

MELINA IVANA HANKOVITS  
MAR DEL PLATA | ARGENTINA  
2019

---

*Estudio del efecto de un  
plastificante polimérico en las  
propiedades de películas  
biodegradables con potencial  
uso en envases*

---

DIRECTORAS:  
DRA. VIVIANA PAOLA CYRAS | DRA. LILIANA BEATRIZ MANFREDI

---

  
UNIVERSIDAD NACIONAL  
DE MAR DEL PLATA  
.....

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

  
Facultad de Ingeniería  
Universidad Nacional de Mar del Plata



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/).

MELINA IVANA HANKOVITS  
MAR DEL PLATA | ARGENTINA  
2019

---

*Estudio del efecto de un  
plastificante polimérico en las  
propiedades de películas  
biodegradables con potencial  
uso en envases*

---

DIRECTORAS:  
DRA. VIVIANA PAOLA CYRAS | DRA. LILIANA BEATRIZ MANFREDI

---



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



***A mis padres***

# AGRADECIMIENTOS

Me faltarán líneas para agradecer a todas aquellas personas que durante todos estos años han estado a mi lado; familia, amigos y compañeros de estudio. Todos me han acompañado hasta la culminación de esta tesis y merecen mi total afecto y reconocimiento. Esto ha sido posible en gran parte gracias a ustedes.

En primer lugar, quisiera mostrar mi gratitud a las Directoras, la Dra. Viviana Cyras y la Dra. Liliana Manfredi no sólo por involucrarme en el apasionante mundo de los Ecomateriales sino por haberme escuchado y por haber resuelto muchas de mis incesantes dudas. Una mención especial merece el Dr. David D'Amico, al cual siempre he estimado por sus consejos, pasión y experiencia.

A todos los profesores y maestros de mis Colegios, de la Universidad y profesores particulares. Porque cada uno de ustedes me ha visto crecer como persona, y gracias a sus conocimientos y apoyo hoy presento este Proyecto orgullosa. A la Dra. Josefina Ballarre, profesora que estimo mucho y ha sido pilar fundamental en mi carrera. A Eduardo Minardi, por entrenar y alimentar mi lado artístico. Al profe Gustavo, que fue y será siempre el gran ejemplo.

A todos los profesores del Departamento de Materiales por sus buenas voluntades y seguimiento académico. A todo el personal del Laboratorio de Polímeros por estar ahí para abrirme la puerta a desde la mañana bien temprano y resolver mis inquietudes.

A mi amiga y compañera de carrera, Antonella, que me acompañó con alegría durante todo este proceso; por su perseverancia y el intercambio académico.

Quiero mostrar un agradecimiento especial a mis amigos más queridos: Laura, Paula, Mara, Ana, Armando, Víctor, Alex, Julián, Ivonne y Ladislao, quienes me acompañan desde siempre, y me brindan su apoyo en todos los aspectos de la vida. A todos mis compañeros de la Facultad, las compañeras del taller de dibujo y los chicos del curso de cine.

Gracias a mi enamorado, Agustín, que siempre pone su confianza en mí y me motiva a ser mejor persona todos los días.

Pero mi mayor agradecimiento es hacia mi familia. A mis tíos, mi prima, y mis abuelos. Gracias. A mi mamá Virginia y mi papá José, que con alegría y perseverancia no sólo me han apoyado en todas las decisiones que he tomado a lo largo de mi vida sino que me han enseñado el valor del esfuerzo. Finalmente, a mis hermanos, Magalí y Mauricio, que han estado a mi lado ayudándome durante horas intensas de estudio y me han motivado a seguir mis sueños.

A todos ellos mi cariño y eternas gracias.

# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	1
<b>INTRODUCCIÓN</b>	3
POLIHIDROXIBUTIRATO, PHB	10
ÁCIDO POLILÁCTICO, PLA	12
MEZCLAS DE PLA/PHB	15
<b>OBJETIVO DE ESTUDIO</b>	18
OBJETIVO GENERAL	18
HIPÓTESIS DE TRABAJO	18
OBJETIVOS PARTICULARES	18
<b>MÉTODOS Y TÉCNICAS</b>	20
MATERIALES DE PARTIDA	20
OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE PHB CON PLA, UTILIZANDO POLIADIPATO DE DIETILENGLICOL COMO PLASTIFICANTE	21
CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS	23
Rayos X (DRX)	23
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	24
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	26
Transmitancia UV-Visible	27
Caracterización mecánica	29
Tracción uniaxial	29
Nanoindentación instrumentada (NIIT)	30
Migración en simulante	33
Biodegradación	34
Conservación de fruta fresca	35
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	36
RAYOS X (DRX)	36
CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	38
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	40

<b>TRANSMITANCIA UV-VISIBLE</b>	43
<b>CARACTERIZACIÓN MECÁNICA</b>	47
<b>TRACCIÓN UNIAXIAL</b>	47
<b>NANOINDENTACIÓN INSTRUMENTADA (NIIT)</b>	51
<b>MIGRACIÓN EN SIMULANTE</b>	53
<b>BIODEGRADACIÓN</b>	54
<b>CONSERVACIÓN DE FRUTA FRESCA</b>	57
<b>COMPARACIÓN CON MEZCLAS PLASTIFICADAS CON TB</b>	63
<b>DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)</b>	63
<b>CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)</b>	64
<b>TRANSMITANCIA UV-VISIBLE</b>	66
<b>TRACCIÓN UNIAXIAL</b>	67
<b>MIGRACIÓN EN SIMULANTE</b>	70
<b>BIODEGRADACIÓN</b>	70
<b>CONSERVACIÓN DE FRUTA FRESCA</b>	71
<b>CONCLUSIONES GENERALES</b>	73
<b>TRABAJOS A FUTURO</b>	75
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	76

## RESUMEN

El presente trabajo de tesis se centró en el desarrollo y caracterización de materiales obtenidos a partir de dos poliésteres 100% biodegradables: polihidroxitirato (PHB) y ácido poliláctico (PLA), y un plastificante polimérico: poliadipato de dietilenglicol (A). El objetivo es diseñar un material que permita sustituir a los polímeros no biodegradables y que pueda ser utilizado para la obtención de películas con propiedades adecuadas para su potencial uso como envases.

Las mezclas evaluadas se caracterizaron mediante diversas técnicas como difracción de rayos X (DRX), calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía UV-Visible. Además, se realizaron ensayos de tracción uniaxial, nanoindentación instrumentada, de migración en simulante alimenticio, de biodegradación en compostaje y finalmente se estudiaron sus desempeños en la conservación de frutas frescas. Las películas plastificadas se obtuvieron por mezclado en estado fundido y posterior prensado. Se consideraron mezclas con tres diferentes relaciones de PLA/PHB: 60/40, 70/30 y 80/20. A su vez, a cada una de ellas se le adicionaron dos cantidades de plastificante diferentes, en porcentajes de 10 y 15% p/p.

Las mezclas presentaron dos temperaturas de transición vítrea en los ensayos de calorimetría, que corresponden a cada uno de los polímeros puros. Esto está de acuerdo con la morfología observada en las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido. Es posible inferir que existe cierta interacción entre los polímeros debido al desplazamiento de los valores de las T<sub>g</sub> respecto de las temperaturas de los polímeros puros. El agregado de plastificante resultó en un aumento del porcentaje de cristalinidad del PLA, por la mayor movilidad de las cadenas poliméricas debido a la disminución de la T<sub>g</sub>; a su vez se observó que el PHB actúa como agente nucleante del PLA. La estructura cristalina de los polímeros no se modificó ni al realizar la mezcla entre ellos, ni por el agregado del plastificante, ya que no aparecieron nuevos picos en los espectros de DRX.

El aumento del contenido de PHB en las mezclas disminuyó la transmitancia de la luz incidente a través de las películas, de acuerdo con la mayor transparencia del PLA con



respecto al PHB. Las películas obtenidas presentaron mejores propiedades de barrera a la luz ultravioleta que los materiales tradicionales destinados a envasado.

El agregado de plastificante disminuyó los valores del módulo de Young y tensión máxima de las mezclas, mientras que aumentó la elongación a la rotura, siendo las mezclas plastificadas 80/20 las que presentaron el mejor desempeño.

Fue posible obtener valores de migración en simulante alimenticio cercanos al límite permitido por la regulación para las muestras sin plastificar. Sin embargo, a pesar de que los valores de las muestras plastificadas superaron los correspondientes al límite de migración establecido en la Norma UE 10/20115, la muestra 80/20 con 15% de A fue la que mostró el menor valor. A partir del ensayo de biodegradación determinado según la Norma ISO 20200, todas las muestras resultaron compostables, alcanzando un porcentaje de desintegración mayor al 90% luego de transcurridos 35 días en compostaje.

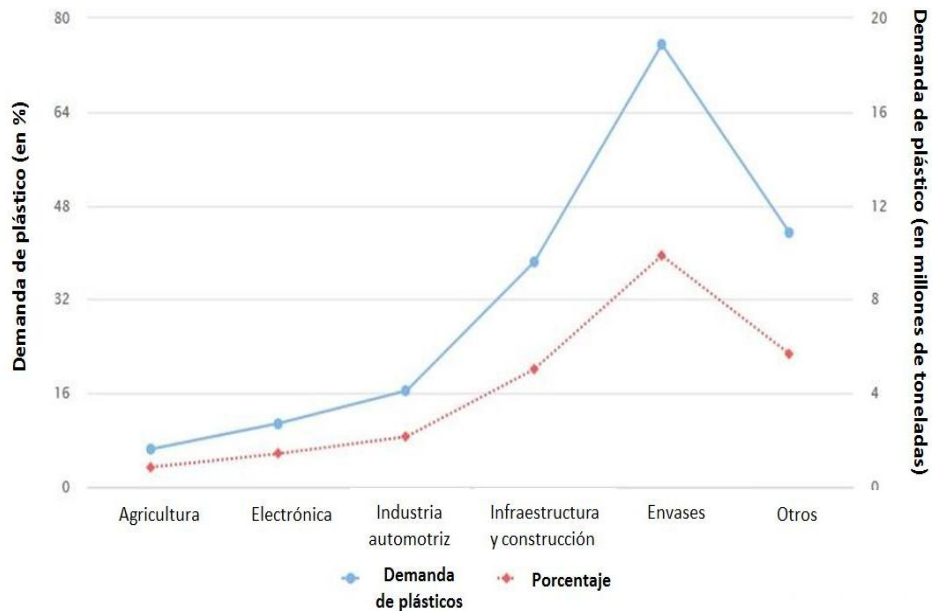
La mayoría de los envoltorios realizados con las mezclas estudiadas preservaron en mejor estado a trozos de fruta fresca, que las bolsas de polietileno (PE) de uso convencional o las frutas sin envolver.

Finalmente, las muestras 80/20 plastificadas mostraron el mejor balance de propiedades para el empleo propuesto. Dichas mezclas presentaron no sólo ductilidad sino resistencia, transparencia en el rango visible (con un color ligeramente ámbar) y baja transmisión de la luz UV. A pesar de que estas películas superaron el límite establecido de migración en simulante alimenticio, resultaron ser totalmente biodegradables en condiciones de compostaje.

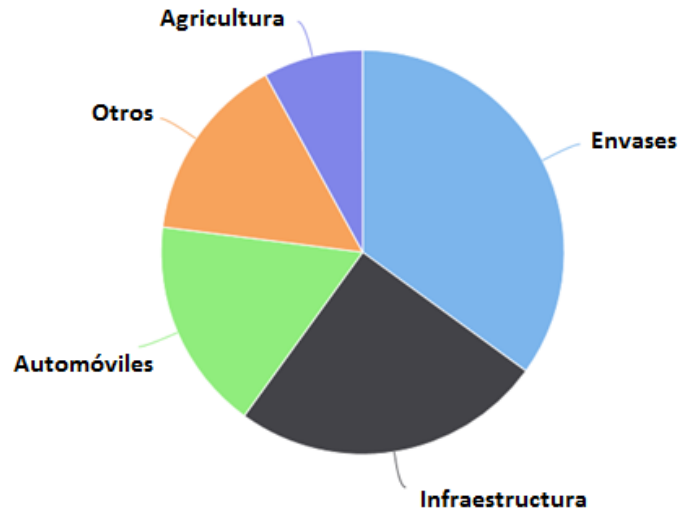
Los resultados obtenidos se compararon con los reportados para mezclas PLA/PHB plastificadas con tributirato de glicerilo (TB), de bajo peso molecular y comúnmente usado. Las mezclas 80/20 plastificadas presentaron un mejor balance de propiedades, siendo la 80/20 15A la que presentó un mejor desempeño global para su uso como envase biodegradable, considerando los resultados de los ensayos de biodegradación en compostaje, de migración en simulante alimenticio y de conservación de fruta fresca.

# INTRODUCCIÓN

Los plásticos son los materiales más empleados en la industria de los envases, mostrando el mayor crecimiento en el mercado durante los últimos años [1]. Teniendo en cuenta la demanda de polímeros, se observa una cifra alarmante, existe una utilización de casi 20 millones de toneladas de plástico solamente relacionados con el “packaging”, tal como refleja la Figura 1 [2]. Paralelamente, el consumo global más elevado es el de la industria del embalaje; ya que representa más de un tercio del consumo mundial, mientras que el resto de la industria se divide en infraestructura, automotriz y agricultura, como expone la Figura 2 [3].



**Figura 1.** Demanda de plásticos en millones de toneladas y en porcentaje durante 2014, en Europa, categorizada por segmento del mercado [2].



**Figura 2.** Utilización global de materiales plásticos convencionales en 2014, segmentado por aplicación [3].

En un futuro no muy lejano será cada vez más trascendental recurrir a materias primas alternativas. Hasta ahora, los plásticos a base de petroquímicos como el polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y poliamidas (PA) se han utilizado como materiales de embalaje debido a su disponibilidad a un costo relativamente bajo y a su buen rendimiento mecánico [4]. Pero hoy en día, su uso debería estar restringido puesto que no son totalmente reciclables y/o biodegradables, por lo que generan serios problemas ecológicos [5]. A su vez, dichos materiales, después de ser utilizados, suelen estar contaminados por productos alimenticios y sustancias biológicas, por lo que no es posible reciclarlos. Como consecuencia, varios miles de toneladas de plásticos se depositan en vertederos, permaneciendo allí por varias décadas y aumentando cada año el problema de la eliminación de residuos [6]. Estos sitios de desecho no controlados todavía son muy comunes en varios países y suelen no poseer ningún tipo de control [7].

Por otra parte, los envases poliméricos representan los desechos antropogénicos más abundantes en el medio marino, comprendiendo hasta el 70% del total. Los desechos plásticos llegan al mar a través de los ríos y cursos de agua, o por descarte directo al mar. Es difícil estimar con exactitud la cantidad de residuos plásticos presentes en los hábitats

marinos, pero se ha estimado que hasta el 10% de todos los residuos plásticos llegan hasta el mar. La mayoría de ellos son flotantes y tienden a acumularse en la superficie, donde pueden concentrarse por la circulación oceánica o llegar a la orilla, donde quedan varados. Un extenso estudio publicado en marzo de 2018 predijo que al menos 79 mil toneladas de residuos plásticos están flotando dentro de un área de 1,6 millones de km<sup>2</sup> en aguas subtropicales entre California y Hawái y es llamado el *Gran Parche de Basura del Pacífico* (Figura 3) [8]. A su vez, una vez en el océano, los plásticos interfieren con la biótica y junto con el sedimento que se acumula sobre ellos, suelen hundirse hasta depositarse sobre el lecho marino [9].

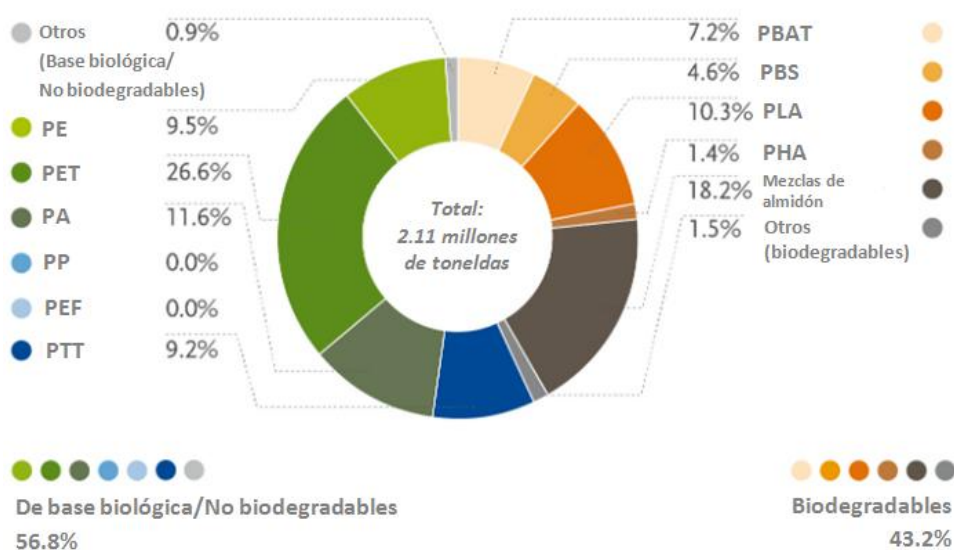


**Figura 3.** Fotografía del Gran Parche de Basura del Pacífico tomada por la fotógrafa Caroline Power [10].

La gestión adecuada de los desechos requiere una planificación, financiación, recolección y transporte cuidadosos. Al mismo tiempo, la generación de desechos aumenta con la expansión de la población y el desarrollo económico, lo que proyecta varios desafíos [11].

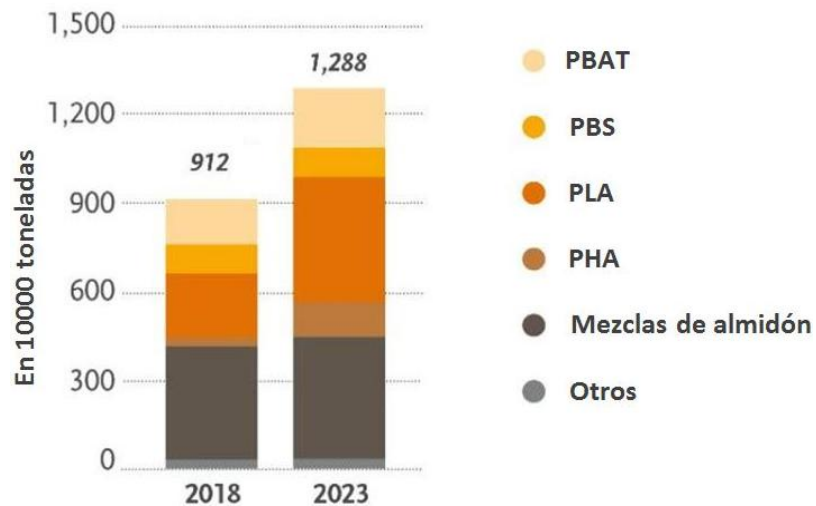
Sin embargo, desde principios de los setenta, existe una creciente conciencia sobre el impacto ambiental de los residuos plásticos y una generación constante de

innovaciones centradas en la búsqueda de alternativas más ecológicas [12]. Si bien, varias de dichas opciones consideradas no resultaron exitosas por no cumplir con las especificaciones y el rendimiento de los fabricantes, ahora el escenario ha revertido su curso. Cada vez es mayor la cantidad de empresas que deciden optar por los bioplásticos derivados de alimentos agrícolas, como melaza, jugo de caña de azúcar, extracto de cáscaras de anacardo no comestibles, celulosa vegetal o almidón de maíz [13]. Algunas de estas cifras se detallan en la Figura 4. Frente a la problemática ambiental que ha tenido lugar durante los últimos años, el uso de polímeros biodegradables derivados de recursos renovables para su uso en envases ha cobrado relevancia, principalmente en el caso de descartables. Estos permiten reducir el impacto ambiental que causan los materiales derivados del petróleo [14].



**Figura 4.** Capacidad de producción global de bioplásticos en 2018 por tipo de material [15].

Adicionalmente al avanzar los años se predice que estas alternativas ecológicas biodegradables serán la solución, de acuerdo con lo que muestran los índices globales predichos para el 2023 (Figura 5).



**Figura 5.** Cantidad de toneladas de plásticos biodegradables en 2018 versus una proyección para el año 2023 [16].

La biodegradabilidad es la capacidad de un material a ser biodegradado, es decir, a descomponerse en sustancias más sencillas por la acción enzimática de microorganismos. Cuando el proceso concluye se obtiene una transformación total de las sustancias orgánicas iniciales en moléculas simples, como agua, dióxido de carbono y metano. La biodegradación está influenciada por la naturaleza química del material y por el ambiente de biodegradación. Los ambientes del compostaje y de la digestión anaeróbica favorecen un ritmo elevado de biodegradación. La compostabilidad es la capacidad de un material orgánico de transformarse en compost mediante el proceso de compostaje. El compostaje es un proceso biológico aeróbico, controlado por el hombre, que conduce a la producción de una mezcla de materia orgánica. Este proceso aprovecha la biodegradabilidad de los materiales orgánicos iniciales para transformarlos en un producto final que toma el nombre de compost. Existen normas internacionales que establecen los requisitos que deben cumplir los materiales biodegradables para ser utilizados en envases y embalajes, donde se especifican los ensayos y criterios de evaluación para la aceptación final del mismo, como en la Norma Europea: EN 13432:2000. También se encuentra disponible la ASTM D-5488 que establece las definiciones para el etiquetado de los materiales de empaque que comunican los atributos ambientales a los consumidores y/o usuarios y



definiciones, que incluyen las consideraciones de la producción, el uso y la eliminación de los mismos. Además, existen condiciones que tiene que cumplir un polímero para ser compostable: debe descomponerse en un 90% en compostaje dentro de los 90 días (ISO 20200) y biodegradarse bajo por la acción de microorganismos hasta transformarse en CO<sub>2</sub>, agua, compuestos inorgánicos y biomasa bajo condiciones aeróbicas (Ver Figura 6). (ASTM D 883). La Figura 7 esquematiza el ciclo de vida de un polímero biodegradable.



Figura 6. Resultados mínimos exigidos por los estándares europeos [17].

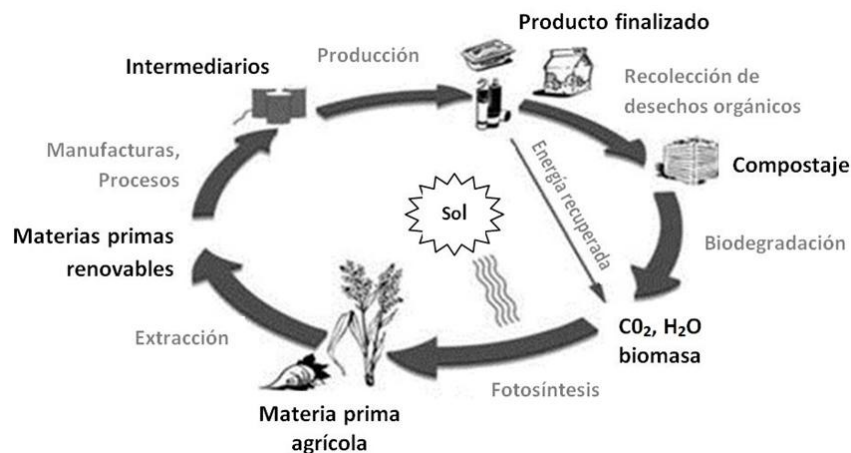
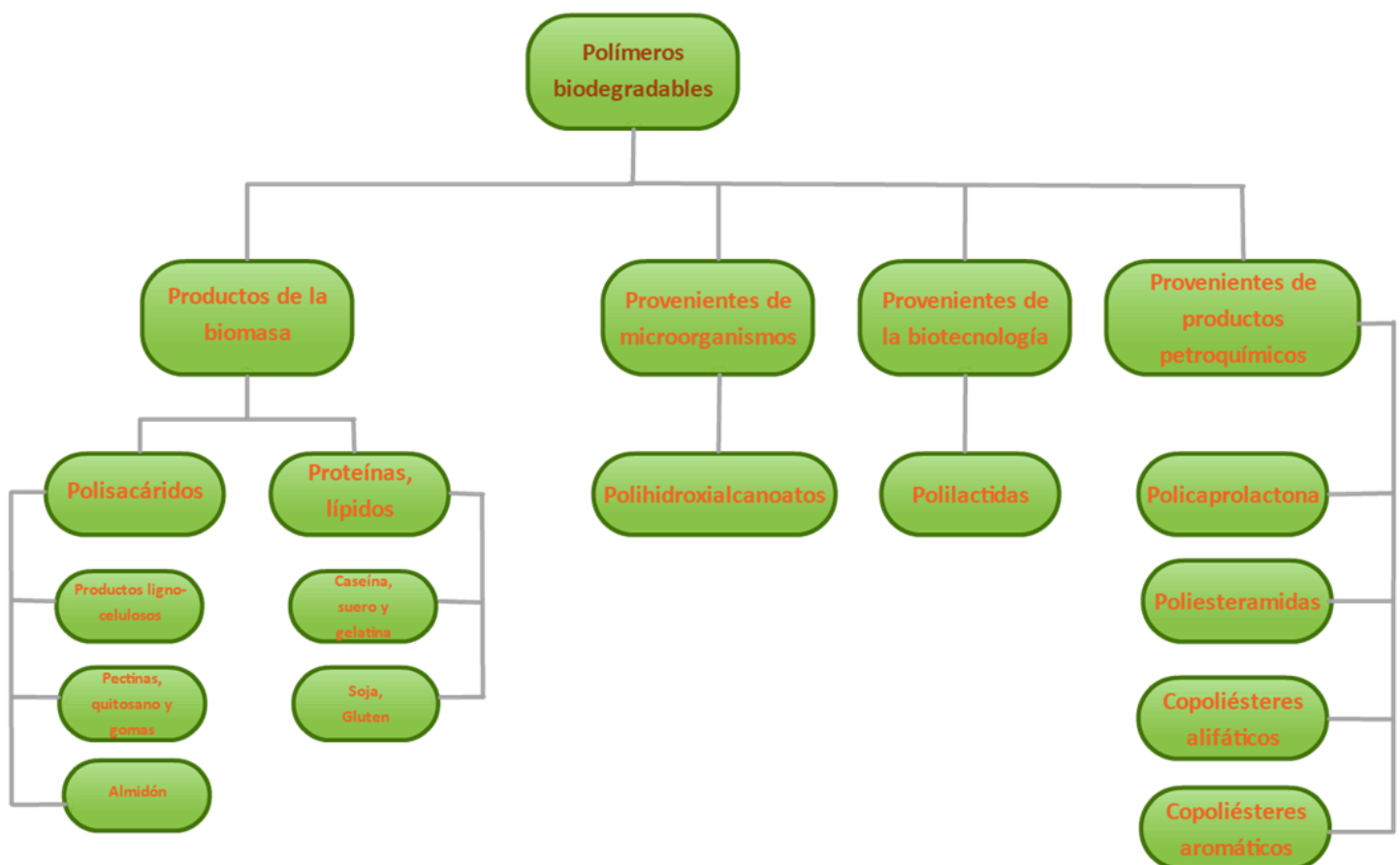


Figura 7. Ciclo de vida de polímeros biodegradables [18].

