplata365.com/alquiler-galp%C3%B3n-0-ambientes-espatolero-y-lorenzo/199716>
119. Depósito con oficinas, ubicado en Gascón y Jujuy. Consultado en: <http://www.mardelplata365.com/alquiler-dep%C3%B3sito-0-ambientes-forcic-propiedades/179686>
120. Galpón con terreno libre anexo, ubicado en Canosa al 100. Consultado en: <http://www.zonaprop.com.ar/propiedades/galpon-con-terreno-libre-anexo-42773326.html>

7 ANEXO

7.1 Curvas TGA

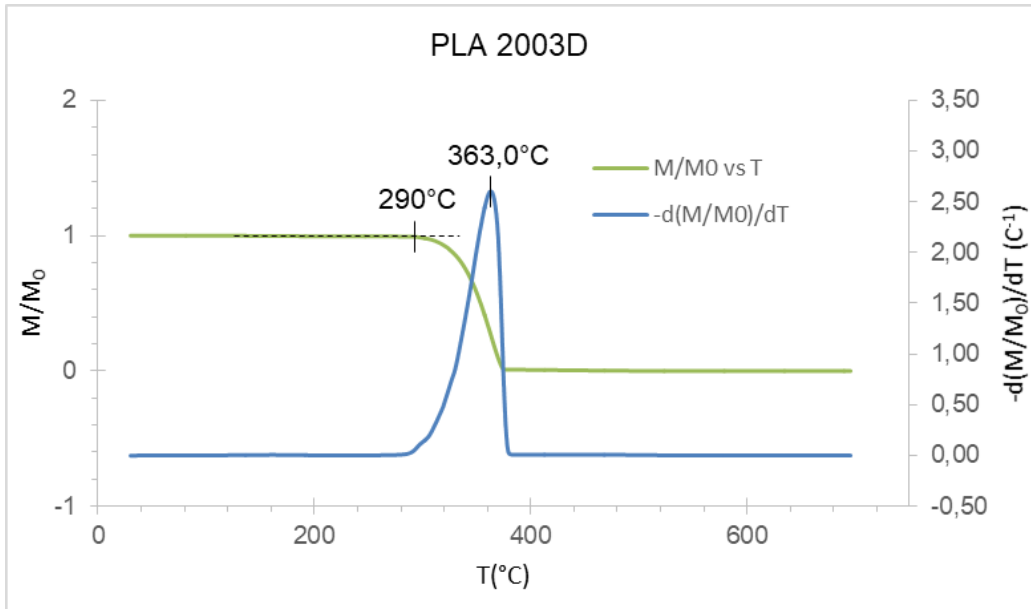


Figura 37. Termograma de formulación (a)MC.

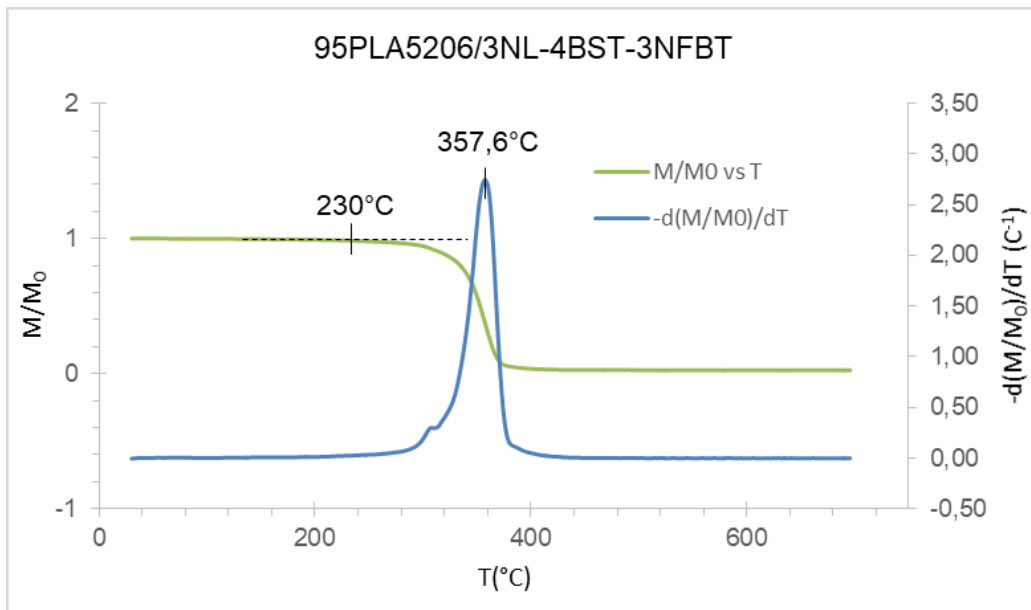


Figura 38. Termograma de formulación (b)CT.

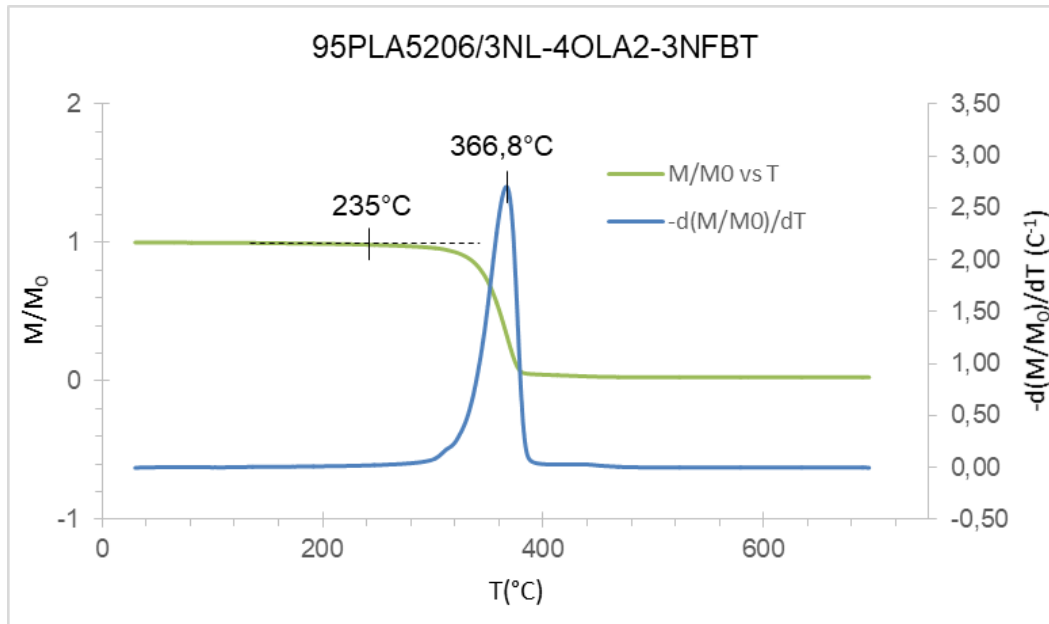


Figura 39. Termograma de formulación (c)CT.