Por otra parte, los biopolímeros se pueden clasificar en cuatro grupos en función de su origen:

- (1) Polímeros naturales provenientes de la biomasa, como el almidón, la celulosa, etc.;
- (2) Polímeros de fermentación microbiana, tales como polihidroxibutirato (PHB);
- (3) Polímeros sintéticos de monómeros naturales, como el ácido poliláctico (PLA);
- (4) Polímeros cuyos monómeros derivan de recursos fósiles como PE, PP, etc. [19]

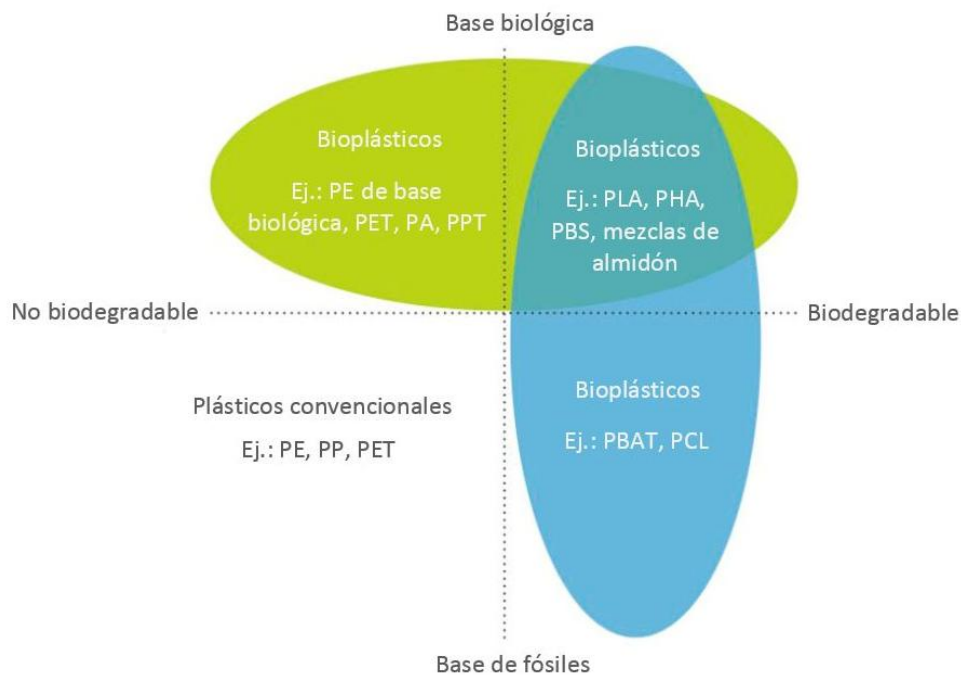
A continuación, dicha clasificación puede verse expresada en el mapa conceptual de la Figura 8.



**Figura 8.** Clasificación en grupos en cuenta a su origen [18].



No obstante, la propiedad de la biodegradabilidad no depende del recurso del cual proviene el material. Esta característica está relacionada con la estructura química del polímero. Es decir, un material puede ser de base biológica pero no ser biodegradable o puede estar basado en recursos fósiles, pero sí presentar biodegradabilidad. Esto se representa más claramente en el esquema de la Figura 9.



**Figura 9.** Grupos principales de materiales plásticos [15].

Por lo expuesto, dentro de los polímeros biodegradables, el polihidroxibutirato (PHB) y el ácido poliláctico (PLA) surgen como una alternativa para reemplazar a los materiales termoplásticos convencionales.

## **POLIHIDROXIBUTIRATO, PHB**

El polihidroxibutirato (PHB) es un poliéster natural que puede ser obtenido por vía microbiológica y que es almacenado intracelularmente bajo condiciones controladas de crecimiento de colonias. Cuando en el ambiente que circunda al microorganismo se

reduce algún nutriente tal como nitrógeno, fosfato o azufre, algunas células aprovechan el carbono en exceso para sintetizar PHB [20], [21]. Las bacterias que suelen producirlo son las Alcaligenes, Pseudomonas, Delftia, Azobacter, Cupriavidus o Bacillus [22].

El PHB es un polímero semicristalino y termoplástico que puede ser procesado usando equipos convencionales. Posee excelentes propiedades de barrera, transparencia y baja absorción de agua. También por su carácter hidrofóbico y alta cristalinidad [23], [24] es muy atractivo para su uso en películas [25]. A su vez, el PHB posee una buena barrera a la luz UV y luz visible, propiedad que lo hace muy interesante para ser usado como envase. También posee una elongación a la rotura entre el 3 y el 10% [26]. Puesto que pertenece a la familia de los PHA (polihidroxicanoatos), posee baja permeación de vapor de agua que lo vuelve interesante para ser aplicado como material para envases [27]. Así mismo, presenta una buena sellabilidad por calor favorecida por su baja temperatura de fusión y baja viscosidad en estado fundido, sin requerir de adhesivos adicionales [28]. Posee una estereorregularidad en configuración isotáctica, y en consecuencia presenta un alto porcentaje de cristalinidad. Posee una temperatura de fusión dentro de un rango de 173 a 180°C y una temperatura de transición vítrea cercana a 5°C. Las películas de PHB pueden ser degradadas por bacterias, hongos o algas ya que segregan enzimas que rompen los enlaces poliéster del polímero reduciendo así, el peso molecular promedio.

Sin embargo, posee ciertas desventajas como: fragilidad debido a la alta cristalinidad; temperatura de descomposición relativamente baja (cercana a la de fusión) que reduce la ventana de procesabilidad; y baja deformabilidad, que en conjunto dificultan su procesamiento [29]. A su vez, el PHB puro presenta una baja viscosidad en estado fundido [30]. Con el fin de contrarrestar estas limitaciones para su procesamiento se hace necesario el agregado de aditivos, como los plastificantes, y/o el empleo de mezclas poliméricas para modificar la cristalinidad. Actualmente, estas nuevas alternativas se están estudiando para minimizar los costos de producción [31].

El PHB se utiliza en tejidos, como materiales de osteosíntesis en la estimulación del crecimiento óseo, en tratamiento dental, maxilofacial y en fracturas óseas. También son

ampliamente utilizados como apósitos para heridas, suturas quirúrgicas y conductos nerviosos artificiales. Finalmente, otras aplicaciones son las del uso cotidiano, como puede ser botellas de shampoo, máquinas de afeitar, forros de pañales, vasos, cubiertos, productos médicos como suturas o clavos quirúrgicos y parches de tejidos [32].

## **ÁCIDO POLILÁCTICO, PLA**

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero biodegradable derivado del ácido láctico, [30]. La obtención del ácido láctico ha sido ampliamente estudiada y desarrollada. El primer paso en el proceso es la extracción del almidón de la biomasa [33]. Industrialmente se utilizan como sustratos, sacarosa proveniente de azúcar de caña y remolacha azucarera, lactosa proveniente de lactosuero, y dextrosa procedente de almidón hidrolizado. La sacarosa refinada y glucosa son los más utilizados. Para la extracción del almidón de productos no refinados se realiza un molido húmedo. El almidón obtenido se convierte en azúcar por hidrólisis enzimática o ácida. Bacterias fermentan entonces el licor azucarado. La fermentación dura entre 2 a 4 días y se termina cuando todo el azúcar es consumido, con el fin de facilitar la purificación. Al final de la fermentación el medio es ajustado a pH 10 y calentado para solubilizar el lactato de calcio y coagular proteínas presentes. Posteriormente el medio se filtra para remover sustancias insolubles, así como biomasa. Después de concentrar por evaporación, el ácido libre se obtiene por adición de ácido sulfúrico seguido de filtración para remover el sulfato de calcio formado. La conversión alcanza en general valores por encima del 95% en sustrato de carbohidratos. La fermentación puede realizarse tanto en procesos batch como continuos. El ácido láctico debe separarse del cultivo fermentable y purificarse antes de la polimerización en la mayoría de los casos. Los procesos de purificación más comunes involucran neutralización con bases seguido por filtración, concentración y acidificación [24], [30].

Se han desarrollado dos vías fundamentales para convertir el ácido láctico en polímeros de alto peso molecular: el proceso indirecto vía lactido, cuyo producto se denomina poliláctido, y el proceso directo de polimerización por policondensación,

produciendo ácido poliláctico, tal como se representa en la Figura 10, [34]. Ambos productos son agrupados bajo la denominación PLA. El primer camino es un proceso continuo utilizando polimerización por apertura de anillo del láctido. La condensación del ácido láctico acuoso produce un prepolímero (oligomero) de bajo peso molecular. El prepolímero se depolimeriza incrementando la temperatura de policondensación, reduciendo la presión y utilizando un catalizador organometálico, resultando en una mezcla de estéreo isómeros de láctido. La mezcla de láctidos es purificada por destilación al vacío, puesto que su composición determina las propiedades del producto final. En el paso final, el polímero de alto peso molecular se produce por polimerización catalítica por apertura del anillo del diláctido. Los monómeros remanentes se remueven por vacío y se reciclan. En la otra vía, el ácido láctico es policondensado directamente en polímeros de alto peso molecular, manipulando el equilibrio entre: ácido láctico, agua y ácido poliláctico en un solvente orgánico [33].

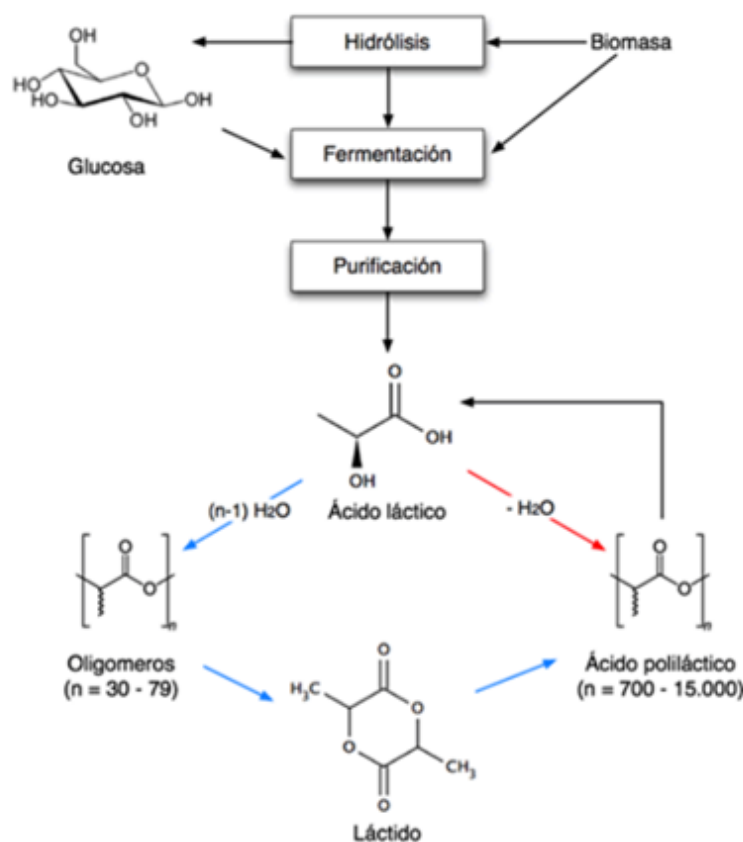


Figura 10. Esquema de la obtención del ácido poliláctico. [33]

El PLA posee una  $T_m$  que puede variar entre 130 a 180°C y una  $T_g$  en un rango de 50 a 80°C. Estas características generan productos finales de baja resistencia al calor, frágiles y con pobres propiedades de barrera. Sin embargo, el PLA tiene mayor resistencia mecánica que el PHB, es más económico y fácil de procesar y se caracteriza por su transparencia y su resistencia al agua [24].

Finalmente, las propiedades térmicas, mecánicas, ópticas, el comportamiento del fundido, las propiedades de barrera y biológicas varían en función de los distintos isómeros de PLA. La secuencia y la cantidad de los mismos en la cadena principal dan lugar a una amplia gama de pesos moleculares. Estos se identifican como polímeros poli (L-lactida o LL-lactida), poli (D-lactida o DD-lactida), poli (LD-lactida o meso-lactida). Los polímeros D- y L- son ópticamente activos mientras que los meso no. Un PLA de alta cristalinidad se puede obtener con un bajo contenido de D (<2%), uno semicristalino con 2 a 20% de contenido de D y uno amorfo con un alto contenido de D (> 20%) [34]. Por lo tanto, el PLA puede ser tan duro como el acrílico o tan blando como el polietileno, rígido como el poliestireno o flexible como un elastómero.

El PLA puede ser sometido a esterilización con rayos gama y es estable cuando se expone a los rayos ultravioleta. Al PLA se le atribuyen también propiedades de interés como la suavidad, resistencia al rayado y al desgaste.

Por lo tanto, este material tiene un rango de aplicación considerable. Puede utilizarse desde en forma de vasos desechables, empaques de alimentos, platos, cubiertos, pañales, prendas de vestir, tapicería, artículos de higiene femenina hasta como telas resistentes a la radiación UV para el uso exterior [35].

Por lo expuesto, podría utilizarse para formular mezclas con el PHB y así obtener un material biodegradable con propiedades mejoradas, ya que el PLA tiene mayor resistencia mecánica, es más económico y fácil de procesar que el PHB, pero no tiene tan buenas propiedades barrera [30], [36] que serían compensadas por el agregado de PHB en la mezcla.

## MEZCLAS DE PLA/PHB

Teniendo en cuenta que las desventajas de uno contrarrestan a la del otro y que ambos presentan un origen renovable y capacidad de biodegradación en condiciones de compostaje, las mezclas de PLA con PHB resultan opciones prometedoras para su aplicación en envases. Con respecto a los residuos, una de las principales ventajas de las mezclas es que pueden completar la degradación biológica en diferentes medios, mediante el compostaje, mediante fermentación aeróbica, o en los basurales [30].

El PLA es más económico y fácil de procesar que el PHB pero es un polímero frágil. Y si bien, el PHB posee baja permeación al vapor de agua también presenta una alta temperatura de fusión, una elevada cristalinidad, procesabilidad limitada por su baja estabilidad térmica y una baja viscosidad del fundido.

En general, los plastificantes son sustancias de bajo peso molecular que se usan para mejorar la flexibilidad y la procesabilidad de los polímeros, disminuyendo la temperatura de transición vítrea [37], [38]. Sin embargo, otras propiedades pueden resultar afectadas como la tensión a la deformación, dureza, resistencia a la fractura, grado de cristalinidad, propiedades ópticas y resistencia a la degradación biológica, entre otras propiedades físicas. Los criterios que se tienen en cuenta al elegir los plastificantes son: alta compatibilidad y mejora de la procesabilidad de la matriz polimérica en un amplio rango de temperaturas, estabilidad térmica, resistencia a la lixiviación y migración y bajo costo [38]. Actualmente, se está estudiando el empleo de plastificantes de tipo poliméricos, como alternativa o en conjunto con los plastificantes tradicionales, de bajo peso molecular. Los plastificantes poliméricos presentan la ventaja de poseer baja volatilidad y, por ende, reducir la tasa de migración de este aditivo, en comparación con los tradicionales. A su vez, pueden ser usados junto con plastificantes tradicionales para reducir la migración de este último [39]. Este tipo de plastificantes de mayor peso molecular, además, pueden incrementar la estabilidad térmica de la mezcla debido a su elevada temperatura de degradación intrínseca [40]. Por otro lado, los plastificantes poliméricos pueden ser más costosos y presentan menor efecto de plastificación que la mayor parte de los plastificantes tradicionales [11].

Para finalizar, la Tabla 1 comparativa de polímeros tradicionales y biopolímeros PLA y PHB, será de utilidad durante el desarrollo del proyecto.

**Tabla 1.** Densidad, propiedades mecánicas, térmicas, de barrera y precios en euros por kilo de biopolímeros y distintos polímeros tradicionales.

POLÍMERO	PROPIEDADES MECÁNICAS				PROPIEDADES TÉRMICAS		PROPIEDADES DE BARRERA	COSTO
	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	E (GPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Tm (°C)	Tg (°C)	OTR.e (cm <sup>3</sup> mm · m <sup>-2</sup> · día <sup>-1</sup> )	Precio al 2018 (€/kg)
PET	1370-1390 [41]	2,8-4,1 [42]	48-72 [42]	30-300 [42]	265 [42]	63 [42]	3 [30]	0,85-1,05 [41]
HDPE	930-970 [41]	0,41-1,03 [43]	18-33 [43]	12-700 [43]	137 [42]	-90 [42]	--	1,20-1,50 [41]
LDPE	910-940 [41]	0,06-0,17 [43]	15-79 [43]	150-600 [43]	115 [42]	-110 [42]	160 [30]	1,25-1,45 [41]
PP	900-920 [41]	1,1-1,6 [44]	31-42 [44]	100-600 [44]	170 [44]	-10 [44]	--	1,00-1,20 [41]
PLA	1250 [41]	1,2-3,5 [30]	39-42 [30]	1,5-8 [30]	155 [24]	60 [30]	30-44,5 [30]	2 [41]
PHB	1200-1250 [41]	1,6-2,6 [30]	35-50 [30]	2-4 [30]	176 [24]	0 [30]	11,5-15,5 [30]	5 [41]

En base a estos antecedentes, en este plan de trabajo se propone el desarrollo de un material totalmente biodegradable, basado en una mezcla plastificada de PLA/PHB, que podría reemplazar a los polímeros convencionales. Se propone estudiar la relación entre la morfología y las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de los materiales obtenidos utilizando un plastificante polimérico, en función a la creciente legislación sobre la migración de aditivos y por ende, la contaminación del producto que contiene. Los resultados obtenidos se compararán con los reportados previamente para las mezclas

PLA/PHB conteniendo un plastificante de bajo peso molecular utilizado comúnmente, el tributirato de glicerilo. Se analizará el efecto del tipo de plastificante adicionado en las propiedades del material final, poniendo énfasis en la migración y biodegradabilidad.



# OBJETIVO DE ESTUDIO

## OBJETIVO GENERAL

- El objetivo general del presente plan de trabajo es el desarrollo y caracterización de materiales totalmente biodegradables obtenidos a partir de dos poliésteres y un plastificante polimérico, con propiedades mejoradas para su aplicación en envases. De esta manera se obtendría un material que podría sustituir a los polímeros convencionales.

## OBJETIVOS PARTICULARES

- Obtener mezclas a partir de polihidroxibutirato, ácido poliláctico y el plastificante poliadipato de dietilenglicol, por mezclado en fundido y posterior prensado.
- Estudiar las propiedades físico-químicas, morfológicas, térmicas y el comportamiento mecánico de las mezclas obtenidas.
- Estudiar la migración en simulante alimenticio y la biodegradación de las mezclas.
- Determinar la influencia del uso de un plastificante polimérico y uno de bajo peso molecular en las propiedades finales de las mezclas.
- Analizar cuáles son los materiales más apropiados en base al adecuado balance entre propiedades para su potencial uso como envase de alimentos.

## HIPÓTESIS DE TRABAJO

- Es posible obtener mezclas de PHB/PLA/plastificante polimérico con propiedades mejoradas, aunque manteniendo las propiedades deseadas de cada componente de la mezcla.
- Las propiedades de las mezclas dependen del tipo de plastificante agregado y de la composición de la mezcla.

- El agregado de un plastificante polimérico permitiría obtener un material con propiedades mejoradas respecto a las de los materiales de partida.
- Es posible disminuir la migración con el agregado de un plastificante polimérico, manteniendo la biodegradación total del material.

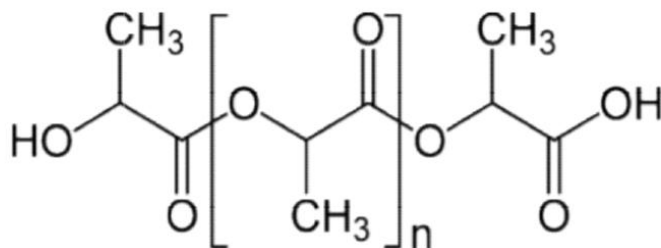
# MÉTODOS Y TÉCNICAS

## MATERIALES DE PARTIDA

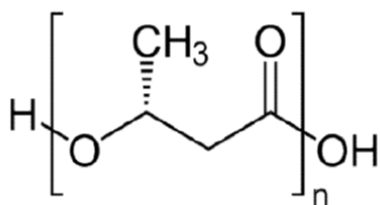
Se utilizaron dos polímeros biodegradables, el poli(3-hidroxiбутirato) (PHB), el ácido poliláctico (PLA) y un plastificante polimérico: poliadipato de dietilenglicol (A).

El PHB fue provisto en forma de gránulos por PHB Industrial S. A., situada en Brasil. El PLA, en forma de pellets, fue suministrado por la Empresa NatureWorks de Estados Unidos. El isómero utilizado fue el 96:4 L:D semicristalino. El plastificante utilizado fue el poliadipato de dietilenglicol ( $M_n \sim 2500$  g/mol), de Aldrich.

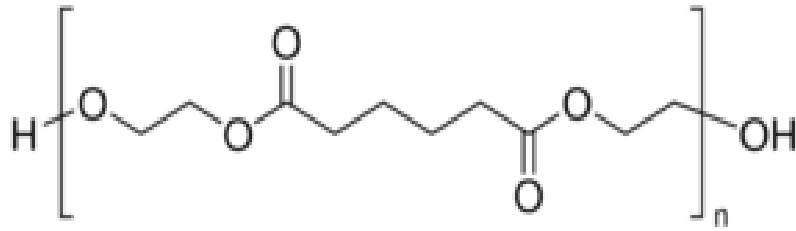
Las estructuras químicas de los polímeros y el plastificante se muestran en las Figuras 11, 12 y 13.



**Figura 11.** Estructura química del PLA.



**Figura 12.** Estructura química del PHB.



**Figura 13.** Estructura química del poliadipato de dietilenglicol (A). [45]

### **OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE PLA Y PHB, UTILIZANDO POLIADIPATO DE DIETILENGLICOL COMO PLASTIFICANTE**

Se obtuvieron películas a partir de mezclas de PLA y PHB, adicionando poliadipato de dietilenglicol (A) como plastificante polimérico de alto peso molecular. Se formularon mezclas con tres proporciones de PLA/PHB (80/20, 70/30 y 60/40), y dos porcentajes de A (10 y 15% p/p, calculados con respecto al peso total de la mezcla de polímeros). Dichas composiciones fueron seleccionadas en función de resultados obtenidos en trabajos anteriores. Además, se obtuvieron películas de los polímeros solos plastificados (con 10 y 15% p/p de A), y de la mezcla de PLA/PHB sin plastificar, a modo de referencia para la comparación de los resultados. Las formulaciones analizadas se especifican en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Identificación y composiciones de las películas.