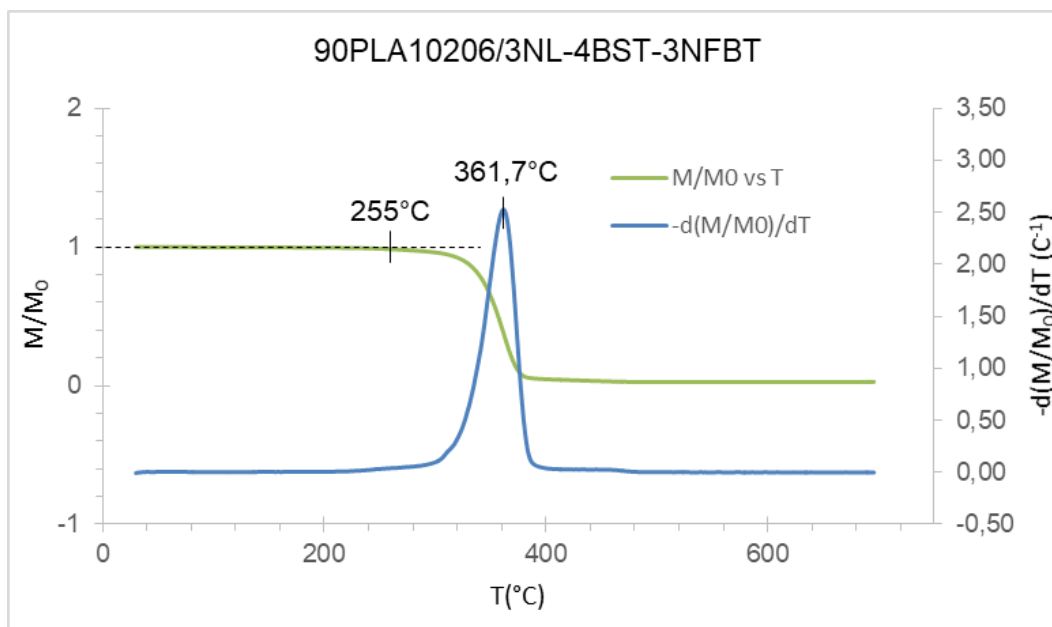
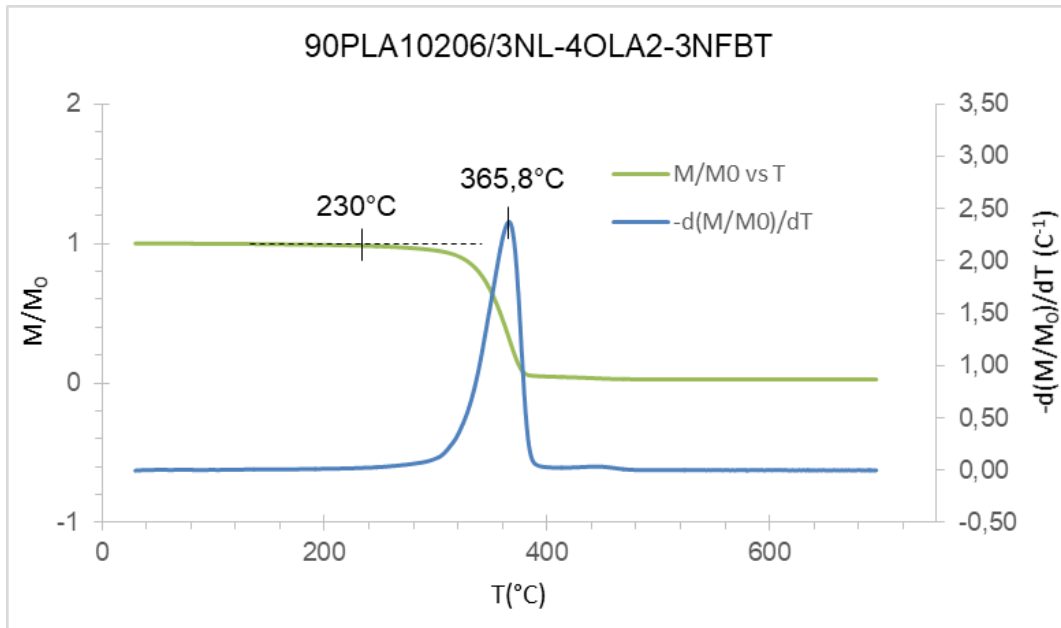
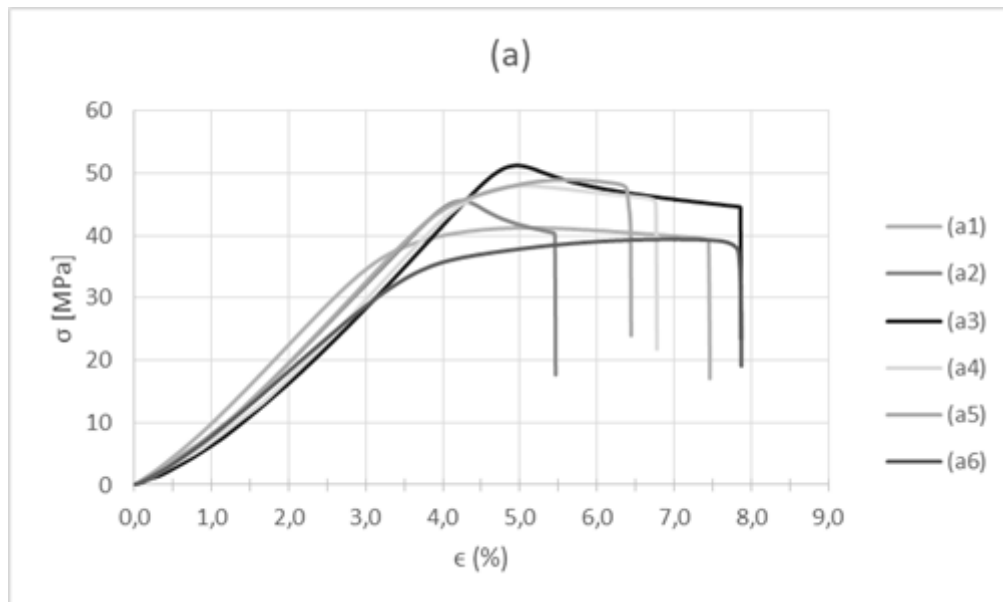


Figura 40. Termograma de formulación (d)CT.

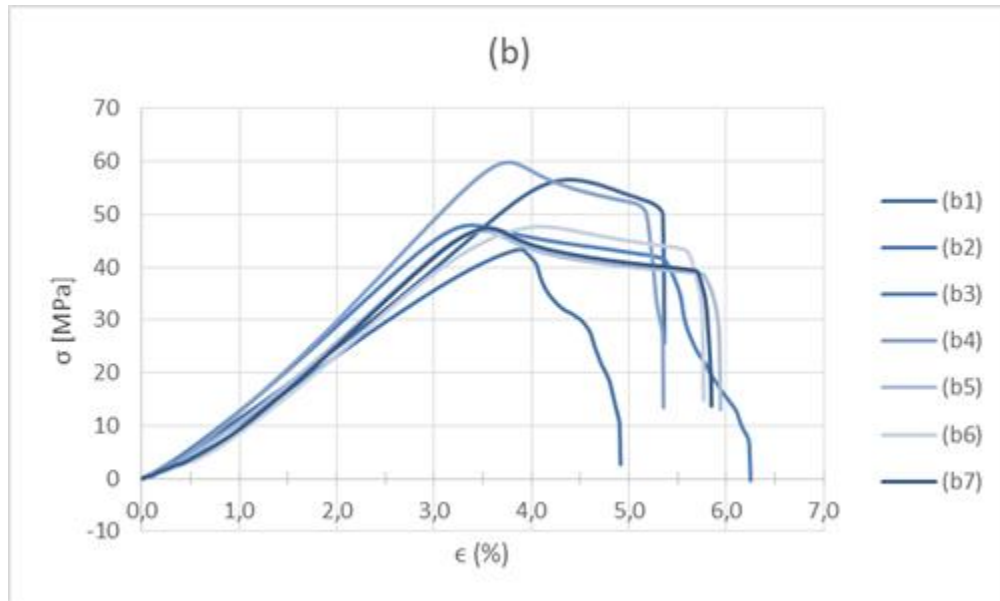


**Figura 41.** Termograma de formulación (e)CT.

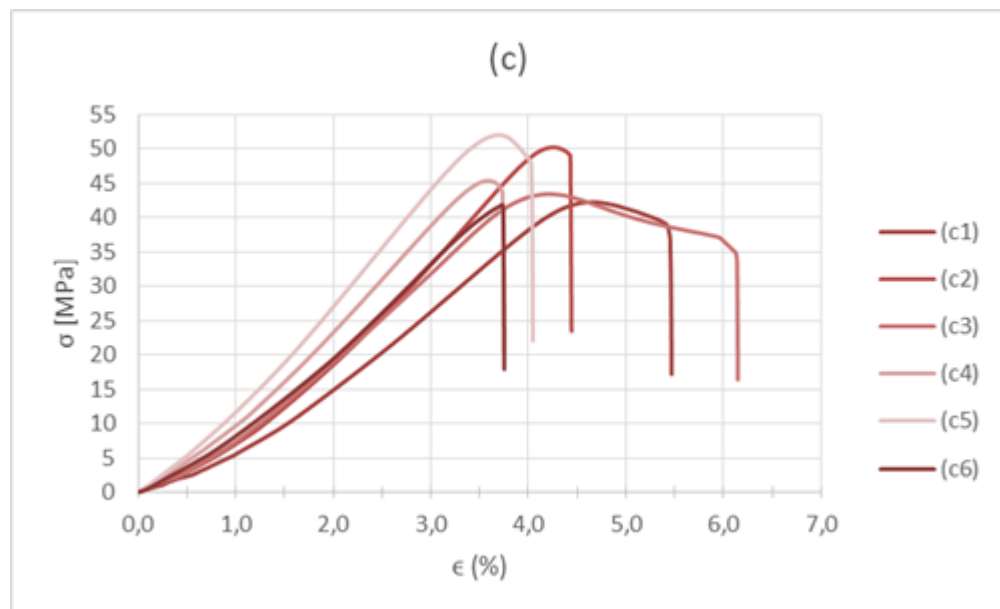
## 7.2 Curvas ensayos de tracción