Identificación de las películas	Composiciones: <i>PLA/PHB A (% p/p)</i>
60/40	60/40 0
70/30	70/30 0
80/20	80/20 0
60/40 10A	60/40 10
70/30 10A	70/30 10
80/20 10A	80/20 10
60/40 15A	60/40 15
70/30 15A	70/30 15
80/20 15A	80/30 15
PLA 10A	100/0 10
PLA 15A	100/0 15
PHB 10A	0/100 10
PHB 15A	0/100 15

Antes de realizar las mezclas, los gránulos de PHB y los pellets de PLA se secaron al vacío dentro de una estufa Cole Parmer durante 24 horas a una temperatura constante de 50°C. Una vez secos, se pesaron en una balanza las distintas cantidades de cada polímero necesarias para realizar las mezclas. Los materiales de partida (PLA, PHB y A) se incorporaron dentro de una Mezcladora Haake a una temperatura de 185°C con el objetivo de ser mezclados en fundido. En un primer momento se introdujeron los pellets de PLA a una velocidad de rotación igual a 10 rpm; luego se incrementó la velocidad hasta 20rpm, a partir de la cual, se adicionó el PHB previamente mezclado con el plastificante A. Finalmente, la velocidad fue aumentada a 50rpm y a partir de dicho valor el tiempo de mezclado fue programado a tres minutos.

La temperatura de procesamiento de la mezcla PLA-PHB fue escogida en 185°C, por diferentes razones. En primera instancia, la temperatura de fusión del PHB se encuentra alrededor de 170-180°C, con lo cual el rango de temperatura de trabajo debe ser considerado a partir de 180-190°C para asegurar la fusión. En segunda instancia, porque a esa temperatura de trabajo los polímeros son estables térmicamente ya que la

temperatura de degradación térmica del PHB es de 270°C y la del PLA alcanza temperaturas superiores a 200°C.

Luego, se obtuvieron placas de cada mezcla en una prensa hidráulica. La fuerza de cierre fue configurada en 40 toneladas, manteniendo una temperatura de 185°C y se utilizaron dos placas de acero al carbono mecanizadas para asegurar la uniformidad final de cada película. Las muestras se mantuvieron durante un 1 minuto entre medio de ambas placas, con el fin de favorecer la transferencia de calor; a presión atmosférica. Inmediatamente, las películas fueron sometidas a una presión de 50MPa durante 3 minutos. Finalmente, se extrajeron y se dejaron enfriar libremente hasta alcanzar aproximadamente la temperatura ambiente.

## **CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS**

### **Difracción de rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva que provee información sobre la posición y tipo de átomos de los materiales. Al hacer incidir los rayos X sobre el material, éstos son difractados por los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, debido a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción [46]. La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a  $2\pi$ . Esta condición se expresa mediante la ley de Bragg (Ecuación 1) que establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción.

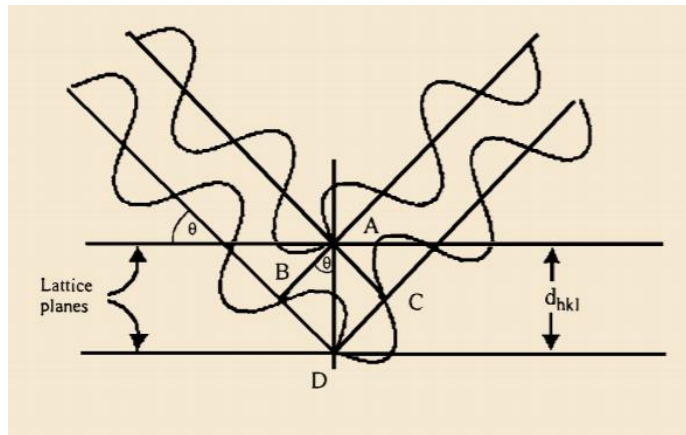
$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta)$$

**Ecuación 1**

donde:

- $n$  es un número entero denominado número de difracción,
- $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,
- $d$  es la distancia entre planos de la red cristalina,
- $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Dichos parámetros se ilustran en la Figura 14.



**Figura 14.** Interacción entre rayos X y una estructura cristalina. [46]

Las películas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX) para determinar la estructura cristalina de los materiales. El equipo empleado fue el X-Pert KCu1 $\alpha$  ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ ), a un voltaje de 40kV, una velocidad angular de 1,5°/min en el rango de  $2\theta$  de 8 y 60° y una intensidad de 40mA.

### **Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas [47].

Se utilizó un calorímetro Perkin Elmer Pyris 1 (Figura 15) en modo dinámico a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno. Las muestras se sometieron a ciclos térmicos de Calentamiento/Enfriamiento/Calentamiento donde el primero de los tres tuvo como objetivo borrar la historia térmica del material. El calentamiento inicial se programó desde -50°C a 190°C a 10°C/min y se mantuvo constante la temperatura durante 1 min. El enfriamiento fue programado desde 190°C a -50°C a 80°C/min y el segundo calentamiento se realizó de -50°C a 190°C a 10°C/min.



**Figura 15.** Calorímetro Perkin Elmer Pyris 1.

Durante el procedimiento experimental se utilizaron dos cápsulas, una con la muestra y la otra vacía, siendo ésta la cápsula de referencia. Los datos se adquirieron como entradas diferenciales de calor (dH/dt) en función de la temperatura.

A partir de los resultados, se determinaron las temperaturas de fusión (T<sub>m</sub>) y de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de cada polímero. La T<sub>m</sub> se calculó como el máximo del pico de fusión y la T<sub>g</sub> como el valor localizado a la altura media de la transición. También, se determinaron las entalpías de fusión y cristalización del PLA, y el porcentaje de cristalinidad de cada uno en la mezcla. Esta última se calculó mediante la Ecuación 2.

$$X_{c,i} = \frac{\Delta H_{m,i} - \Delta H_{c,i}}{\Delta H^0_{m,i} \cdot \phi_i} * 100$$

**Ecuación 2**

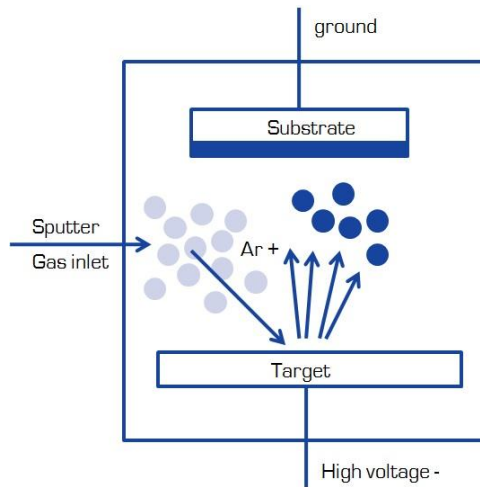


Donde:  $i$  representa el polímero en la mezcla,  $\Delta H_m$  la entalpía de fusión,  $\Delta H_c$  la entalpía de cristalización,  $\Delta H_m^0$  la entalpía de fusión del PHB o del PLA 100% cristalino, 146J/g y 93J/g respectivamente, y  $\varphi$  la fracción de masa del polímero en la mezcla [40]. Para evaluar la cristalinidad de la muestra inicial, se calculó la cristalinidad a partir de los datos del primer calentamiento.

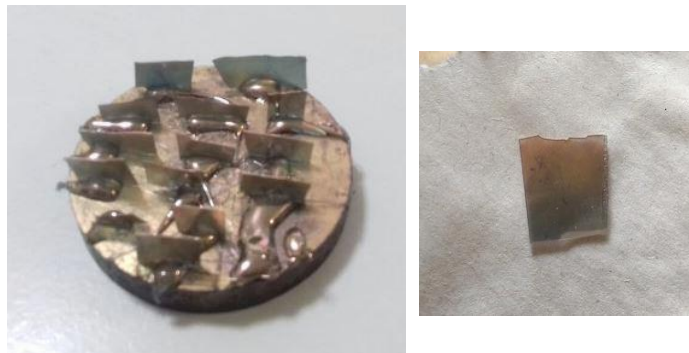
## **Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

La microscopia electrónica de barrido se basa en el principio de la microscopía óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones, obteniéndose una resolución de hasta los 100Å, muy superior a cualquier instrumento óptico [48]. Este instrumento ofrece un amplio rango de información de la superficie de la muestra.

En primer lugar, previo a ingresar las muestras a la cámara de vacío del equipo, éstas fueron sumergidas en nitrógeno líquido para ser fracturadas en forma frágil. En segundo lugar, se les aplicó una metalización superficial mediante “sputtering” (Figuras 16 y 17) o pulverización catódica, donde se copió la superficie de la muestra para favorecer la conducción de electrones. Dentro de la cámara de vacío del equipo, el haz de electrones alcanza la muestra recubierta con la fina capa de oro, generando así electrones retrodispersados y secundarios. Finalmente, el equipo posee detectores que recogen esa energía y pueden transformarla en datos e imágenes [49]. En este trabajo el equipo empleado fue el SEM Jeol JSM-6460 LV.



**Figura 16.** Fundamentos del fenómeno de “sputtering” [50].



**Figura 17.** Muestras metalizadas por “sputtering”.

## Transmitancia UV- visible

La espectroscopía UV-Vis utiliza la radiación del espectro electromagnético, cuya longitud de onda está comprendida entre los 100 y los 800nm, y su efecto sobre la materia es producir transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares de la sustancia. Un espectrofotómetro convencional enfoca la luz policromática de la fuente en un monocromador. Éste tiene como componentes principales una ranura de entrada, un elemento que dispersa la luz en sus longitudes de onda componentes, y una ranura de salida que permite seleccionar la longitud de onda deseada. Esa luz “monocromática” atraviesa la muestra y llega al detector. Las mediciones fotométricas se hacen en base a la relación entre la intensidad de la luz que alcanza al detector cuando está interpuesta la

muestra (I) y cuando no lo está (I<sub>0</sub>) o cuando está interpuesto un “blanco”. La fracción de radiación que ha traspasado la muestra se denomina transmitancia ( $T = I/I_0$ ).

Se denomina espectro a un gráfico o representación de la respuesta del sistema en función de la longitud de onda o frecuencia. Las moléculas poliatómicas dan señales en forma de bandas puesto que la absorción de luz involucra también energía suficiente para causar cambios en energía vibracional y rotacional de cada uno de sus estados electrónicos [51].

Para analizar la eficiencia de las mezclas (en forma de películas) como barreras ante la luz ultravioleta y la luz visible, se utilizó un espectrofotómetro Agilent 8453 (Figura 18). El procedimiento consistió en tomar medidas de los espectros de transmisión UV-visible en un rango de 200 a 800nm, abarcando así los rayos ultravioletas (250-400nm) y los rayos en luz visible (400-780nm). Luego, a partir del cociente de la absorbancia obtenida a una longitud de onda de 600nm y del espesor en mm, se determinó la opacidad de todas las muestras [52].



**Figura 18.** Espectrofotómetro Agilent 8453.

## Caracterización mecánica

### Tracción uniaxial

El ensayo a tracción uniaxial representa una forma elemental de obtención de información sobre el comportamiento mecánico de los materiales. Mediante una máquina de ensayos universales se sostiene con mordazas y por los extremos, una probeta normalizada del material a estudiar. Luego, se aplica una fuerza uniaxial en el sentido del eje de la muestra a un extremo de la probeta (manteniendo el otro extremo fijo) y a velocidad constante. Esto genera una deformación de la pieza en dirección de su longitud y una disminución del cuello o área transversal. A medida que se va deformando la muestra, se va registrando la fuerza (carga), llegando generalmente hasta la fractura de la misma. Entonces, el resultado inmediato es una curva de carga vs alargamiento que, transformados en tensión y deformación (en función de la geometría de la probeta ensayada), aporta información de la resistencia del material a una fuerza aplicada paulatinamente [53].

Para obtener la tensión, o esfuerzo ingenieril, el cálculo consiste en dividir la fuerza ejercida ( $F$ ) por el área transversal de la probeta ( $A_0$ ) de acuerdo a la Ecuación 3.

$$\sigma = F/A_0 \quad \text{Ecuación 3}$$

Por otra parte, el alargamiento, o deformación ingenieril se calcula según la Ecuación 4,

$$\varepsilon = \frac{(L - L_0)}{L_0} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde  $L$  representa la longitud en un punto y  $L_0$  la longitud inicial.

Finalmente, la tensión en la zona elástica ( $\sigma_e$ ) se calcula de acuerdo a la ley de Hooke (Ecuación 5).

$$\sigma_e = E \cdot \varepsilon \quad \text{Ecuación 5}$$

donde  $E$  es el módulo elástico de Young, calculado como la pendiente de la zona elástica y  $\epsilon$  el alargamiento.

Durante el procedimiento se utilizó una máquina de ensayos universales INSTRON 4467, a una velocidad de deformación de 1mm/min y a otra de 5mm/min. Se decidió el primer valor para estudiar las probetas que podrían experimentar un comportamiento frágil (como las que no contenían plastificantes o las mezclas de PHB con plastificante). Mientras que la mayor velocidad se aplicó para el resto de las muestras.

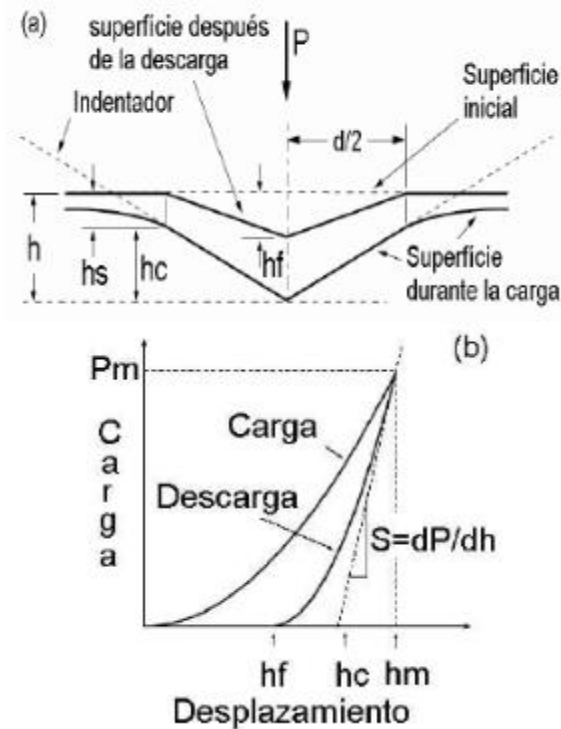
La geometría de las probetas fue de tipo bone-shape con longitudes de 24mmx5,5mm. Y para cada material se ensayaron un total de cinco probetas y se calculó el error a partir de la desviación estándar.

Finalmente, se representaron las curvas de tensión-deformación, se calculó el módulo elástico de Young, la tensión máxima y la elongación a la rotura para cada material [54].

### **Nanoindentación instrumentada (NIIT)**

La nanoindentación instrumentada, NIIT, es una técnica con alcance para determinar propiedades mecánicas de los materiales a escala submicrómica. Una prueba de NIIT es, en principio, similar a la de dureza tradicional ya que una punta dura se pone en contacto con el material a ensayar. En un ensayo de NIIT la punta de diamante de geometría conocida (Berkovich, esférica, cilíndrica, Vickers, etc.) penetra sobre el material mientras se registra de manera continua la carga normal aplicada y el desplazamiento de la sonda hacia el interior de la superficie de la muestra. Si existe deformación plástica, la curva de descarga no coincide con la de carga y la profundidad de penetración final resultará distinta de cero. Utilizando los datos de la curva carga vs desplazamiento ( $P$  vs  $h$ ) se pueden determinar la dureza [55]. A su vez, la nanoindentación moderna surge como una técnica fundamental para el estudio de la física de materiales gracias a la capacidad adicional de los equipos de última generación de producir imágenes SPM “in-situ” de la superficie indentada.

En los ensayos de indentación instrumentada, el área de contacto es inferida a partir de los datos de carga y desplazamiento y de la geometría del indentador empleado. En la Figura 19 se observa una curva P-h típica de un ensayo de NIIT así como los parámetros más importantes para la obtención del área de contacto a carga máxima y la medición de la dureza[56].



**Figura 19. (a)** Perfil de una huella producida por un indentador piramidal (durante y después de la aplicación de la carga). **(b)** Curva de carga vs desplazamiento producida durante el contacto;  $P_m$ : carga máxima,  $h_m$ : penetración máxima,  $h_f$ : profundidad final de la huella o profundidad residual,  $S$ : tangente a la curva de descarga (rigidez),  $h_c$ : profundidad de contacto lograda durante la aplicación de la carga máxima,  $h_s$ : altura por encima de la de contacto con respecto a la superficie de la muestra [56].

Oliver & Parr desarrollaron un método para el indentador Berkovich (véase su geometría en la Figura 20), basándose en el análisis para indentadores cilíndricos donde la dureza ( $H$ ) se determina a partir de la Ecuación 6

$$H = \frac{P_{\text{máx}}}{A_c}$$

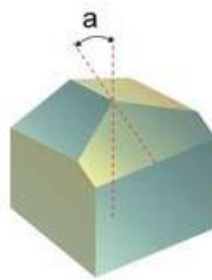
**Ecuación 6**

Siendo  $P_{\text{máx}}$  la carga máxima [57], y  $A_c$  el área de contacto para un indentador de tipo Berkovich sin desgaste como puede observarse en las Ecuación 7.

$$A_c = 24,5 \cdot h_c^2$$

**Ecuación 7**

Donde  $h_c$  es la profundidad de contacto lograda durante la aplicación de la carga máxima.



**Figura 20.** Indentador de geometría Berkovich con un ángulo  $a=65.3^\circ$  [58].

Cabe aclarar que debido a que la prueba de NIIT posee una escala muy reducida, es necesario considerar las imperfecciones en la forma de punta del indentador en el análisis. A su vez, la profundidad de indentación debe llevarse a cabo de manera que el sustrato no tenga influencia en la respuesta mecánica durante el ensayo. Entonces se recomienda que la profundidad de indentación  $h$  no supere al 10% del espesor de la muestra.

Durante el procedimiento experimental se llevaron a cabo ensayos de NIIT utilizando un instrumento Triboindenter Hysitron con capacidades de cargas de indentación de 10mN a 10000mN en módulo nano. La punta de diamante utilizada fue de geometría tipo Berkovich. Luego, siguiendo la norma ISO 14577-1 y aplicando la metodología de Oliver & Parr se hallaron los valores de dureza ( $H$ ) para todas películas con espesores entre  $150 \mu\text{m}$  y  $250 \mu\text{m}$ . Se realizaron 25 indentaciones por cada muestra de material, con una carga máxima de 5mN, manteniendo la carga constante durante 10 segundos y una velocidad de descarga de -50 mN/seg.

## Migración en simulante

La migración de sustancias desde el empaque plástico hacia el alimento es un fenómeno de transferencia de masa que está regido principalmente por las leyes de la difusión y la convección [59].

Existe una prueba de migración global que permite evaluar, en forma cuantitativa, la cantidad de material que migra de la película polimérica cuando se coloca en contacto con simulantes alimenticios [60]. Dicho ensayo se realiza de acuerdo con el Reglamento establecido por la Unión Europea N° 10/2011 cuya regulación aplica únicamente a materiales comercializados en la UE. La cantidad de material migrado debe ser tan baja como sea posible a fin de no cambiar las características cualitativas, organolépticas y nutritivas de los alimentos.

En el ensayo de migración global se utiliza un simulante para productos alimenticios con carácter hidrofílico. Éste posee un 10% de etanol (v/v) y el límite de material que puede migrar al simulante, según el Reglamento, es de 60 mg/kg. Cabe aclarar que esta prueba no brinda información acerca de cuáles son los materiales que migran, sino de la cantidad total de materiales liberados de la muestra hacia el simulante alimenticio [61].

Teniendo en cuenta la regulación de la UE, el ensayo se llevó a cabo por duplicado para cada formulación. Durante el procedimiento se utilizaron muestras de 10cm<sup>2</sup> de superficie que fueron sumergidas en 10ml de simulante alimenticio durante 10 días a 40°C. Una vez finalizado dicho tiempo, las muestras fueron extraídas del simulante. Éste último fue trasladado a una cápsula de vidrio que se colocó dentro de una estufa a 105°C durante una hora hasta la evaporación completa. Luego, con un grado de precisión de 0.1mg, se hizo el cálculo entre la diferencia de peso de la cápsula de vidrio vacía, limpia y sin rastros de humedad, con el peso de la cápsula extraída de la estufa que presentaba residuos no volátiles. Finalmente, este valor representó el material que había migrado de la muestra al simulante alimenticio.



## Ensayo de biodegradación

Este ensayo tiene como objetivo la determinación del grado de desintegración (D) de materiales plásticos bajo condiciones de compostaje simuladas en un ensayo de laboratorio según la Norma ISO 2020 [63]. El ensayo se realiza a escala laboratorio utilizando muestras de 15mm x 15mm bajo condiciones de compostaje aeróbico a 58°C, y 50% de humedad. Las mismas son enterradas en un compost orgánico de 4 a 6cm de profundidad en celdas con agujeros que permiten el aireado, y con un formato tal que facilitan el regado del compost durante el tiempo que suele durar el ensayo, en este caso 28 días en total.

Para la preparación del compostaje se combinaron residuos sólidos como aserrín, almidón, azúcar, alimento de conejos, aceite, urea y un compost inoculado suministrado por Genesis P. A.

Las muestras seleccionadas para ensayar fueron las que contenían 15% de A y las no plastificadas. Fueron analizadas cada una semana durante cuatro semanas (28 días en total). A cada momento se lavaban con agua destilada y se dejaban secar en estufa a 37°C durante 24 horas.

Para calcular el grado de desintegración (D) fue necesario normalizar, en porcentaje, el peso de las muestras a diferentes tiempos de compostaje con respecto a las muestras iniciales de acuerdo a la Ecuación 8.

$$D = \frac{m_i - m_r}{m_i} \times 100$$

**Ecuación 8**

Aquí  $m_i$  representa el peso inicial en seco de la muestra y  $m_r$  el peso en seco de la muestra al finalizar cada tiempo establecido de compostaje.

A su vez, a lo largo del tiempo de incubación no sólo se evaluaron los porcentajes de desintegración D, sino también otras características de los materiales, como sus cambios de color, textura y dimensiones.

## **Conservación de fruta fresca**

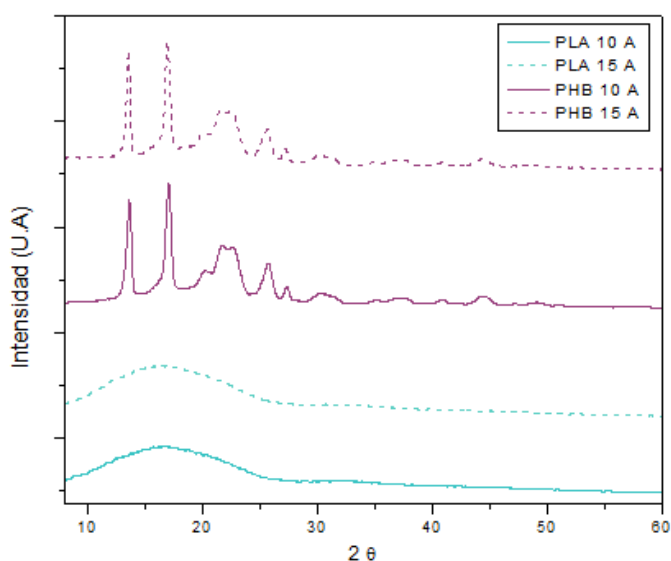
Se realizaron bolsas a partir de películas de los distintos materiales obtenidos, con y sin contenido de plastificante. En ellas se introdujeron alimentos frescos para determinar la factibilidad en su uso como potenciales envases de fruta fresca a lo largo del tiempo. Para cada ensayo se prepararon bolsas donde se introdujeron, dentro de cada una, porciones de manzana verde; se les aplicó vacío con la Bomba de vacío, se las termoselló y se conservaron en heladera durante nueve semanas.

Finalmente estos resultados se compararon con trozos de manzana expuestos sin envoltorio, y otros introducidos en bolsas de polietileno (PE), durante el mismo tiempo y en las mismas condiciones de ensayo.

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Mediante la técnica de Difracción de Rayos X se analizaron estructuras cristalinas de las muestras. Para comenzar el análisis es necesario observar los espectros del PLA y del PHB cuando están en presencia de plastificante (Figura 21). En el caso del PLA se observa un halo amorfo característico [37], [63]. Mientras que el PHB presenta picos bien marcados en a  $2\theta=13.5^\circ$  y  $16.8^\circ$  y otros con menor intensidad en  $2\theta=19.1^\circ$ ,  $22.4^\circ$  y  $25.7^\circ$ . La configuración de este espectro se debe a que se trata de un polímero con una estructura cristalina que sigue un arreglo ordenado [37].