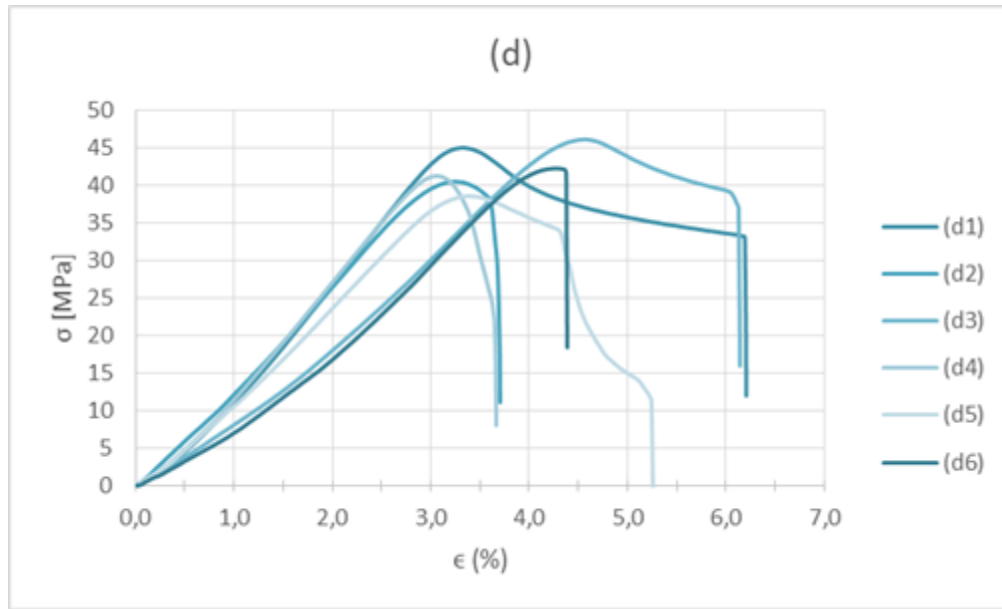
**Figura 42.** Curva tensión vs deformación, formulación (a)CT.



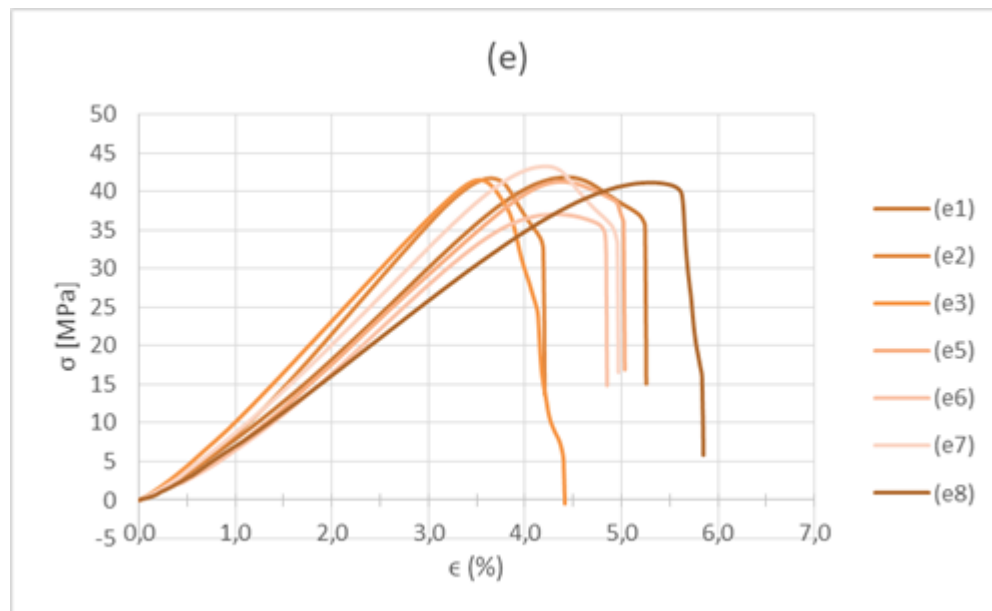
**Figura 43.** Curva tensión vs deformación, formulación (b)CT.