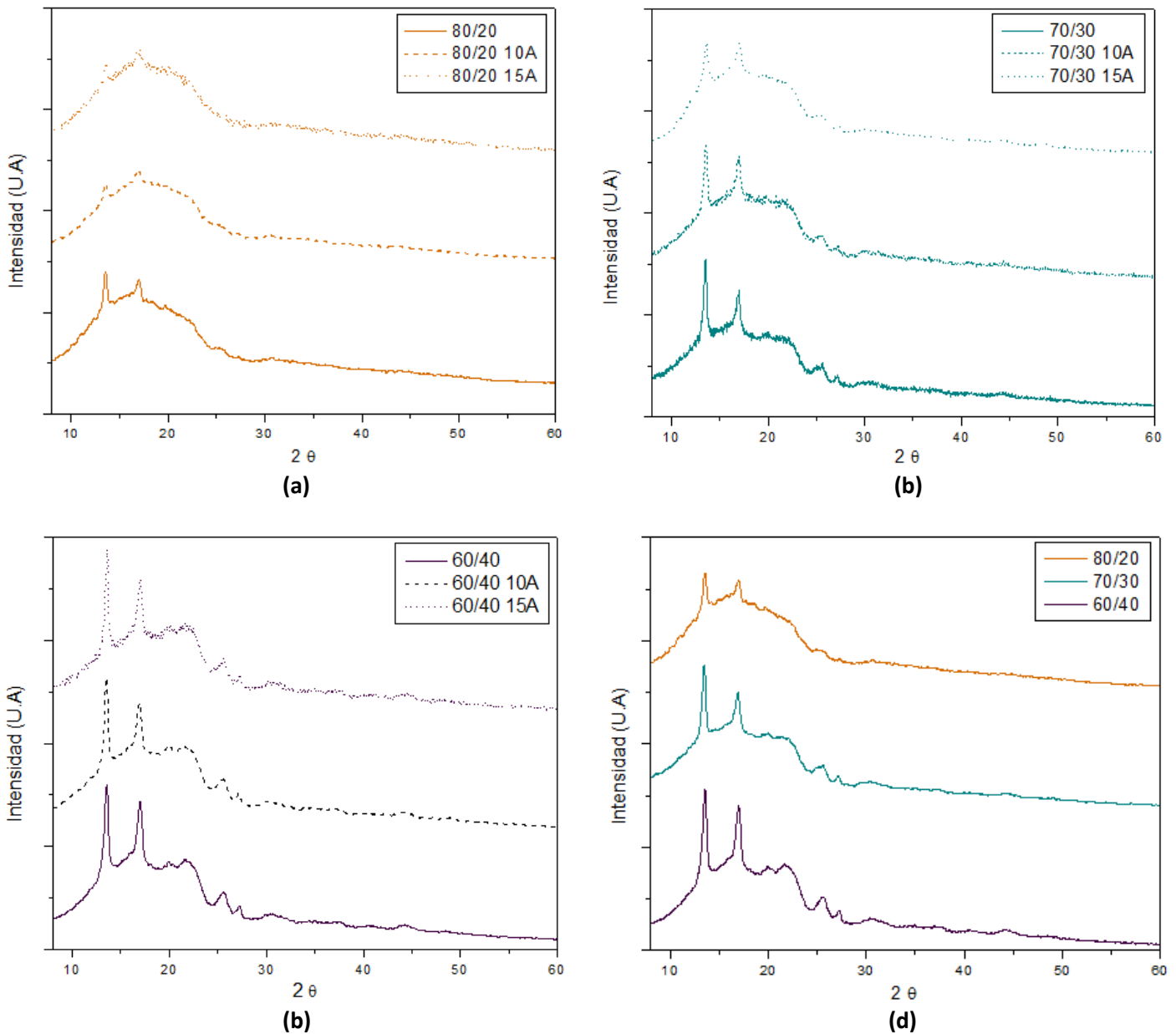


**Figura 21.** Difractogramas de PLA y de PHB con 10 y 15 % p/p de A cada uno.

Por otra parte, en la Figura 22, se muestran los difractogramas de las mezclas con composiciones PLA/PHB: 80/20, 70/30 y 60/40, con distinto porcentaje de plastificante. Se observa que los polímeros cristalizan por separado cuando están mezclados ya que no aparecen nuevos picos en los difractogramas y solamente se observan los picos característicos para cada uno de ellos. Sin embargo, lo más probable es que exista parte de solubilización y que las mezclas sean parcialmente miscibles aunque en poca

proporción. Por un lado, al observar los difractogramas de las mezclas realizadas combinando PLA con PHB se destaca que la intensidad de las señales se ve aumentada cuanto mayor es la proporción de PHB que forma parte de la composición (Figura 22 (d)).

Finalmente, el agregado del plastificante A no modificó la estructura cristalina de la mezcla ya que no aparecieron nuevos picos en ninguno de los casos estudiados.



**Figura 22.** Difractogramas de mezclas de PLA/PHB con 15, 10 y 0 % p/p de A de composiciones: **(a)** 80PLA/20PHB, **(b)** 70PLA/30PHB, **(c)** 60PLA/40PHB y **(d)** Difractograma de las mezclas sin plastificar.

## CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

A partir de los resultados obtenidos mediante la técnica de DSC se determinaron las propiedades térmicas de los polímeros y las mezclas: temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusión ( $T_m$ ), temperatura de cristalización ( $T_c$ ), las entalpías de fusión ( $\Delta H_m$ ) y de cristalización ( $\Delta H_c$ ). En la Figura 24 se muestran las curvas de DSC del primer y del segundo barrido, respectivamente. Con estos datos se calculó el grado de cristalinidad de cada polímero en la mezcla ( $X_c$ ) según la Ecuación 2 y dichos valores se muestran en la Tabla 3.

A partir de los resultados obtenidos para los polímeros puros, se observa una disminución en los valores de  $T_g$  al aumentar la cantidad de plastificante (Tabla 3). Debido a que el PHB es un polímero muy cristalino y las cadenas poliméricas de las áreas amorfas no presentan movilidad suficiente para que la  $T_g$  puede ser observada fácilmente, los valores de  $T_g$  para el PHB en todas las muestras, se obtuvieron a partir de las curvas del segundo calentamiento (Figura 24 (b)) [64]. En las curvas correspondientes a las mezclas, se distinguen las  $T_g$ , las temperaturas de fusión y los picos de cristalización correspondientes al PLA y al PHB, por separado, aunque desplazadas con respecto a los correspondientes para los polímeros puros. Esto indicaría una posible interacción adicional entre los polímeros, por lo tanto no se podría atribuir este efecto únicamente al agregado de plastificante. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por DRX, y con lo reportado por otros autores [63] , [65] , [66]. Además, el efecto plastificante de A se observó en las mezclas debido a la disminución de la  $T_g$  de ambos polímeros (Figura 23).

La  $T_c$  del PLA disminuye al aumentar el porcentaje de plastificante debido a la mayor movilidad de las cadenas poliméricas, favoreciendo así su ordenamiento y cristalización. Mientras que, al aumentar el contenido del PHB en las mezclas, dicha temperatura se mantiene prácticamente constante. Por otra parte, se observan variaciones insignificantes en la  $T_m$  del PLA y del PHB, con respecto a las de los polímeros puros plastificados [67]. Por lo tanto, la temperatura de fusión no cambia

significativamente al variar el porcentaje de plastificante ni el porcentaje de cada polímero en la mezcla.

A partir de los datos reportados en la Tabla 3 se observa que el porcentaje de cristalinidad ( $X_c$ ) del PLA aumenta con el contenido de plastificante en las mezclas. Esto se debe, probablemente, al incremento en la movilidad de las cadenas poliméricas por la disminución de la  $T_g$  [68]. En cuanto al porcentaje de cristalinidad del PLA, se observa un aumento con el contenido de PHB en la mezcla, ya que este podría actuar como agente nucleante [69]. De acuerdo a resultados previos, no se esperarían cambios significativos en la cristalinidad del PHB con el porcentaje de plastificante. Sin embargo, esta tendencia no se observa claramente para todas las muestras ya que estos valores podrían estar subestimados debido principalmente a que el primer pico de fusión del PHB (cercano a  $176^\circ\text{C}$ ) se superpone con la fusión del PLA [63], lo que dificulta su cálculo. Por esto, es que no fue posible calcular tampoco el porcentaje de cristalinidad de las muestras de las mezclas sin plastificante.

**Tabla 3.** Valores característicos de las películas.

MUESTRA [PLA/PHB %A]	PLA						PHB				
	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ ) 1*	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ ) 1*	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ ) 1*	$\Delta H_c$ (J/g) 1*	$\Delta H_m$ (J/g) 1*	$X_c$ (%) 1*	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ ) 2*	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ ) 1*	$\Delta H_m$ (J/g) 1*	$X_c$ (%) 1*	
80/20	54,1	106,4	---	---	---	---	-1,4	---	---	---	
80/20 10A	41,5	83,3	154,3	-10,7	16,5	4,9	-12,3	166,7	3,7	19,9	
80/20 15A	37,0	78,8	154,9	-8,6	22,8	12,2	-14,0	167,6	1,9	25	
70/30	53,8	108,2	---	---	---	---	-0,9	---	---	---	
70/30 10A	41,4	86,5	154,6	-12,6	20,5	7,7	-9,5	167,0	11,0	39,4	
70/30 15A	38,0	79,4	154,5	-8,0	22,1	13,8	-10,3	166,9	10,8	38,7	
60/40	56,3	111,1	---	---	---	---	-0,7	---	---	---	
60/40 10A	41,2	85,6	154,4	-11,8	19,1	8,3	-8,9	166,6	7,3	19,6	
60/40 15A	40,5	81,6	167,3	-4,0	20,0	18,3	-11,1	167,5	9,3	25,0	
PLA 10A	46,4	94,8	155,9	-15,2	17,7	1,7	---	---	---	---	
PLA 15A	41,8	84,1	155,4	-12,9	19,9	4,8	---	---	---	---	
PHB 10A	---	---	---	---	---	---	-8,2	169,7	29,9	32,2	
PHB 15A	---	---	---	---	---	---	-18,0	165,4	34,4	37,0	

(1\* Primer pasada; 2\* Segunda pasada)

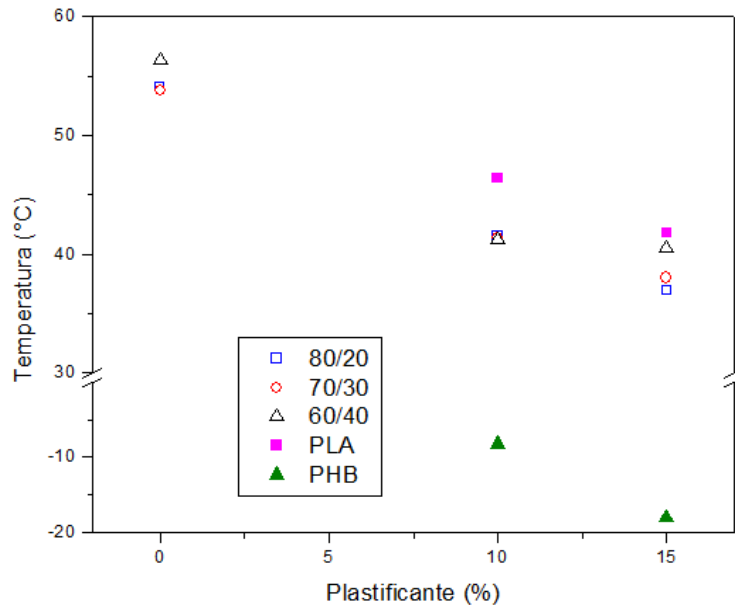


Figura 23. Gráfico de Tg en función del porcentaje de plastificante.

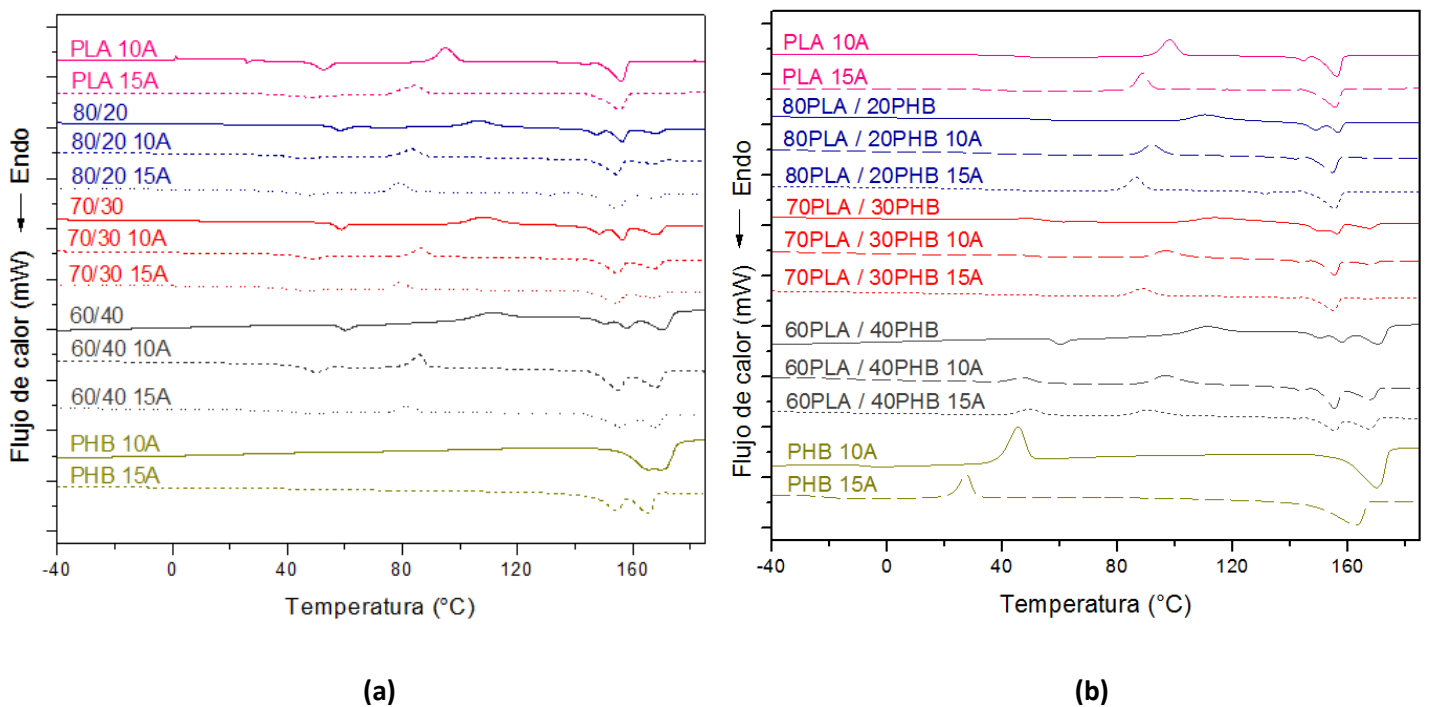


Figura 24. DSC de las muestras: (a) Primera pasada; (b) Segunda pasada.

## CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA SEM

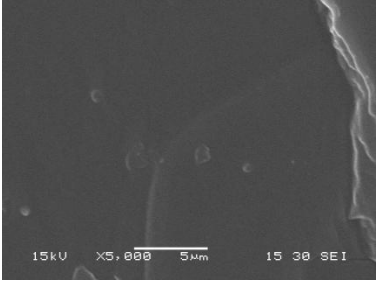
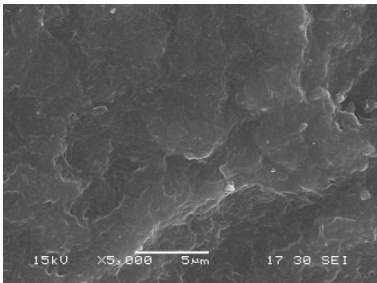
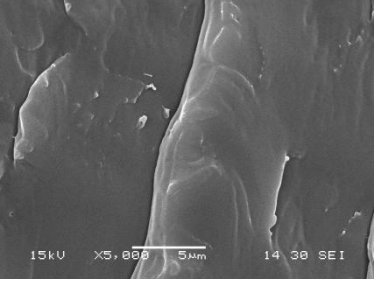
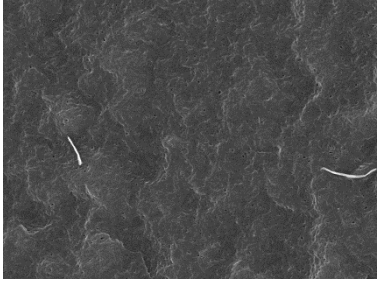
En las Tablas 4, 5 y 6 se presentan imágenes obtenidas mediante la utilización del microscopio electrónico de barrido a 5000x y 2500x. En las mismas pueden observarse las

morfologías de las superficies de fractura de las probetas, tanto para las muestras plastificadas de PLA, PHB y las mezclas PLA/PHB.

Se observa que las películas de PHB plastificadas exhiben un aspecto rugoso mientras que la morfología de PLA plastificado presenta una superficie más lisa y homogénea.

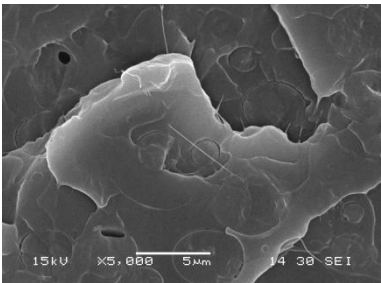
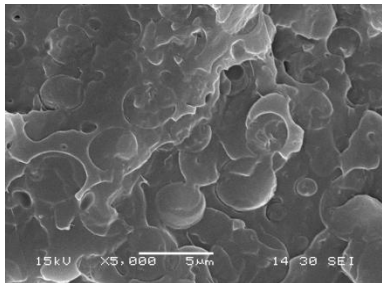
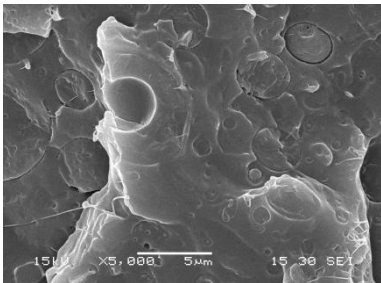
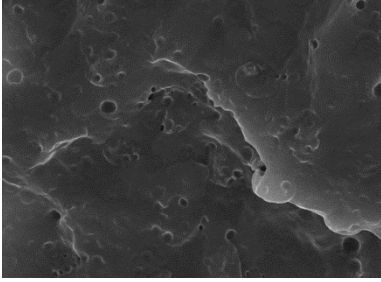
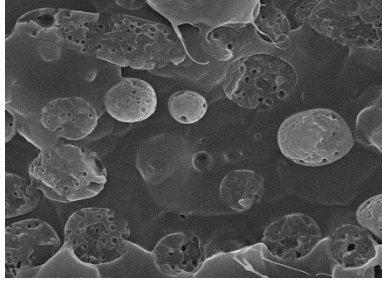
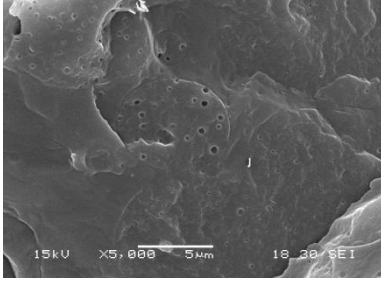
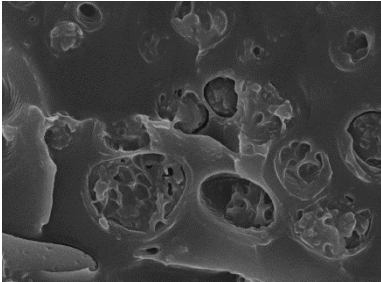
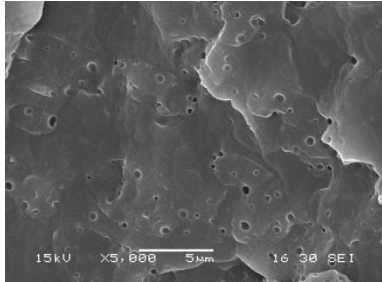
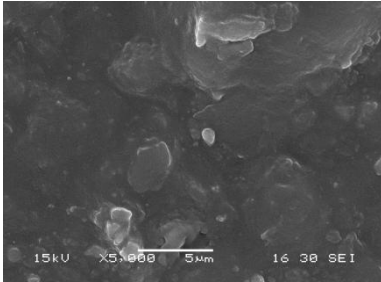
En las micrografías de las mezclas pueden distinguirse dos fases, lo que indicaría que los polímeros no son miscibles [70]. Esto es concordante con los resultados de los análisis de DSC y de DRX. En general, el PHB en las mezclas se observa como una segunda fase de forma esférica distribuida en una fase mayoritaria (PLA), siendo más visible en las micrografías de la mezcla 70/30. Además, no hay un cambio significativo en la morfología de las mezclas con el agregado de plastificante.

**Tabla 4.** Micrografías SEM para diferentes composiciones a 5000x.

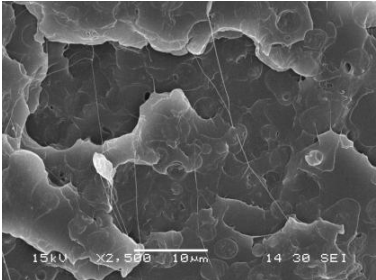
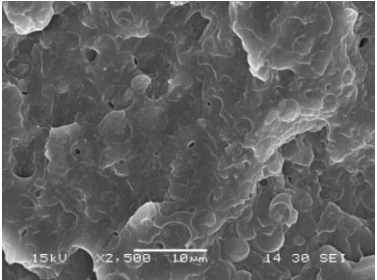
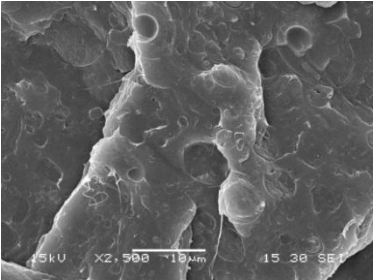
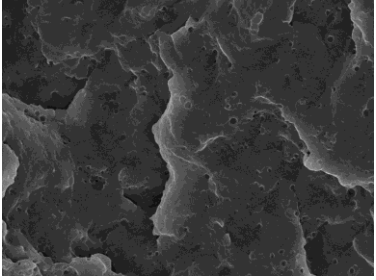
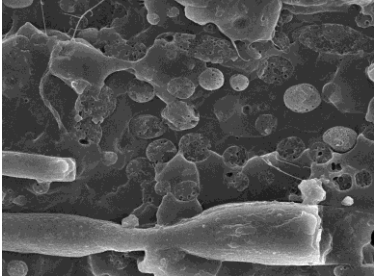
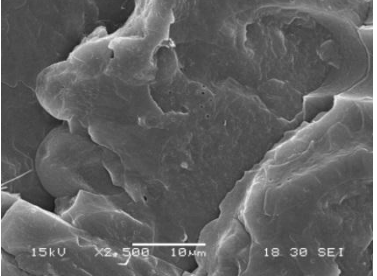
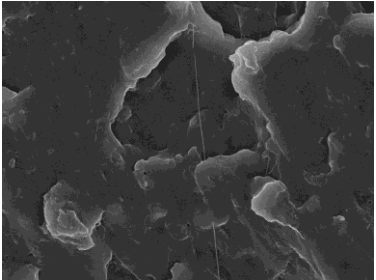
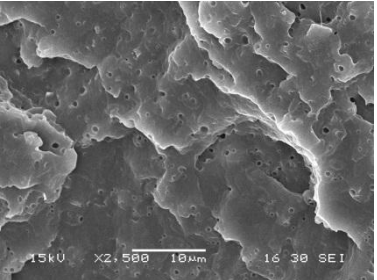
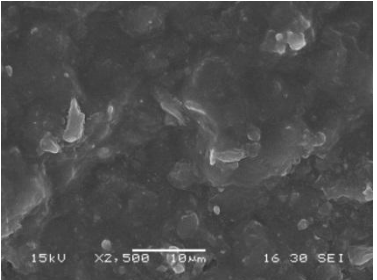
A (%)	PLA	PHB
10		
15		



**Tabla 5.** Micrografías SEM para diferentes composiciones a 5000x.

A (%)	80/20	70/30	60/40
0	 <p>15 kV X5,000 5 μm 14 30 SEI</p>	 <p>15 kV X5,000 5 μm 14 30 SEI</p>	 <p>15 kV X5,000 5 μm 15 30 SEI</p>
10	 <p>15 kV X5,000 5 μm 18 30 SEI</p>	 <p>15 kV X5,000 5 μm 16 30 SEI</p>	 <p>15 kV X5,000 5 μm 18 30 SEI</p>
15	 <p>15 kV X5,000 5 μm 16 30 SEI</p>	 <p>15 kV X5,000 5 μm 16 30 SEI</p>	 <p>15 kV X5,000 5 μm 16 30 SEI</p>

**Tabla 6.** Micrografías SEM para diferentes composiciones a 2500x.

A (%)	80/20	70/30	60/40
0			
10			
15			

## TRANSMITANCIA UV- VISIBLE

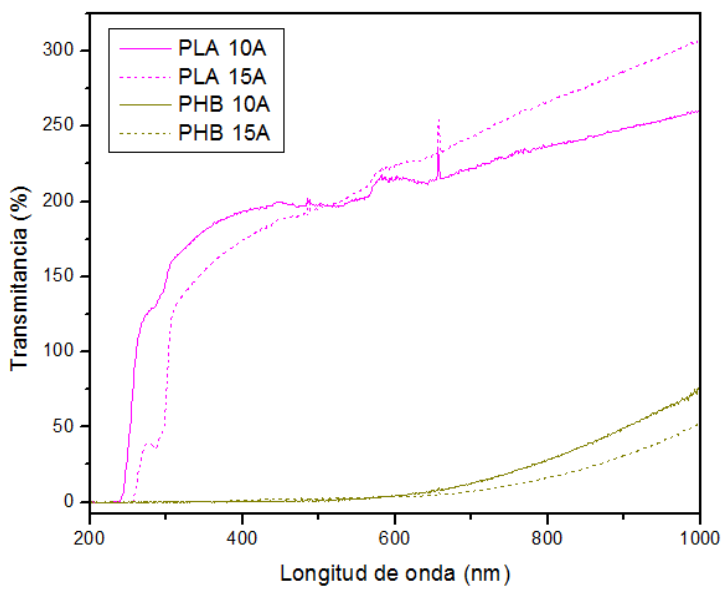
Las películas de PLA y PHB plastificadas y sus mezclas fueron analizadas mediante la técnica de espectroscopia UV-visible. Este análisis es de vital importancia porque se busca que los films analizados sean potenciales envases de alimentos y dicho contenido debe ser protegido de la radiación visible (380 a 750 nm de longitud de onda), y de la ultra-violeta UV (280 a 380 nm). Por tanto, es necesario analizar las propiedades ópticas de las mezclas.

Éstas dependen no sólo de las características de la película, como el espesor, la porosidad, la rugosidad y la diferencia entre los índices de refracción de las fases; sino también de la longitud de onda de luz incidente [71].

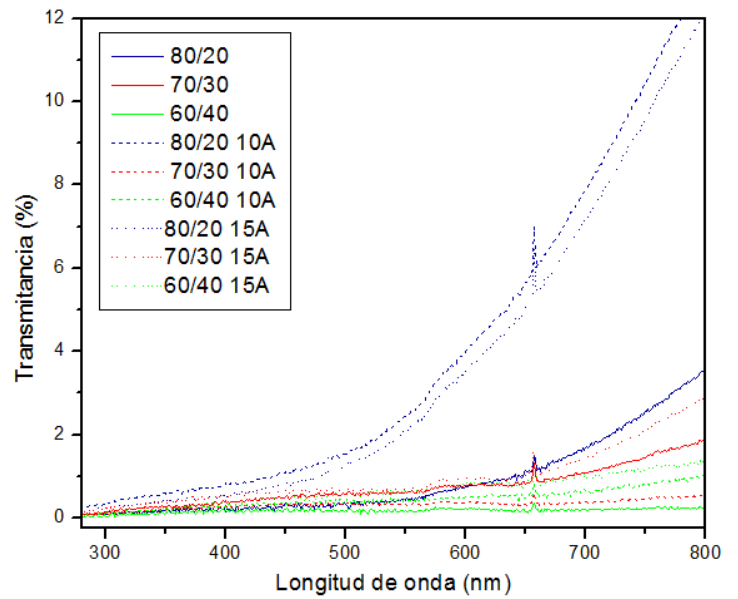
Es necesario tener en cuenta que para el envasado de alimentos es relevante que el material no sólo sea transparente para apreciar al producto que contiene, sino también para que funcione como una barrera eficaz de la luz incidente. La interacción de la luz UV con ciertos alimentos produce una disminución del valor nutritivo del producto, su oxidación temprana, cambios en su color y sabor [72].

En la Figura 25 están representados las curvas de transmitancia (en %) respecto de la longitud de onda (nm), para los polímeros solos y las mezclas, respectivamente. Se observa que las películas de PHB-A absorbe más la luz que las de PLA-A, las cuales son marcadamente más transparentes, independientemente del porcentaje de plastificante agregado a los polímeros (Figura 25 (a)). Esto, a su vez, puede correlacionarse con las fotografías de los films analizados sobre el logo de la Facultad en la Tabla 7 [63].

En la Figura 25 (b) se muestran los espectros obtenidos para las mezclas 60/40, 70/30 y 80/20 con o sin plastificante A. En todo el rango analizado, en general se observa que el aumento en el contenido de PHB en las mezclas provoca una disminución en la transmitancia de la luz incidente, de acuerdo con la menor transparencia del PHB en comparación con el PLA. Y este hecho se correlaciona con la apariencia que presentan las películas de la Tabla 7. En la Figura 25 (b) también puede apreciarse que, en general, al aumentar el contenido de plastificante A en las películas, éstas se vuelven más transparentes. De todos modos, estos resultados dependen de varios factores como la morfología, cristalinidad y dispersión de los componentes en las muestras.



(a)



(b)

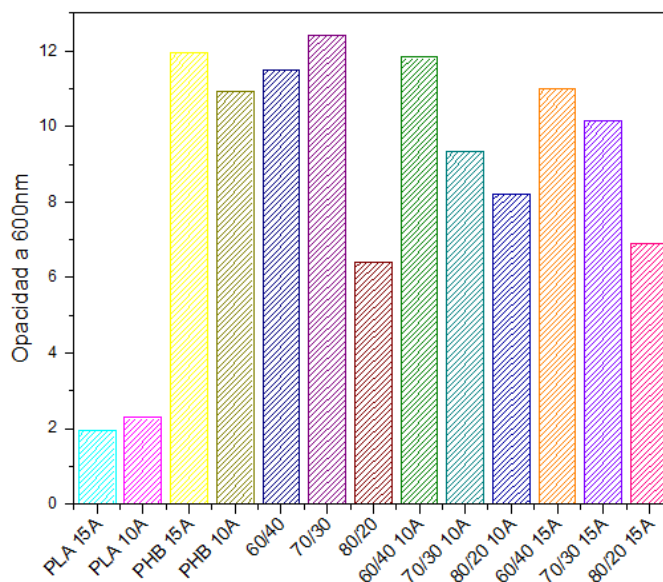
**Figura 25.** Gráficos de Transmitancia (%) vs Longitud de onda (nm) para: **(a)** PLA y PHB con 10 y 15% de plastificante A; **(b)** 80/20, 70/30, 60/40 con 0, 10 y 15 % de plastificante A.

**Tabla 7.** Fotografías de las películas con diferentes composiciones sobre el logo de la Facultad de Ingeniería de Mar del Plata.



Otro análisis efectuado fue el de opacidad, propiedad de vital importancia para los materiales que resultan en envasado de alimentos [73]. Ésta se calculó a partir del valor de la absorbancia a 600 nm de longitud de onda y el espesor de cada película, de acuerdo con lo descrito en la sección de métodos. A partir de los resultados que se muestran en la Figura 26 se observa que, en general, las películas se vuelven más opacas al aumentar el contenido de PHB. A su vez, los valores de opacidad más bajos corresponden a las películas con mayor contenido de PLA, de acuerdo con lo explicado anteriormente. En las muestras de mezclas parcialmente miscibles, la opacidad se debe a principalmente a la dispersión de la luz debido a la existencia de más de una fase de diferentes índices de refracción [74].

Finalmente, en relación con los materiales tradicionales destinados a envasado, como pueden ser el polietileno (PE) o el polipropileno (PP), los bioplásticos analizados no sólo presentan mejores propiedades de barrera a la luz ultravioleta [75], [76] sino además poseen la capacidad de biodegradarse. Por su parte, el polipropileno isotáctico y el polietileno muestran una transmitancia en la región UV visible entre 50 y 60% [77], y entre 50 y 70 respectivamente [78].



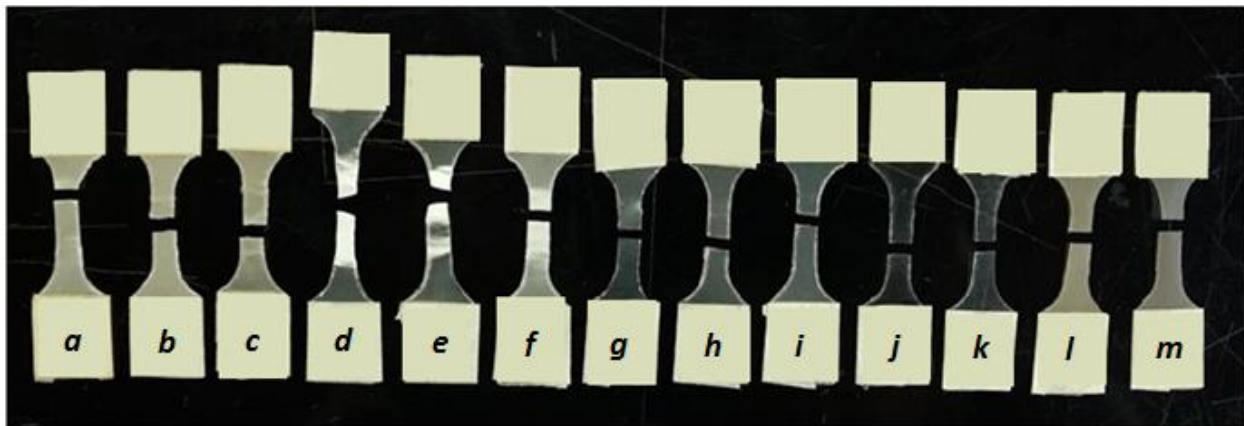
**Figura 26.** Gráfico de barras que representa la opacidad de las muestras considerada a una longitud de onda de 600nm para las diferentes composiciones.



## CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

### TRACCIÓN UNIAXIAL

Teniendo en cuenta que los materiales desarrollados serán utilizados como potenciales envases, es necesario considerar sus propiedades mecánicas: la elongación máxima a la rotura, el módulo elástico y las tensiones máximas alcanzadas por los mismos [79]. Para esto se realizaron ensayos de tracción uniaxial y en la Figura 27 se muestra una fotografía de las probetas luego de efectuado el ensayo para cada una.



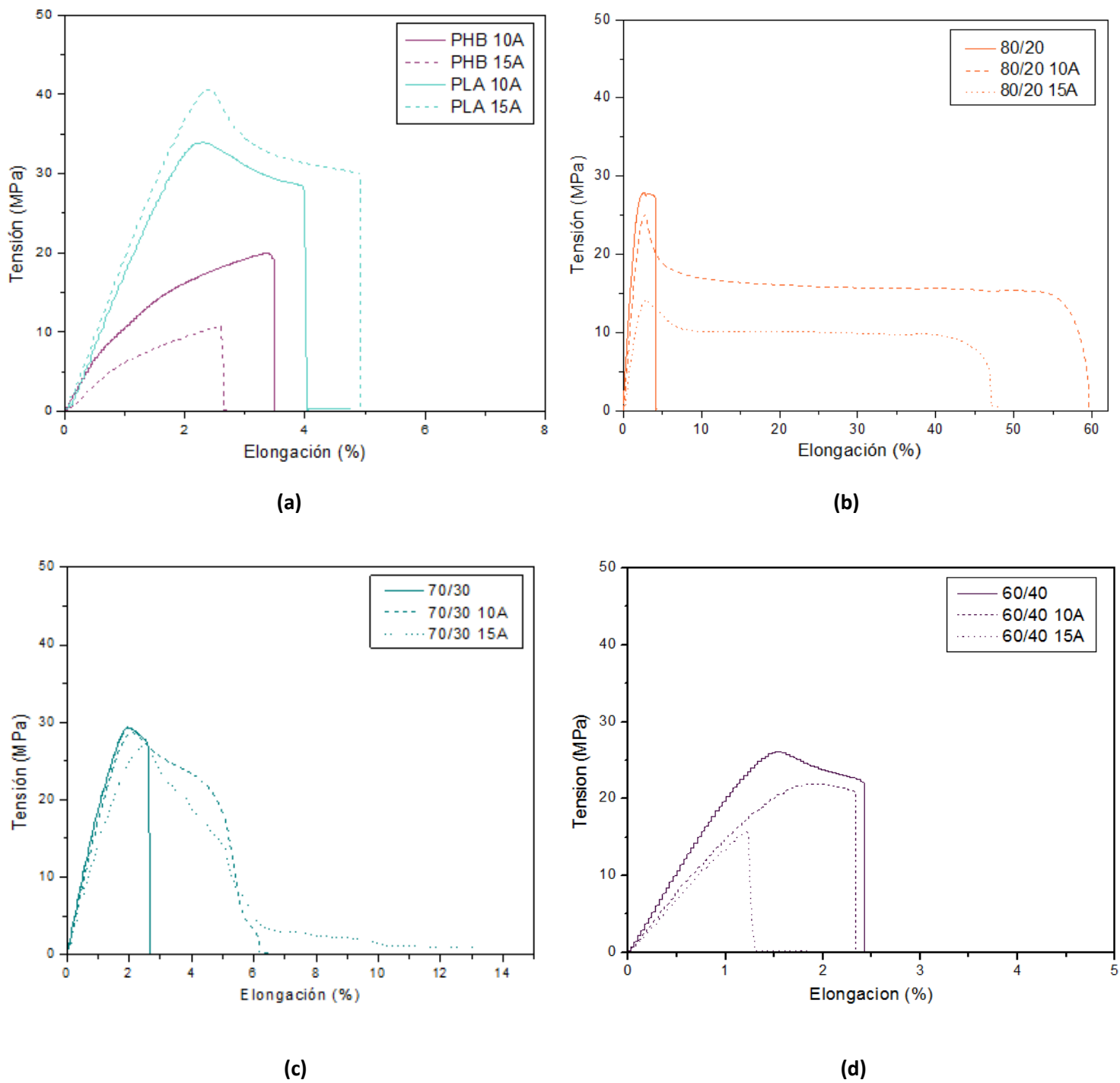
**Figura 27.** Probetas ensayadas a tracción: a) 80/20, b) 70/30, c) 60/40, d) 80/20 10A, e) 80/20 15A, f) 70/30 10A, g) 70/30 15A, h) 60/40 10A, i) 60/40 15A, j) PLA 10A, k) PLA 15A, l) PHB 10A, m) PHB 15A.

En principio, los polímeros solos plastificados son materiales con baja elongación a la rotura, de acuerdo a la Figura 28. El PLA presenta mayores valores de módulo elástico y de tensión máxima que el PHB, aunque en deformación última son similares. Con el aumento del contenido de plastificante, el módulo de Young y la tensión máxima del PHB se redujeron, mientras que para el PLA el módulo de Young decreció y la tensión máxima se mantuvo prácticamente constante.

Los valores de elongación a la rotura fueron similares en las mezclas sin plastificante, siendo levemente mayor para la mezcla 80/20.

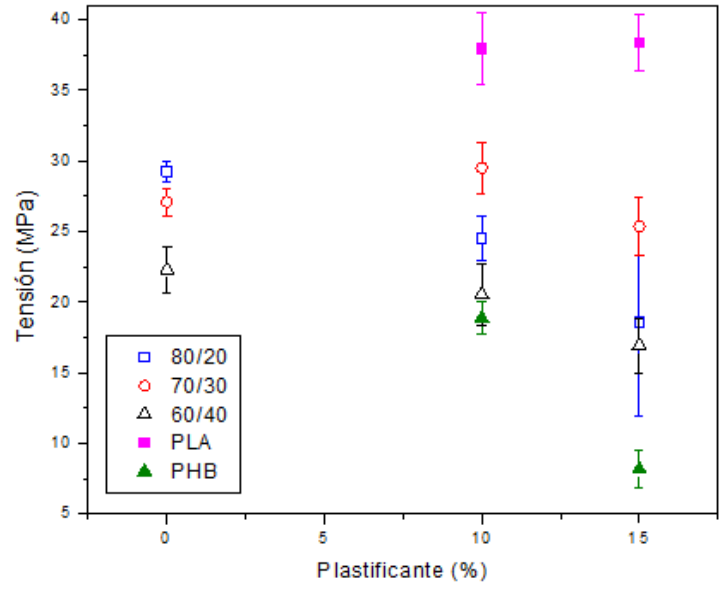
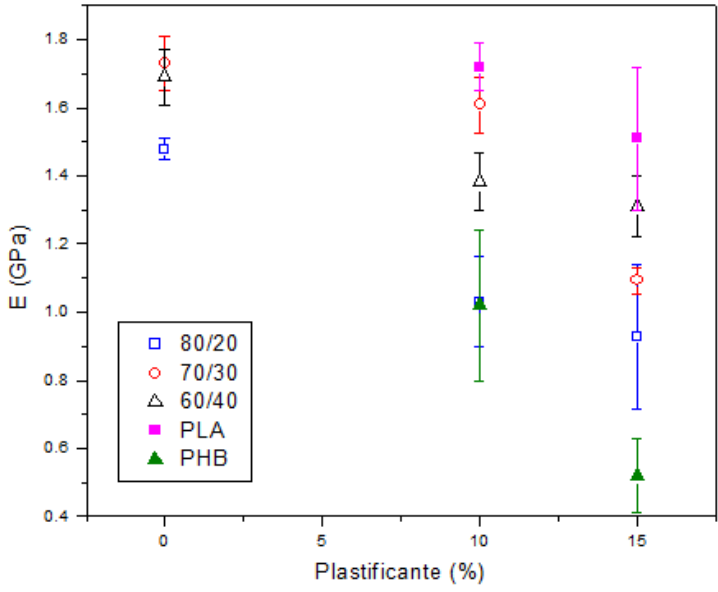
Por otra parte, los valores de tensión máxima y de E disminuyeron para todas las composiciones analizadas con el agregado del plastificante A, mientras que aumentaron las deformaciones a la rotura, incrementando la ductilidad de las muestras (Figura 29). [67]. Teniendo en cuenta la disminución de los valores de Tg extraídos de los ensayos DSC a medida que aumenta el contenido de A, los resultados se condicen con la disminución del módulo y con el aumento de la elongación encontrado en los ensayos de tracción. Esto indica que las cadenas poliméricas muestran una mayor ductibilidad pudiéndose mover más fácilmente a menores temperaturas. La composición 80/20 fue la que mostró la mayor elongación a la rotura, alcanzando un 57% con el agregado de 10% de plastificante.

Luego, si comparamos dichas propiedades mecánicas con la de los polímeros comerciales más utilizados en envases alimenticios, observamos algunas similitudes. Por un lado el polietileno de alta densidad (HDPE) convencional posee una elongación a la rotura de 130% y un módulo de Young de 1000MPa, y el polietileno de baja densidad (LDPE) posee una elongación a la rotura cercana al 800% y un E de 250MPa aproximadamente. [80] Por lo tanto, de las formulaciones estudiadas, las mezclas 80/20 plastificadas fueron la que presentaron propiedades mecánicas más similares a los polímeros comerciales, alcanzando una elongación entre 40 a 60% y un E de alrededor de 1000MPa.



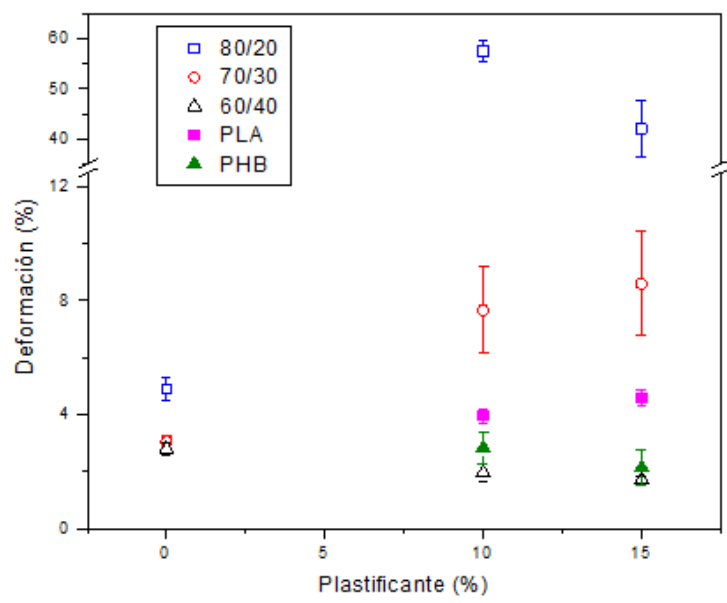
**Figura 28.** Curvas de Tensión (MPa) vs Elongación a la rotura (%) para todas las composiciones. **(a)** PLA y PHB con 10% y con 15% p/p de A; **(b)** 80/20 sin plastificante, con 10% y con 15% p/p de A; **(c)** 70/30 sin plastificante, con 10% y con 15% p/p de A; **(d)** 60/40 sin plastificante, con 10% y con 15% p/p de A.





(a)

(b)

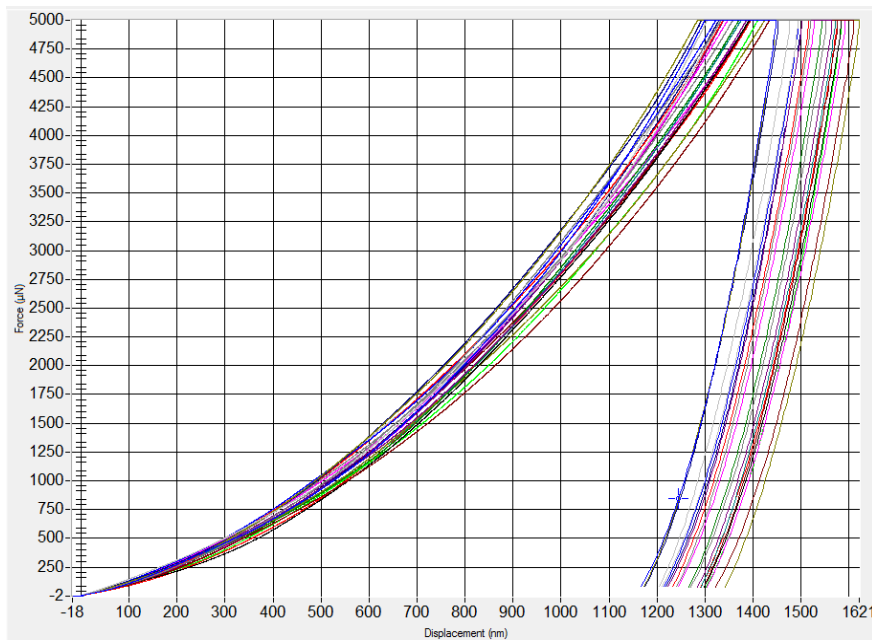


(c)

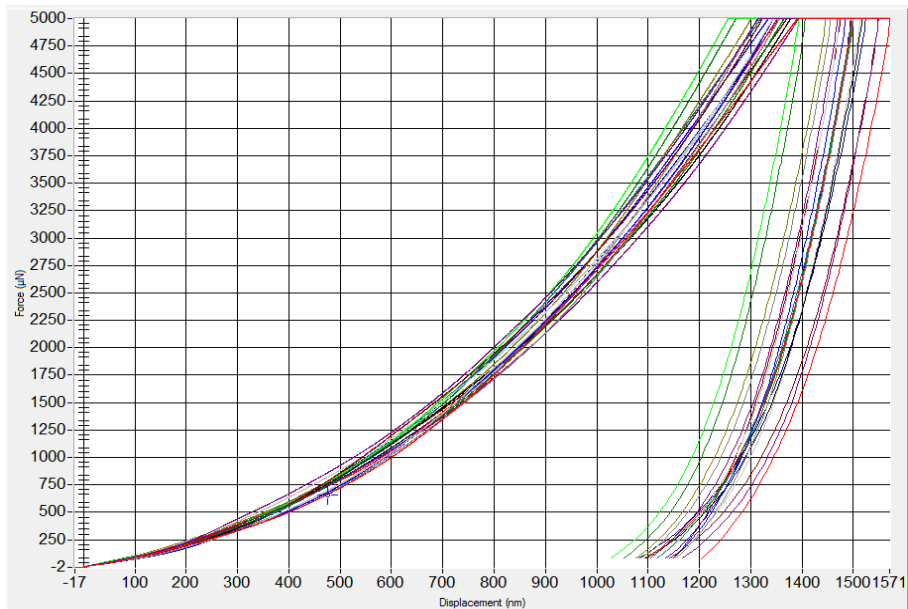
**Figura 29. (a)** Módulo de Young E (GPa) vs Plastificante (%); **(b)** Tensión máxima (MPa) vs Plastificante (%); **(c)** Elongación a la rotura (%) vs Plastificante (%).