**Figura 44.** Curva tensión vs deformación, formulación (c)CT.



**Figura 45.** Curva tensión vs deformación, formulación (d)CT.



Nota: La probeta 4 no se consideró representativa porque rompió en la mordaza.

**Figura 46.** Curva tensión vs deformación, formulación (e)CT.

### 7.3 Factores ponderados



-	Valor	$\beta_i$	Valor	$\beta_i$	Valor	$\beta_i$	Valor	$\beta_i$	Valor	$\beta_i$	SF
Termoformabilidad <sup>(1)</sup>	10	<b>100</b>	6	<b>60</b>	4	<b>40</b>	9	<b>90</b>	5	<b>50</b>	<b>10</b>
Costo <sup>(2)</sup>	3,08	<b>97</b>	3,12	<b>96</b>	3,01	<b>100</b>	3,11	<b>97</b>	3,00	<b>100</b>	<b>300,1</b>
Estabilidad térmica <sup>(3)</sup>	1,33	<b>100</b>	1,20	<b>90</b>	1,20	<b>90</b>	1,26	<b>95</b>	1,19	<b>89</b>	<b>75,2</b>
Permeabilidad al vH <sub>2</sub> O	2,45E-03	<b>53</b>	1,90E-03	<b>69</b>	2,49E-03	<b>52</b>	1,31E-03	<b>100</b>	2,73E-03	<b>48</b>	<b>1,3E-01</b>
$\sigma_t$	45,7	<b>92</b>	49,9	<b>100</b>	45,9	<b>92</b>	42,3	<b>85</b>	41,1	<b>82</b>	<b>2,0</b>
$\epsilon_r$	6,9	<b>100</b>	5,4	<b>77</b>	4,0	<b>58</b>	4,6	<b>66</b>	4,8	<b>69</b>	<b>14,4</b>
E	1,28	<b>80</b>	1,59	<b>100</b>	1,43	<b>90</b>	1,43	<b>90</b>	1,20	<b>75</b>	<b>62,8</b>
Formulación	(a)		(b)		(c)		(d)		(e)		-

Nota 1: Al no ser cuantificable, se estableció un valor entre 1 y 10 para cada material, en base a la caracterización visual del inciso 4.5

Nota 2: Se calculó con los costos de cada material y las proporciones en peso correspondientes

Nota 3: Se representó con el valor To/Tm, como se explica en 4.1.2.

**Tabla 26.** Resumen de propiedades, propiedades escaladas y factores de escala.

Propiedad	Propiedad a comparar							Suma	W <sub>i</sub>
	Termoformabilidad	Costo	Estabilidad térmica	Permeabilidad al vH <sub>2</sub> O	$\sigma_t$	$\epsilon_r$	E		
-									
Termoformabilidad	-	1	1	1	1	1	1	6	0,25
Costo	0	-	1	1	1	1	1	5	0,21
Estabilidad térmica	0	0	-	1	1	1	1	4	0,18
Permeabilidad al vH <sub>2</sub> O	0	0	0	-	1	1	1	3	0,14
$\sigma_t$	0	0	0	0	-	0	1	1	0,04
$\epsilon_r$	0	0	0	0	1	-	1	2	0,11
E	0	0	0	0	0	0	-	0	0,07

**Tabla 27.** Comparativas entre propiedades y factores de peso.