## NANOINDENTACIÓN INSTRUMENTADA (NIIT)

Para complementar la caracterización mecánica de las muestras se realizaron ensayos de nanoindentación instrumentada. Esta técnica es adecuada para evaluar las propiedades mecánicas de películas delgadas debido a su capacidad de deformar localmente los materiales en una escala muy pequeña. El valor de la dureza de la muestra, parámetro determinado mediante este ensayo, está relacionado con la resistencia a la penetración o rayado de la misma [81]. A continuación, en la Figura 30 se presentan las curvas de carga y descarga correspondientes a las formulaciones 80/20 15A y 60/40 15A, a modo de ejemplo.



(a)



(b)

**Figura 30.** Gráfico de Fuerza ( $\mu\text{N}$ ) vs Desplazamiento (nm) (P-h) de: **(a)** La muestra 80/20 15A. **(b)** La muestra 60/40 15A.

En la Tabla 8 se presentan los valores de dureza para las diferentes formulaciones. Se puede observar a simple vista que el contenido de plastificante redujo marcadamente la dureza de las muestras en un 100% aproximadamente.

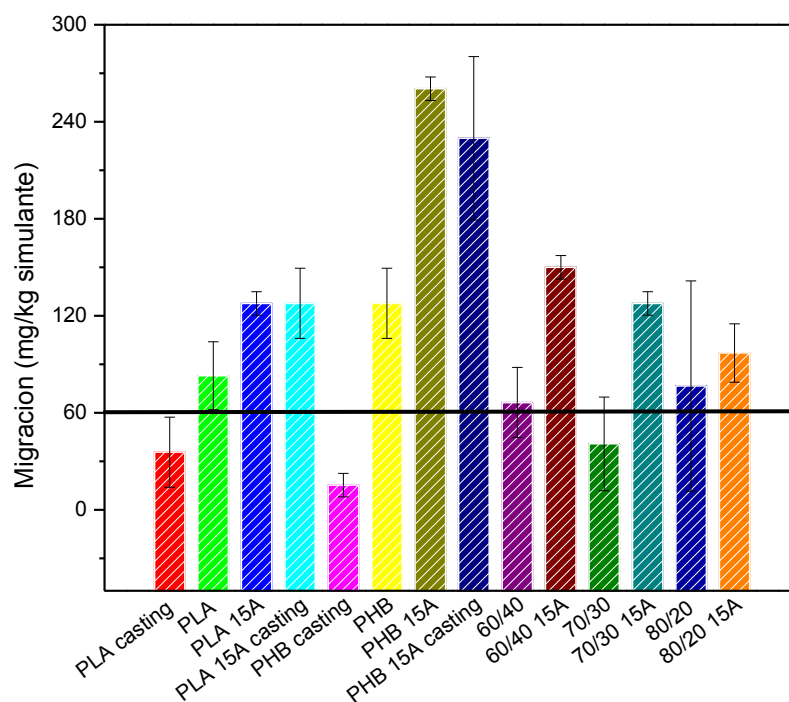
Por otro lado, si se compara la dureza del PLA y del PHB ambos con plastificante, se observa que el PLA presenta una dureza mayor a la obtenida en la muestra de PHB.

**Tabla 8.** Valores de dureza para las distintas composiciones.

MUESTRA [PLA/PHB %A]	DUREZA (MPa)
60/40	296,0 ± 34,9
60/40 15A	150,7 ± 10,0
70/30	287,8 ± 27,7
70/30 15A	166,2 ± 8,8
80/20	292,0 ± 11,0
80/20 15A	142,3 ± 10,9
PLA 15A	191,4 ± 15,1
PHB 15A	134,2 ± 4,0

## MIGRACIÓN EN SIMULANTE

Los valores del ensayo de migración en el simulante hidrofílico en base a etanol se muestran en la Figura 31. Se observa que la mayoría de las composiciones que no tienen plastificante incorporado presentan valores de migración menores o cercanos al límite permitido por la regulación europea; que considera un máximo de 60 mg/kg de migración de simulante (indicado con la línea horizontal en la Figura 31). Mientras que el agregado de plastificante aumenta la migración al simulante. Además, se realizaron los ensayos con muestras obtenidas por casting de los polímeros solos y plastificados, para analizar su respuesta considerando que no sufrieron una posible degradación térmica durante el procesamiento. Las muestras que no alcanzaron este valor límite fueron las películas de PHB y PLA sin plastificar. De acuerdo con estos resultados, se podría deducir que la mayor proporción de material migrado al simulante corresponde al plastificante.



**Figura 31.** Valores de migración expresados en mg/kg de simulante.

## ENSAYO DE BIODEGRADACIÓN

Se realizaron los ensayos de degradación en condiciones de compostaje para analizar la desintegrabilidad de los materiales obtenidos. En la Tabla 9 se muestran las fotografías de las muestras recuperadas a diferentes tiempos de incubación.

**Tabla 9.** Fotografías de las diferentes muestras tomadas a distintos tiempos de incubación en el compost.

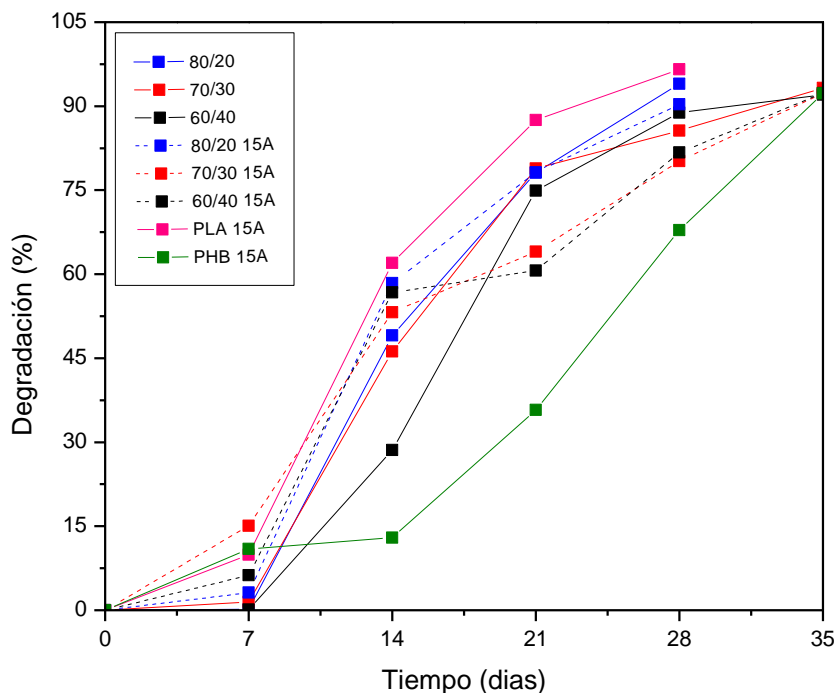
Muestra N° de día	80/20	70/30	60/40	80/20 15A	70/30 15A	60/40 15A	PLA 15A	PHB 15A
0								
7								
14								
21								
28								
35								

Al finalizar la primera semana de incubación las películas disminuyeron su transparencia y se deformaron, debido al inicio del proceso de degradación hidrolítica [82]. Al finalizar la segunda semana (14 días), el material se desintegró en trozos más pequeños y se produjo un cambio en su color debido a la erosión [83].

En general, el PLA plastificado es el material que se degrada más rápidamente, mientras que el PHB plastificado se desintegró más lentamente. Esto es probablemente porque el PHB al ser un material más cristalino que el PLA. De acuerdo con esto, se observa que las mezclas con mayor contenido de PLA se desintegran más rápidamente

(ej.: 80/20) puesto que el PHB al presentar mayor cristalinidad retrasa la biodegradación [30].

Por otro lado, el agregado de plastificante A acelera la degradación durante la primera etapa de incubación (Figura 32). Incorporar plastificante favorece la degradación del material porque genera un cambio en el mecanismo de difusión [82]. Luego, este comportamiento no siguió exactamente la misma tendencia porque también ocurren cambios en otras propiedades del material a medida que transcurre el tiempo, como por ejemplo en la cristalinidad global. Finalmente, luego de transcurridos 35 días en la incubadora, las muestras presentan una degradación similar y alcanzan su máximo porcentaje (mayor al 90%), corroborando su condición de materiales compostables según la norma ISO20200, que establece un 90% de desintegración dentro de los 90 días del ensayo.



**Figura 32.** Gráfica de Porcentaje de Degradación (%) vs Tiempo (días) para las composiciones sin plastificante y con 15 % de plastificante p/p.

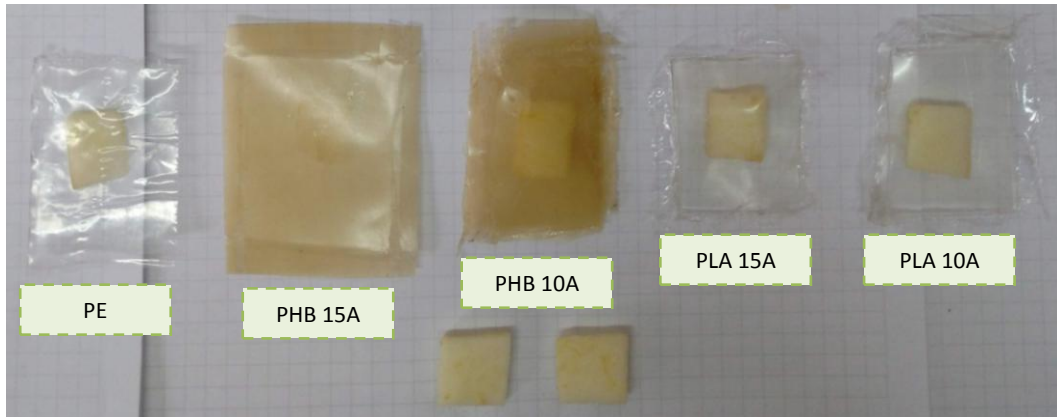
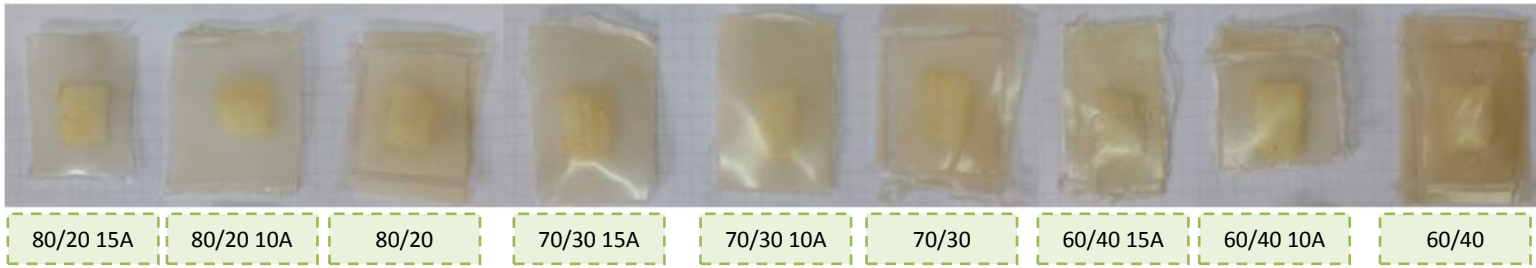
## CONSERVACIÓN DE FRUTA FRESCA

Para este análisis se realizaron pequeñas bolsas de los materiales de distintas composiciones con trozos de manzana verde en su interior, simulando envases. Se utilizaron como referencia dos trozos de manzana expuestos al aire y un trozo dentro de un envoltorio de PE (envase convencional). En la Figura 33 se muestran las fotografías de la evolución de los trozos de manzana con el paso del tiempo. Durante las primeras tres semanas, en general, las frutas mostraron un buen aspecto de conservación. Sin embargo, partir de la cuarta semana comenzaron a oxidarse las frutas dentro de los envases de formulación 60/40 (con y sin plastificante), de los polímeros puros sin plastificar, y los trozos sin envoltorio. Dichos alimentos fueron reduciendo su forma y tamaño original y alcanzando un color pardo característico de una descomposición. A partir de la quinta semana, comenzó a ser más notoria la oxidación de las manzanas dentro de los envases de las mezclas 70/30, 70/30 15A y 80/20 15A, perdiendo su aspecto original.

Por otra parte, los trozos de manzana contenidos dentro de las bolsas obtenidas a partir de las mezclas 80/20, 80/20 10A y 70/30 10A fueron los que mantuvieron mejor su color y tamaño originales hasta la semana 9 de refrigeración. Esto quiere decir que, en principio, estas muestras serían las más aptas para contener fruta fresca hasta el período total analizado.

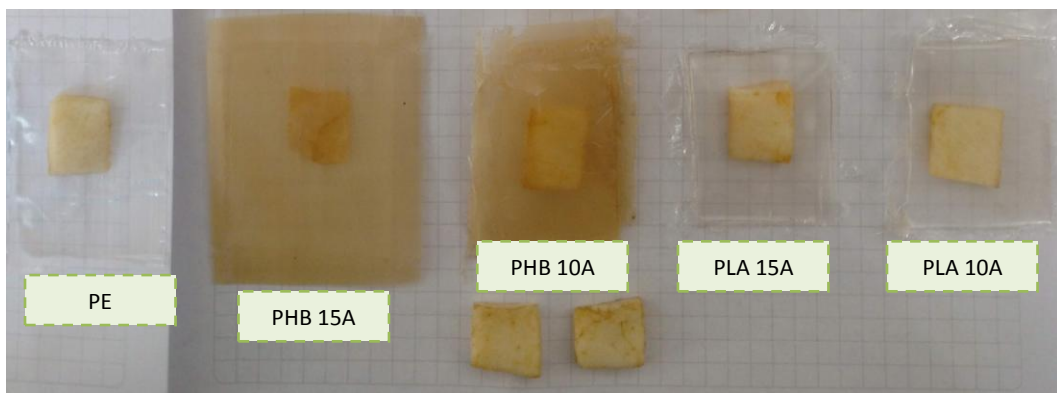
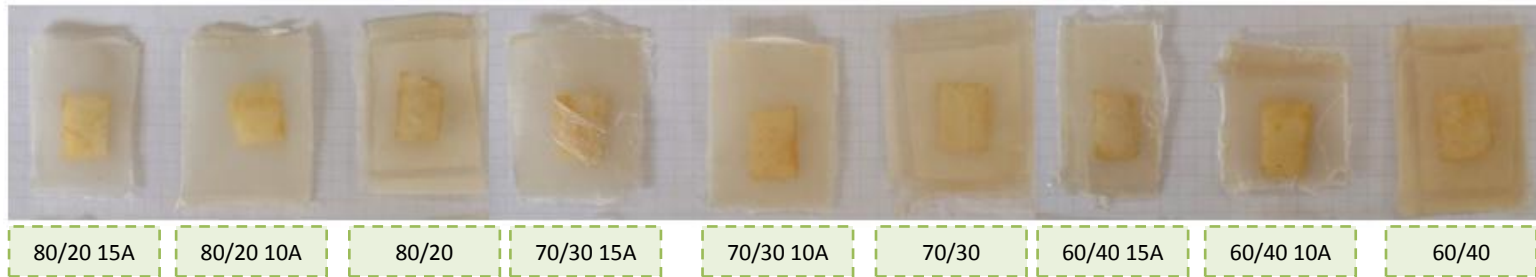


SEMANA 0



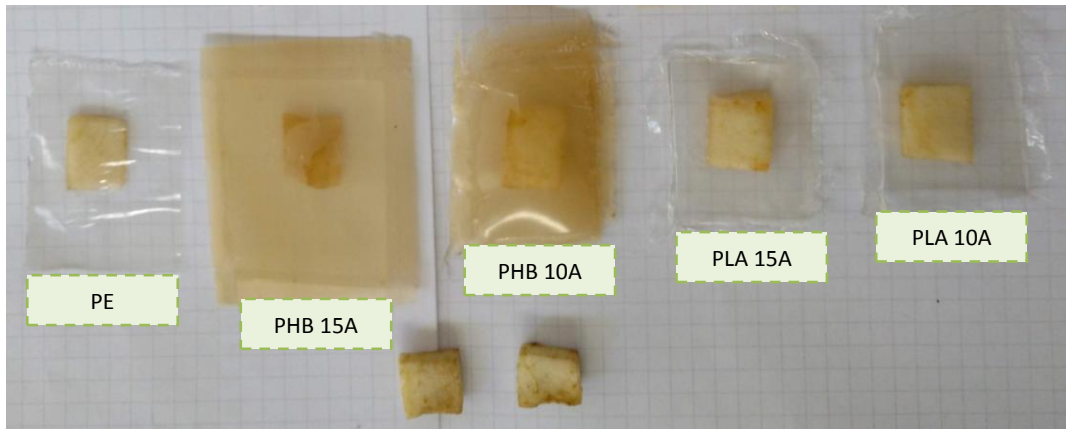
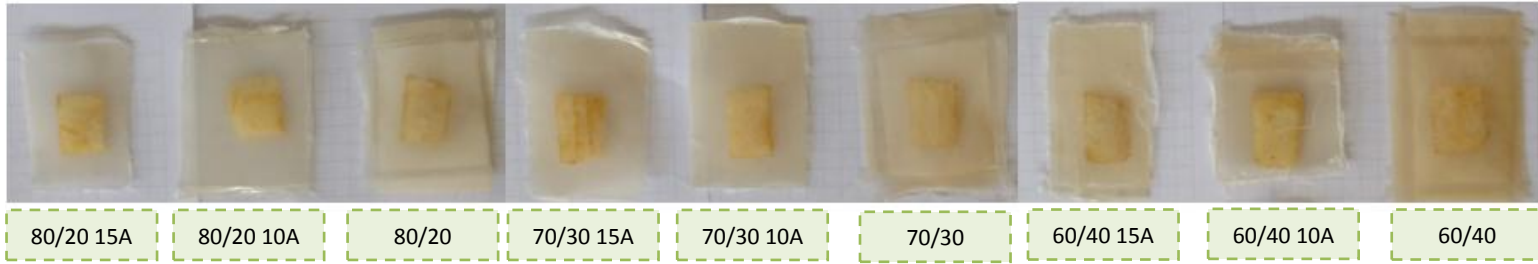
(a)

SEMANA 1



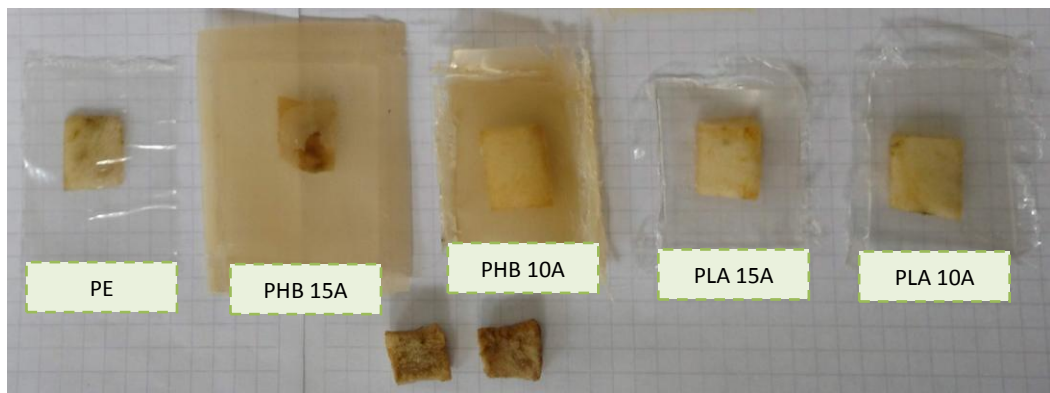
(b)

SEMANA 2



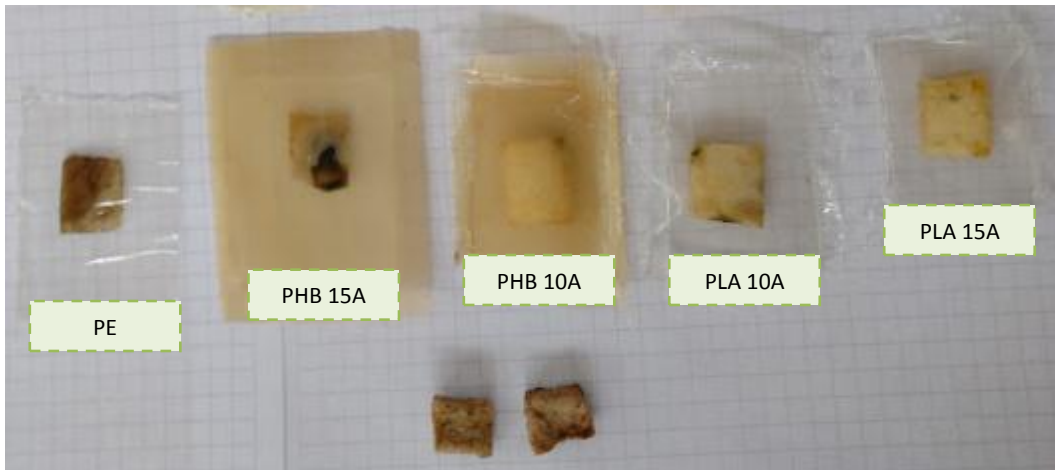
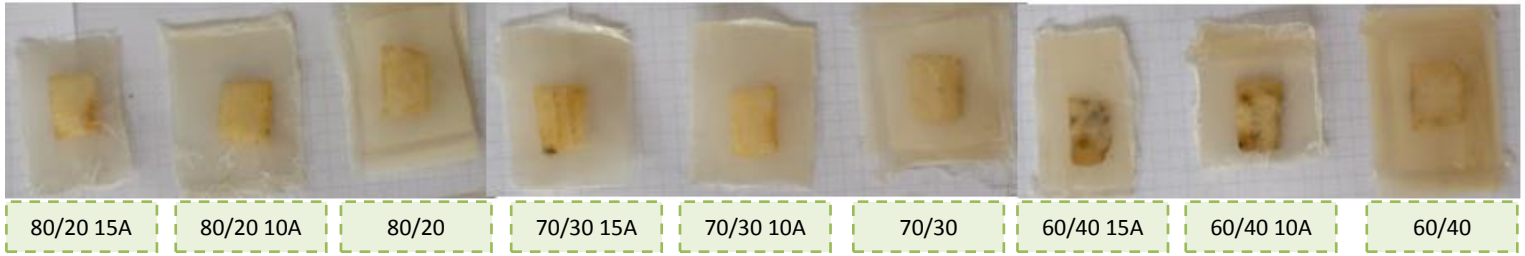
(c)

SEMANA 3



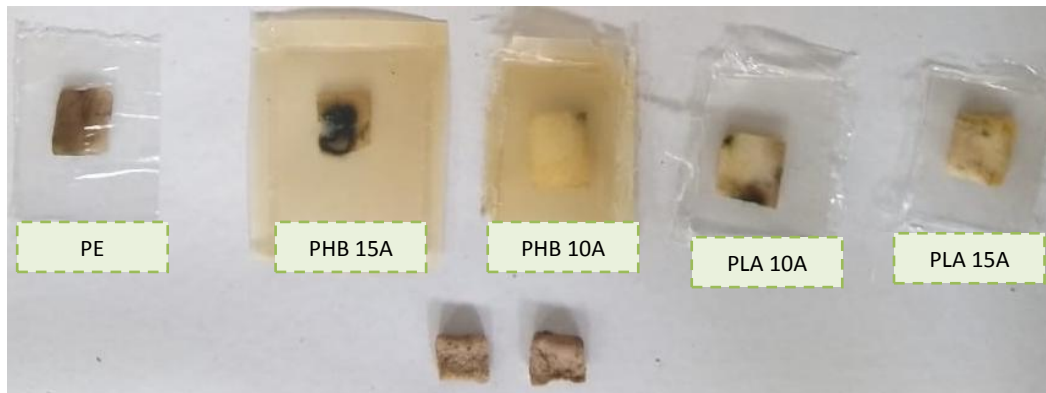
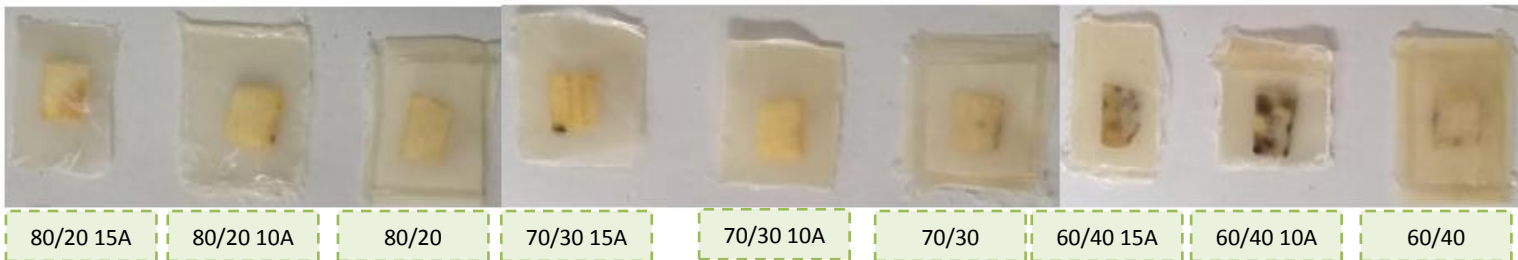
(d)

SEMANA 4



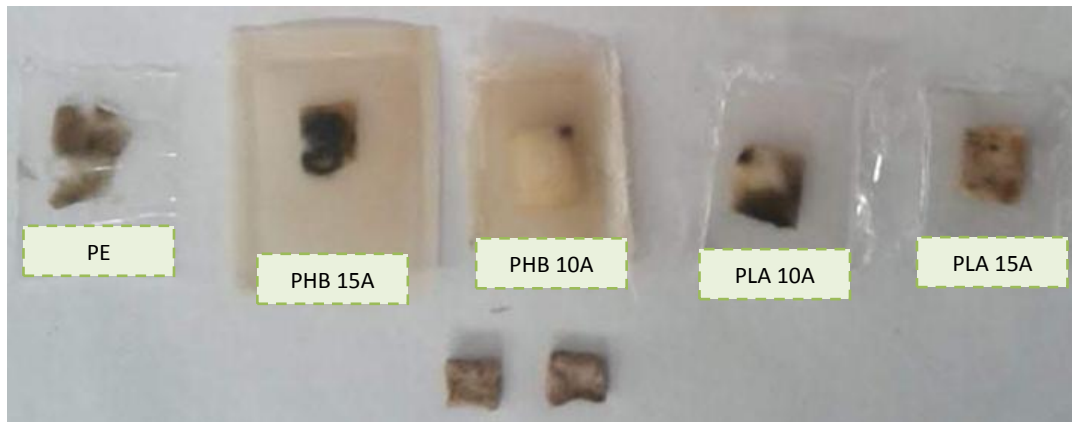
(e)

SEMANA 5



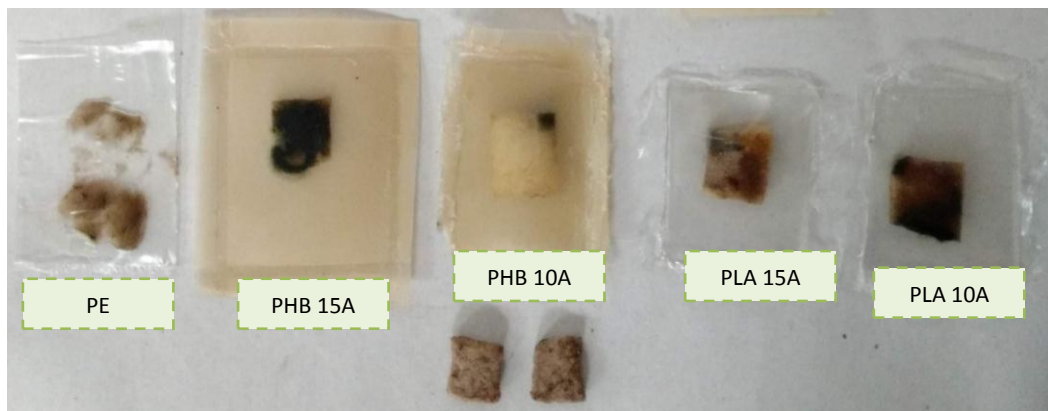
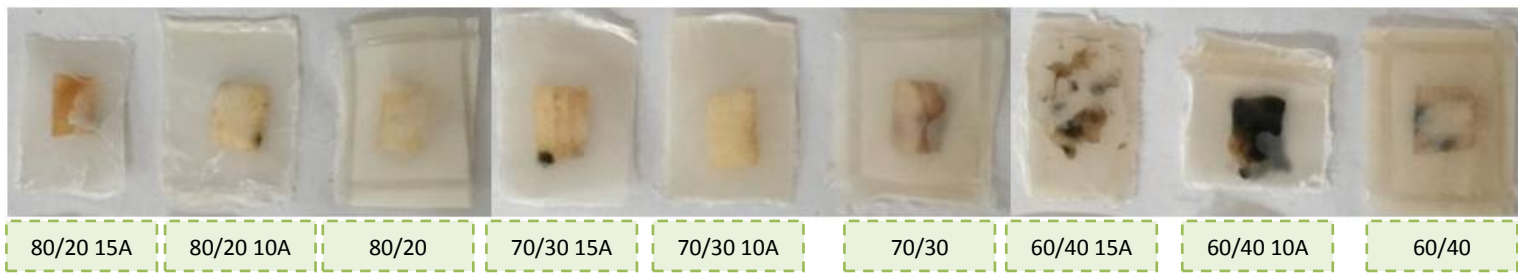
(f)

SEMANA 6



(g)

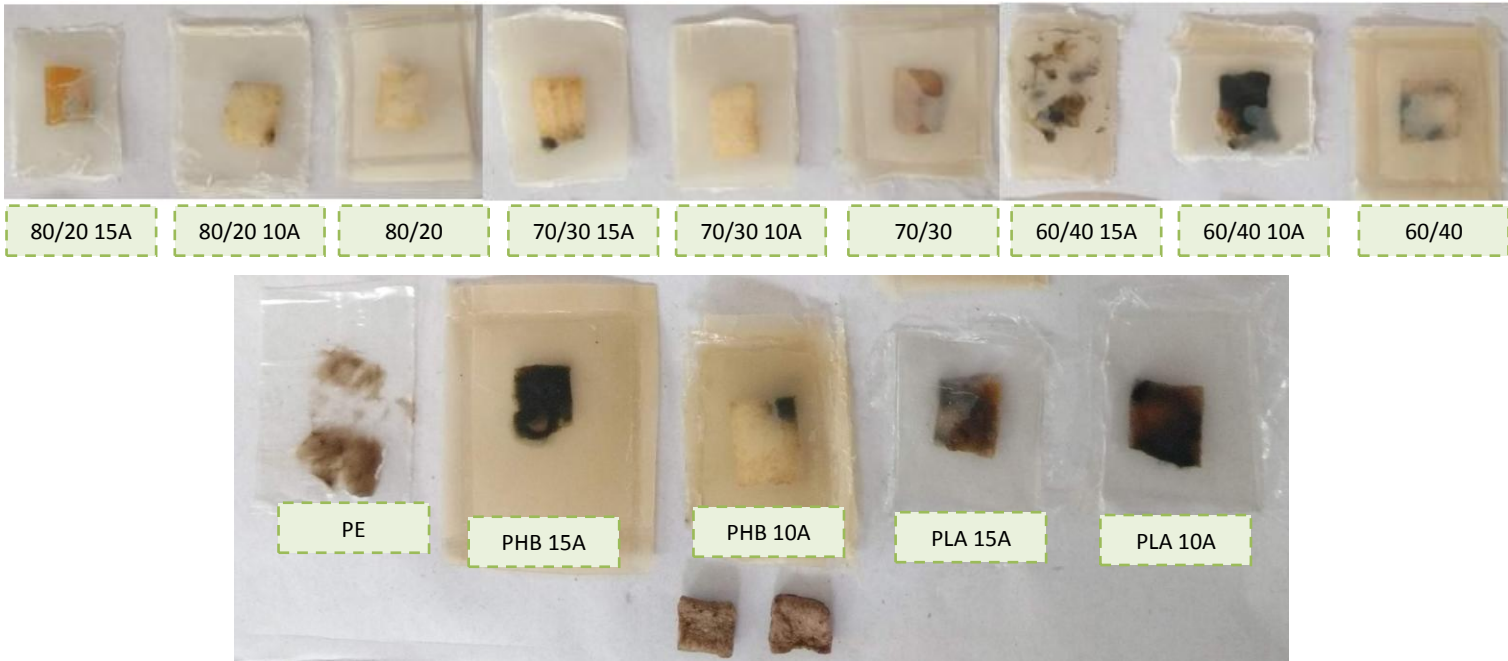
SEMANA 7



(h)

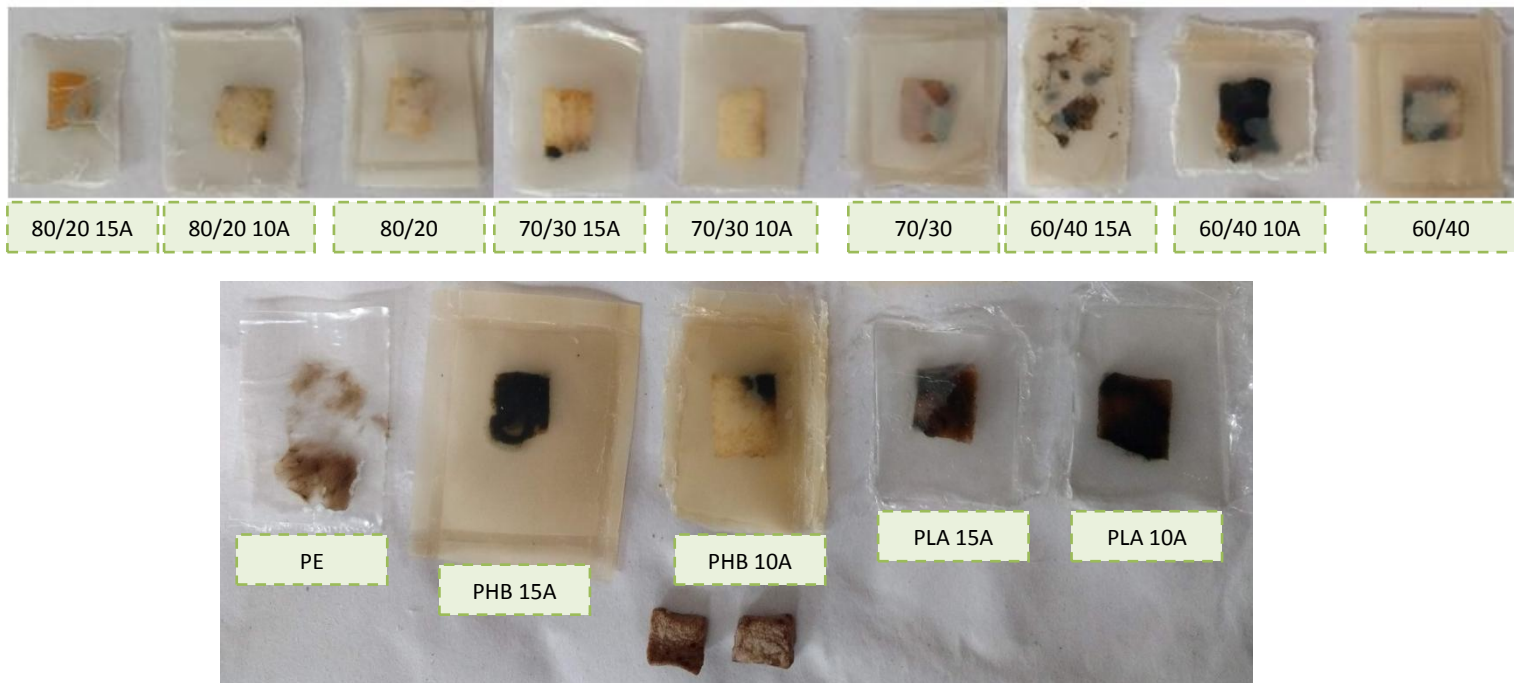


SEMANA 8



(i)

SEMANA 9



(j)

**Figura 33.** Fotografía de las manzanas frescas sin envoltorio y de las contenidas en las bolsas de distintas composiciones, durante las distintas semanas de almacenamiento.

## COMPARACIÓN CON MEZCLAS PLASTIFICADAS CON TB

En esta sección se realizó la comparación de los resultados obtenidos en este trabajo, con los obtenidos en un trabajo previo donde se utilizaron mezclas biodegradables con las mismas formulaciones de PLA y PHB, pero con el agregado de un plastificante de bajo peso molecular, el tributirato de glicerilo (TB). En dicho trabajo previo se estudió la influencia de la composición en la morfología, propiedades térmicas, mecánicas, migración en simulante y biodegradabilidad del material final [84]. Para la comparación de los diferentes materiales se seleccionaron las formulaciones que presentaron el mejor balance de propiedades, las que se indican en la Tabla 10. Se identificó con “A” al plastificante polimérico poliadipato de dietilenglicol y con “TB” al tributirato de glicerilo.

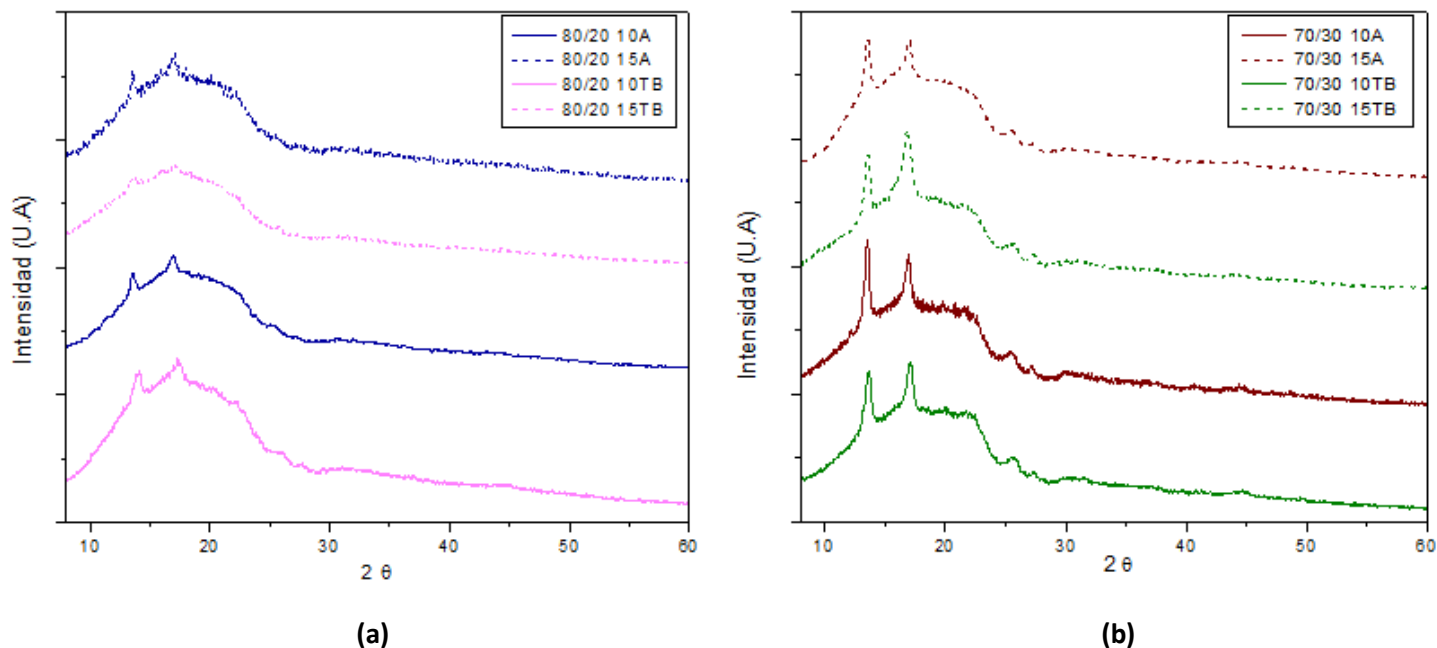
**Tabla 10.** Identificación y composiciones de las películas.

<b>Composiciones <i>PLA/PHB + % y tipo de plastificante</i></b>
<b>80/20 10A</b>
<b>80/20 15A</b>
<b>80/20 10TB</b>
<b>80/20 15TB</b>
<b>70/30 10A</b>
<b>70/30 15A</b>
<b>70/30 10TB</b>
<b>70/30 15TB</b>

## DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Mediante la técnica de Difracción de Rayos X se analizaron las estructuras cristalinas de las diferentes muestras. En la Figura 34 se observan los difractogramas de las mezclas 80/20 y 70/30, con 10 o 15% de ambos plastificantes. Se advierte que las muestras presentan comportamientos similares entre sí independientemente del tipo de plastificante. Por lo

tanto, se podría inferir que el tipo y contenido de plastificante analizado no tienen una incidencia significativa en la estructura cristalina.



**Figura 34.** Difractogramas de las mezclas: **(a)** 80/20 con 10% y 15% p/p de plastificante A y TB. **(b)** 70/30 con 10% y 15% p/p de plastificante A y TB.

## CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

En la Tabla 11 se muestran los resultados obtenidos mediante la técnica de DSC: temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusión ( $T_m$ ), temperatura de cristalización ( $T_c$ ), las entalpías de fusión ( $\Delta H_m$ ) y de cristalización ( $\Delta H_c$ ) para las mezclas con diferente tipo y contenido de plastificante.

**Tabla 11.** Propiedades térmicas de las películas mezcladas con diferente tipo y porcentaje de plastificante.

MUESTRA [PLA/PHB %A]	PLA						PHB			
	Tg(°C) 1*	Tc (°C) 1*	Tm (°C) 1*	$\Delta H_c$ (J/g) 1*	$\Delta H_m$ (J/g) 1*	Xc (%) 1*	Tg(°C) 2*	Tm (°C) 1*	$\Delta H_m$ (J/g) 1*	Xc (%) 1*
80/20 10A	41,5	83,3	154,3	-10,7	16,5	4,9	-12,3	166,7	3,7	19,9
80/20 10TB	38,1	84,3	151,9	-13,6	25	15,3	-14,8	165,7	6,6	22,8
80/20 15A	37,0	78,8	154,9	-8,6	22,8	12,2	-14,0	167,6	1,9	25
80/20 15TB	21,3	71,2	149,8	-9,4	29,8	27,4	-20,7	163	8,4	28,9
70/30 10A	41,4	86,5	154,6	-12,6	20,5	7,7	-9,5	167,0	11,0	39,4
70/30 10TB	38,3	81,5	151,6	-16	24,5	13	-8,6	164,7	13,1	29,8
70/30 15A	38,0	79,4	154,5	-8,0	22,1	13,8	-10,3	166,6	10,8	38,7
70/30 15TB	37,0	73,5	155,9	-7,7	29,1	32,8	-	168,19	9,23	21,1

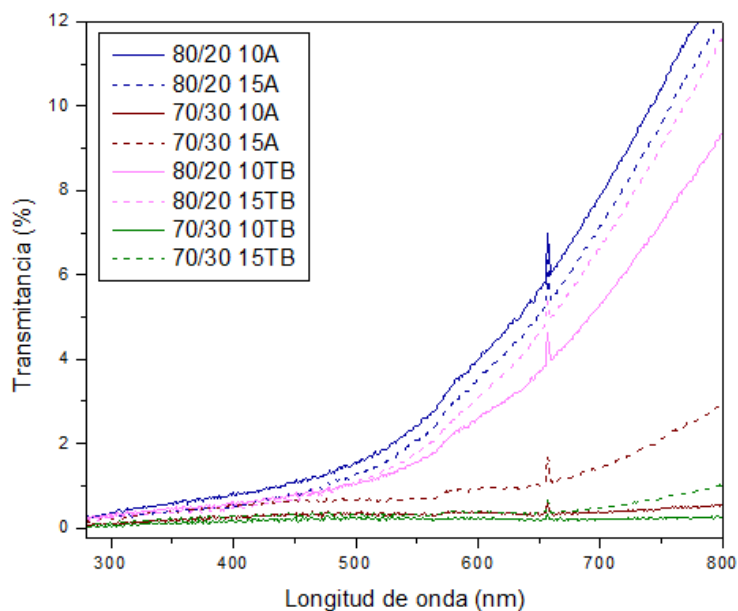
Al comparar los valores de Tabla 11 para el PLA, se observa que las formulaciones con plastificante TB presentaron Tg menores que las que contienen A. Entonces, podría interpretarse que TB posee un mayor efecto plastificante que A. Esto podría deberse a que el TB es una molécula sencilla y de bajo peso molecular lo que permite aumentar el volumen libre de la estructura [85], [86]. Por otra parte, un plastificante se agrega con el fin de separar las cadenas poliméricas para brindarle mayor movilidad a la estructura [86]. Debido a esto también el agregado de TB produjo un aumento del grado de cristalinidad del PLA y del PHB. A su vez, si bien A posee mayor peso molecular que TB, aún así es un polímero lineal y unido por enlaces tipo éster que pueden actuar como articulación entre cadenas para brindar mayor movilidad [87].

En general, el agregado de TB disminuyó más las Tc del PLA de las muestras y esto podría entenderse como la disminución de las fuerzas intermoleculares generando un mayor efecto plastificante [85]. Las temperaturas de fusión del PLA y del PHB, no se modificaron de acuerdo al tipo o contenido de plastificante.

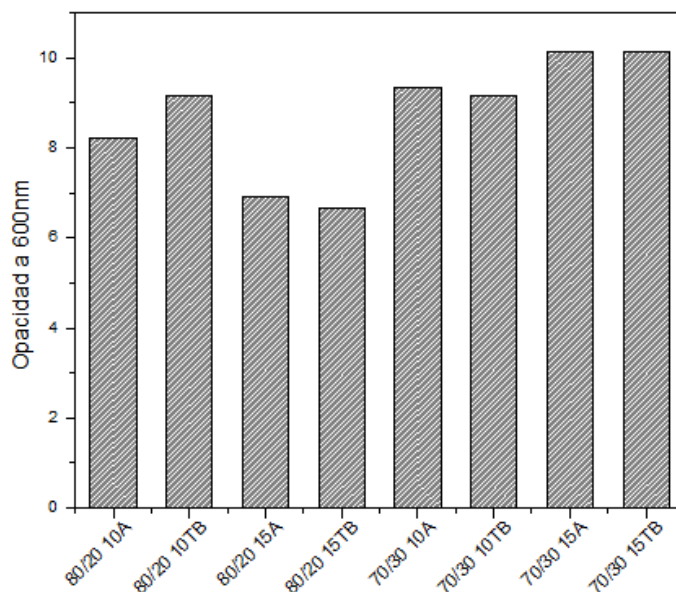


## TRANSMITANCIA UV- VISIBLE

A partir del gráfico de transmitancia (Figura 35) y del histograma de opacidad (Figura 36) podría deducirse que el tipo de plastificante seleccionado no tuvo incidencia significativa en las propiedades ópticas de las películas. Las mezclas con los resultados más adecuados para su utilización como envases fueron las 80/20, sin importar el tipo de plastificante, según lo explicado anteriormente.



**Figura 35.** Gráfico de Transmitancia (%) vs Longitud de onda (nm) para: 80/20, 70/30 con 10 y con 15% p/p de plastificante A y TB.



**Figura 36.** Gráfico de barras que representa la opacidad de las muestras considerada a una longitud de onda de 600nm para: 80/20, 70/30 con 10 y con 15% p/p de plastificante A y TB.

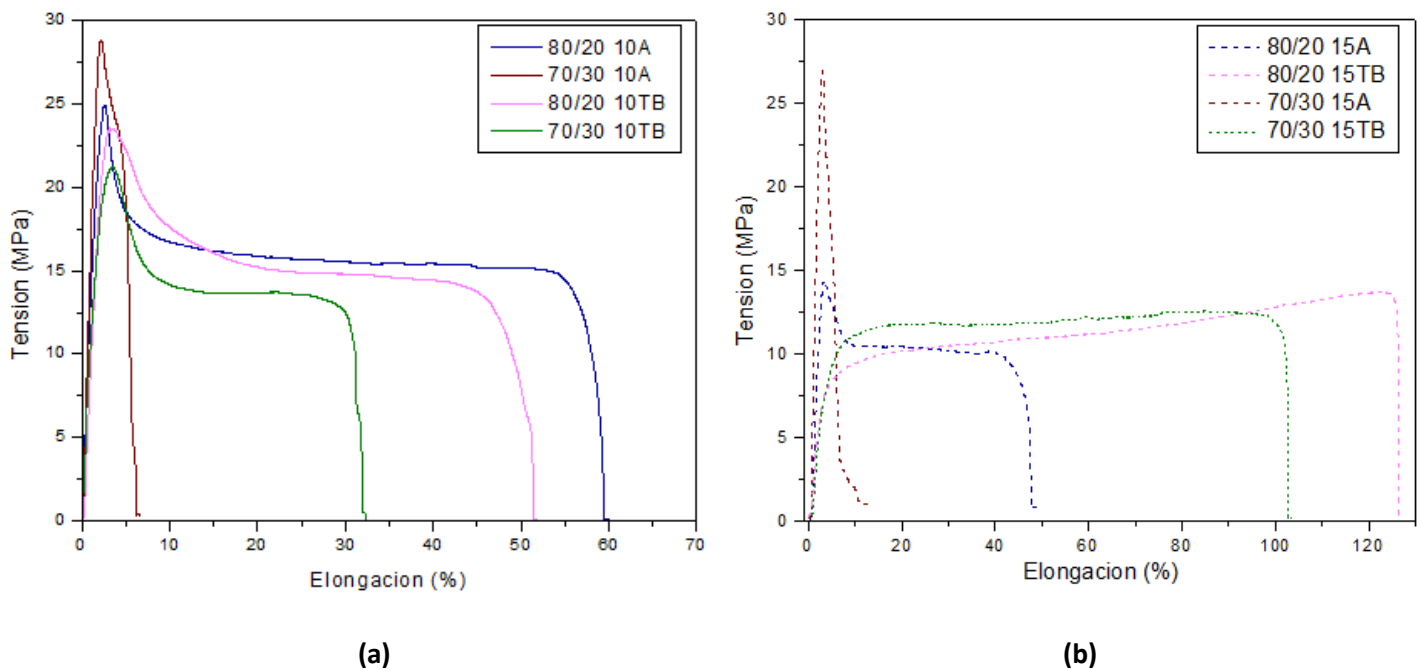
## TRACCIÓN UNIAXIAL

A partir de los ensayos de tracción uniaxial se determinaron las propiedades mecánicas de las mezclas: la elongación máxima a la rotura, el módulo elástico y las tensiones máximas alcanzadas (Figura 37). Para todos los casos analizados el agregado de un 5% más de plastificante aumentó la elongación a la rotura a la vez que disminuyó el módulo de Young y la tensión máxima (Figura 38), es decir, aumentó la ductilidad del material.

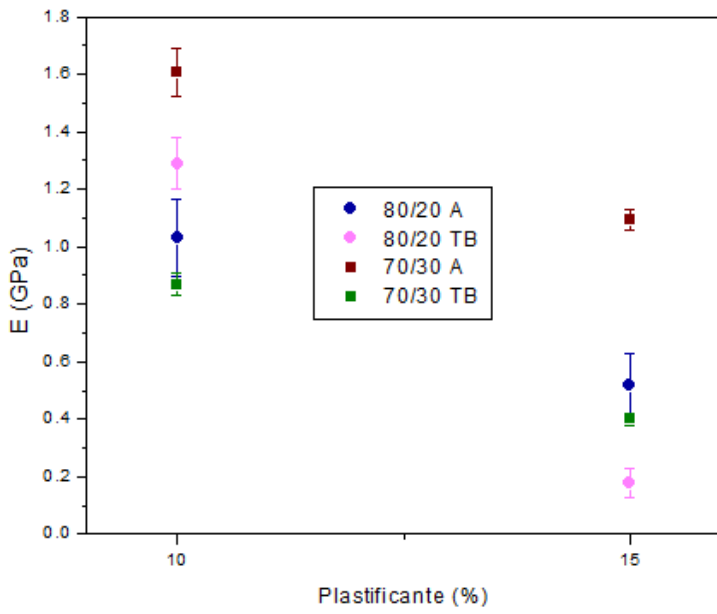
Las mezclas 80/20 y 70/30 con 15% de TB fueron las que presentaron una mayor elongación a la rotura, lo que se condice con el menor valor de  $T_g$  (Tabla 11). Por lo tanto, estos materiales tendrían mayor volumen libre y mayor movilidad de las cadenas poliméricas para acomodarse en la dirección de la carga aplicada, presentando así el plateau gomoso más extendido [88], [89]. Este comportamiento flexible podría atribuirse a un mayor efecto plastificante por parte de TB. A pesar de que la mezcla 80/20 10A fue la que mostró un elevado valor de  $T_g$  (Tabla 11), elongó aproximadamente un 60% [88]. Esto

puede deberse a que este material presentó el menor porcentaje de cristalinidad tanto del PLA como del PHB. Las propiedades mecánicas  $E$ ,  $\epsilon$  y  $\sigma_e$  no son intrínsecas de la mezcla polimérica, no dependen netamente del plastificante, sino de la estructura química y los defectos del material [90].

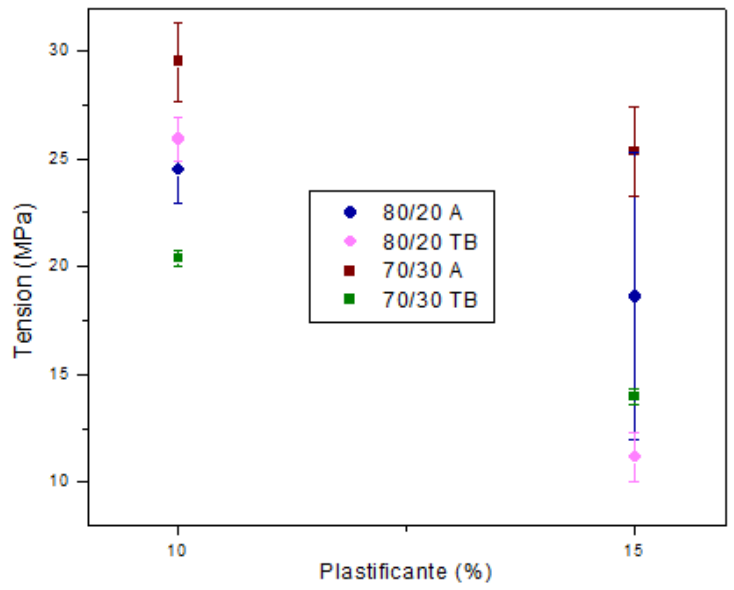
Por otra parte, el material de la mezcla 70/30 10A alcanzó el mayor valor de módulo de Young y la mayor tensión máxima. Estos resultados se condicen con los obtenidos en el DSC donde se observó que dicho material fue el que presentó mayor grado de cristalinidad de PHB. En general, una mezcla polimérica presentaría elevado  $E$  y elevada tensión por la cantidad, forma y disposición de los cristales en la estructura, ya que ellos actúan como puntos de entrecruzamiento y endurecen la red polimérica [88].



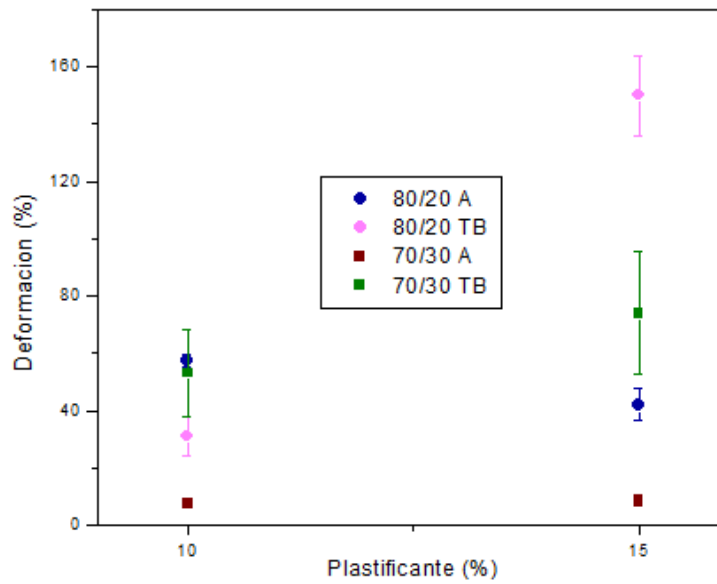
**Figura 37.** Curvas de Tensión (MPa) vs Elongación a la rotura (%) para: **(a)** 80/20 y 70/30 con 10% p/p de A y TB; **(b)** 80/20 y 70/30 con 15% p/p de A y TB.



(a)



(b)

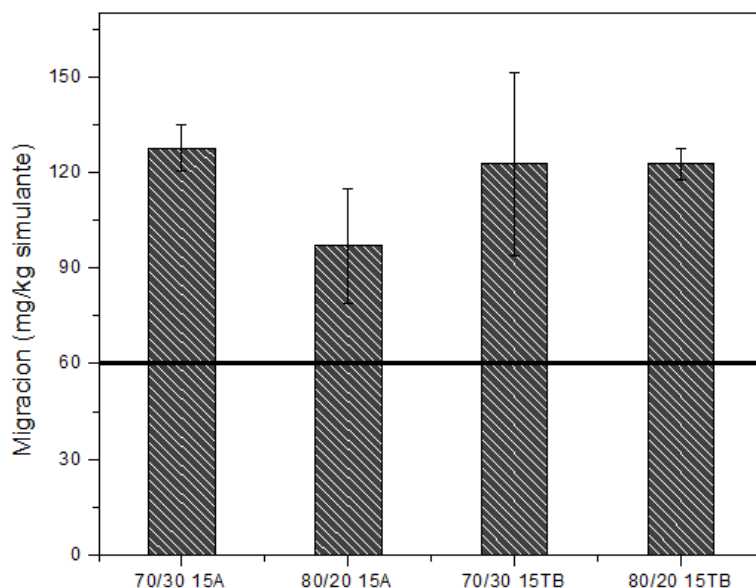


(c)

**Figura 38.** (a) Módulo de Young E (GPa) vs Plastificante (%); (b) Tensión máxima (MPa) vs Plastificante (%); (c) Elongación a la rotura (%) vs Plastificante (%).

## MIGRACIÓN EN SIMULANTE

A partir de la Figura 39 se observa que los cuatro materiales elegidos por su mejor balance de propiedades superan el límite establecido por la regulación, de 60 mg/kg de simulante alimenticio [61]. Sin embargo, la mezcla 80/20 15A fue la que presentó el menor valor; este resultado podría deberse al mayor peso molecular que posee el plastificante polimérico, y a la dificultad que le presenta migrar hacia el simulante alimenticio.



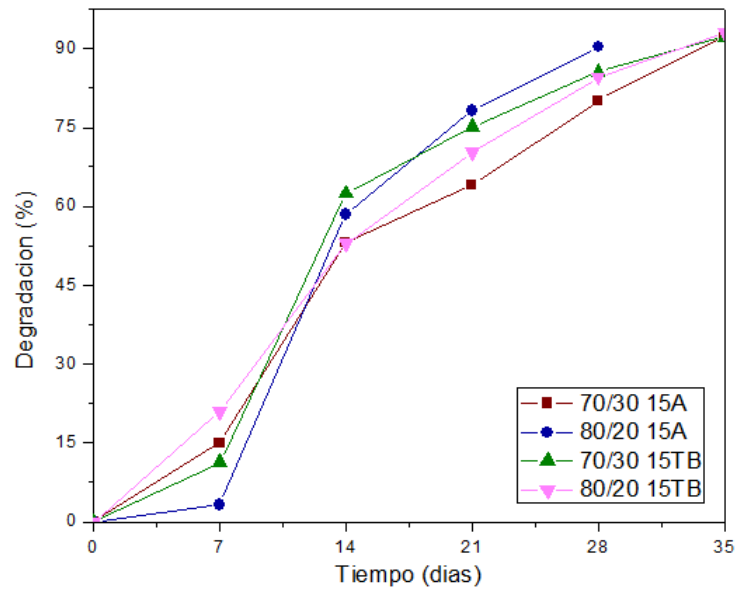
**Figura 39.** Valores de migración para: 80/20, 70/30 con 10 y con 15 % p/p de plastificante A y TB, expresados en mg/kg de simulante alimenticio.

## ENSAYO DE BIODEGRADACIÓN

En la Figura 40 se observa cómo el agregado de ambos plastificantes muestra un comportamiento similar de desintegración de las mezclas a lo largo de todas las semanas del ensayo de degradación en condiciones de compostaje.

Luego de transcurridos 35 días de incubación, las muestras presentaron un porcentaje de degradación mayor al 90%, corroborando así su condición de materiales

compostables según la norma ISO20200, que establece un 90% de desintegración dentro de los 90 días del ensayo [62].



**Figura 40.** Gráfica de Porcentaje de degradación (%) vs Tiempo (días) para: 80/20, 70/30 con 10 y con 15 % p/p de plastificante A y TB.

## CONSERVACIÓN DE FRUTAS FRESCAS

En la Figura 41 pueden apreciarse los diferentes materiales estudiados con pequeños trozos de manzana en su interior a la quinta semana de conservación bajo refrigeración. En todos los casos las frutas dentro de las bolsas con el plastificante polimérico mostraron un buen aspecto de conservación. Mientras que las manzanas dentro de los envases plastificados con TB se vieron oxidadas con un color característico de descomposición.

## Semana 5



(a)



(b)

**Figura 41.** Fotografía de las bolsas que contienen manzana en la quinta semana de conservación bajo refrigeración para: **(a)** Mezclas con TB. **(b)** Mezclas con A.

Finalmente, de acuerdo a los resultados obtenidos de la comparación, se podría concluir que las mezclas 80/20 plastificadas fueron las que presentaron un mejor balance entre propiedades. Particularmente, la muestra 80/20 15A es la que presentaría un mejor desempeño global para utilizarse como envase biodegradable, considerando que mostró un comportamiento similar a la 80/20 15TB con respecto a la biodegradación pero con un menor valor de migración en simulante y mejor conservación de la fruta fresca.

## CONCLUSIONES GENERALES

Se obtuvieron y caracterizaron mezclas basadas en diferentes porcentajes de PLA, PHB y poliadipato de dietilenglicol como plastificante polimérico, resultando en películas macroscópicamente homogéneas luego del mezclado y prensado.

A partir de los resultados de DSC se detectaron dos temperaturas de transición vítrea correspondientes a cada uno de los polímeros, lo que coincidió con la presencia de dos fases en la morfología observada en las micrografías SEM. Además, los valores de las Tg se encontraron desplazados respecto de las temperaturas de los componentes puros, indicando cierta interacción entre los polímeros. El porcentaje de cristalinidad del PLA aumentó con el contenido de plastificante en las mezclas, debido a la mayor movilidad de las cadenas poliméricas por la disminución de la Tg; y con el contenido de PHB en la mezcla, ya que éste actuaría como agente nucleante. Además, por medio de DRX se determinó que la estructura cristalina de los polímeros no se modificó ni al realizar la mezcla entre ellos, ni por el agregado del plastificante, ya que no aparecieron nuevos picos en ninguno de los casos estudiados.

Con respecto a la caracterización en el rango UV-visible, las películas de PLA resultaron marcadamente más transparentes que las de PHB. Por lo tanto, se observa que el aumento en el contenido de PHB en las mezclas provoca una disminución en la transmitancia de la luz incidente, mientras que el agregado de plastificante las vuelve más transparentes. Se determinó que los materiales analizados presentan mejores propiedades de barrera a la luz ultravioleta que los materiales tradicionales destinados a envasado.

Al analizar las propiedades mecánicas obtenidas por ensayos de tracción uniaxial, se encontró una mejora significativa en la elongación a la rotura con el agregado de plastificante, y una disminución en los valores de módulo de Young y tensión máxima. Las formulaciones de 80/20 plastificadas fueron las que mostraron el mejor desempeño.

Se observó que la mayoría de las composiciones sin plastificante presentaron valores de migración en simulante alimenticio menores o cercanos al límite permitido por



la regulación, mientras que el agregado de plastificante aumenta este valor. Por lo que se podría concluir que la mayor proporción de material migrado corresponde al plastificante. Además, todas las muestras estudiadas resultaron ser totalmente biodegradables de acuerdo a los resultados de desintegración en compostaje.

En cuanto al desempeño de las mezclas como bolsas para la conservación de manzanas, se observó que en la mayoría de los envoltorios la fruta se preserva mejor que estando dentro de una bolsa de PE de uso convencional o sin envolver.

En general, y teniendo en cuenta todos los resultados obtenidos, las formulaciones plastificadas 80/20 resultaron en los materiales con mejor balance de propiedades. Estas mezclas presentaron la mayor elongación a la rotura, una elevada resistencia mecánica, baja opacidad y buena transparencia en el rango UV-visible. Las manzanas conservadas dentro de estos envoltorios resultaron en un muy buen aspecto al cabo de varias semanas. Si bien los materiales superaron el límite de migración en simulante alimenticio establecido, resultaron ser películas totalmente biodegradables.

Finalmente, como resultado de la comparación de las películas con el agregado del plastificante polimérico con las obtenidas con el plastificante de bajo peso molecular, se concluye que las mezclas 80/20 plastificadas presentaron un mejor balance de propiedades. Específicamente, la mezcla 80/20 15A mostró un mejor desempeño global para su uso como envase biodegradable. Si bien presentó una desintegración similar a la 80/20 15TB en condiciones de compostaje, el valor de migración en simulante alimenticio fue menor y la fruta fresca en los envoltorios se conservó en mejor estado.

## TRABAJOS A FUTURO

A continuación se proponen algunas actividades para desarrollar en una futura investigación:

- Realizar el ensayo de biodegradación y el de migración en simulante de la muestra 80/20 10A.
- Considerando que el ensayo de migración es determinante por el potencial uso como envases de alimentos habría que realizar una formulación con menos contenido plastificante polimérico para reducir la migración al simulante.
- Realizar ensayos de permeación de vapor para correlacionar resultados del ensayo de conservación de fruta fresca.
- Estudiar la viscosidad para analizar potenciales métodos de fabricación de envases.
- Desarrollar mezclas con PLA y PHB utilizando otro plastificante polimérico, realizando las comparaciones mecánicas, térmicas y morfológicas pertinentes, y encontrar la mezcla cuyo plastificante incorporado favorezca a cumplir con el requisito de migración en simulante alimenticio de la normativa europea.
- Realizar un análisis de factibilidad económica para la producción de los materiales expuestos, teniendo en cuenta el método de procesamiento y la posterior utilización.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] V. Trinetta, «Edible Packaging», en *Reference Module in Food Science*, Elsevier, 2016.
- [2] «Europe Plastics Demand By Segment», *Plastics Insight*, 29-mar-2016. [En línea]. Disponible en: <https://www.plasticsinsight.com/europe-plastics-demand-segment/>. [Accedido: 13-may-2019].
- [3] «Global Plastic Polymer Utilisation By End Use Application», *Plastics Insight*, 26-mar-2016. [En línea]. Disponible en: <https://www.plasticsinsight.com/global-plastic-polymer-utilisation-end-use-application/>. [Accedido: 13-may-2019].
- [4] V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, y M. D. Rosa, «Biodegradable polymers for food packaging: a review», *Trends in Food Science & Technology*, vol. 19, n.º 12, pp. 634-643, dic. 2008.
- [5] A. Sorrentino, G. Gorrasi, y V. Vittoria, «Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications», *Trends in food science & technology*, 2007.
- [6] G. L. Robertson, «Food Packaging Technology, Coles R, McDowell D, Kirwan MJ (eds). Blackwell: Oxford, UK. ISBN 1-84127-221-3. Published in the USA and Canada (only) by CRC Press LLC, Boca Raton, FL, USA. ISBN 0-8493-9788-X. 346 pages.», *Packag. Technol. Sci.*, vol. 17, n.º 6, pp. 333-335, nov. 2004.
- [7] «The Behaviour of PVC in Landfill», p. 91.
- [8] L. Lebreton *et al.*, «Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic», *Sci Rep*, vol. 8, n.º 1, pp. 1-15, mar. 2018.
- [9] J. C. Krause y S. Bräger, «Marine Nature Conservation in Europe 2006», p. 279.
- [10] «Caroline Power - A Plastic Ocean», *In focus*. [En línea]. Disponible en: <http://www.infocusorg.com/3/post/2017/11/caroline-power-a-plastic-ocean.html>. [Accedido: 28-oct-2019].
- [11] K. Marsh y B. Bugusu, «Food Packaging? Roles, Materials, and Environmental Issues», *J Food Science*, vol. 72, n.º 3, pp. R39-R55, abr. 2007.
- [12] A. Ashok, R. Abhijith, y C. R. Rejeesh, «Material characterization of starch derived bio degradable plastics and its mechanical property estimation», *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, n.º 1, pp. 2163-2170, 2018.
- [13] «Global Status of the Production of Biobased Packaging Materials - Bastioli - 2001 - Starch - Starch - Wiley Online Library». [En línea]. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1521-379X%28200108%2953%3A8%3C351%3A%3AAID-STAR351%3E3.0.CO%3B2-R>. [Accedido: 15-may-2019].

- [14] H. P. S. Abdul Khalil *et al.*, «A review on nanocellulosic fibres as new material for sustainable packaging: Process and applications», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 64, pp. 823-836, oct. 2016.
- [15] EUBIO\_Admin, «Materials», *European Bioplastics e.V.* .
- [16] EUBIO\_Admin, «Biodegradable», *European Bioplastics e.V.* .
- [17] «Biodegradabilidad y Compostabilidad», *Materbi.* .
- [18] «BIODEGRADABLE POLYMER/BIOPOLYMER MATRICES | CapitalEnergy». [En línea]. Disponible en: <http://capitalenergy.biz/?p=17572>. [Accedido: 22-may-2019].
- [19] «John, M.J. and Thomas, S. (2008) Biofibres and Biocomposites. Carbohydrate Polymers, 71, 343-364. - References - Scientific Research Publishing». [En línea]. Disponible en: [https://www.scirp.org/\(S\(i43dyn45teexjx455qlt3d2q\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1451536](https://www.scirp.org/(S(i43dyn45teexjx455qlt3d2q))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1451536). [Accedido: 15-may-2019].
- [20] D. Z. Bucci, L. B. B. Tavares, y I. Sell, «PHB packaging for the storage of food products», *Polymer Testing*, vol. 24, n.º 5, pp. 564-571, ago. 2005.
- [21] K. Sudesh, H. Abe, y Y. Doi, «Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters», *Progress in Polymer Science*, vol. 25, n.º 10, pp. 1503-1555, dic. 2000.
- [22] A. A.-A. Abdullah, *Microbial-based Polyhydroxyalkanoates*. Smithers Rapra, 2015.
- [23] V. P. Cyras, N. G. Fernández, y A. Vázquez, «Biodegradable films from PHB-8HV copolymers and polyalcohols blends: crystallinity, dynamic mechanical analysis and tensile properties», *Polymer International*, vol. 48, n.º 8, pp. 705-712, 1999.
- [24] D. A. D'Amico, L. B. Manfredi, y V. P. Cyras, «Crystallization behavior of poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites based on modified clays: Effect of organic modifiers», *Thermochimica Acta*, vol. 544, pp. 47-53, sep. 2012.
- [25] P. Bordes, E. Pollet, y L. Avérous, «Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems», *Progress in Polymer Science*, vol. 34, n.º 2, pp. 125-155, feb. 2009.
- [26] A. de Almeida y J. A. Ruiz, «Bioplásticos: una alternativa ecológica.», p. 12, 2004.
- [27] «Production and applications of biobased packaging materials for the food industry: Food Additives & Contaminants: Vol 19, No sup1». [En línea]. Disponible en: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02652030110087483>. [Accedido: 24-may-2019].
- [28] V. K. Rastogi y P. Samyn, «Bio-Based Coatings for Paper Applications», *Coatings*, vol. 5, n.º 4, pp. 887-930, dic. 2015.

- [29] K. C. C. de Carvalho, S. R. Montoro, M. O. H. Cioffi, y H. J. C. Voorwald, «Chapter 13 - Polyhydroxyalkanoates and Their Nanobiocomposites With Cellulose Nanocrystals», en *Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems*, S. Thomas, R. Shanks, y S. Chandrasekharakurup, Eds. Boston: William Andrew Publishing, 2016, pp. 261-285.
- [30] M. P. Arrieta *et al.*, «Plasticized poly(lactic acid)-poly(hydroxybutyrate) (PLA-PHB) blends incorporated with catechin intended for active food-packaging applications», *J. Agric. Food Chem.*, vol. 62, n.º 41, pp. 10170-10180, oct. 2014.
- [31] G. Jiang *et al.*, «Carbon Sources for Polyhydroxyalkanoates and an Integrated Biorefinery», *Int J Mol Sci*, vol. 17, n.º 7, jul. 2016.
- [32] A. Anjum, M. Zuber, K. M. Zia, A. Noreen, M. N. Anjum, y S. Tabasum, «Microbial production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and its copolymers: A review of recent advancements», *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 89, pp. 161-174, ago. 2016.
- [33] matias, «Ácido poliláctico (PLA)», 29-nov-2009. [En línea]. Disponible en: <https://www.textoscientificos.com/polimeros/acido-polilactico>. [Accedido: 24-may-2019].
- [34] T. Mekonnen, P. Mussone, H. Khalil, y D. Bressler, «Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications», *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n.º 43, pp. 13379-13398, oct. 2013.
- [35] «Aplicaciones del PLA». [En línea]. Disponible en: [http://www.eis.uva.es/~biopolimeros/monica/aplicaciones\\_del\\_pla.htm](http://www.eis.uva.es/~biopolimeros/monica/aplicaciones_del_pla.htm). [Accedido: 24-may-2019].
- [36] T. Gerard y T. Budtova, «Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoate blends», *European Polymer Journal*, vol. 48, n.º 6, pp. 1110-1117, jun. 2012.
- [37] M. A. Abdelwahab, A. Flynn, B.-S. Chiou, S. Imam, W. Orts, y E. Chiellini, «Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends», *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, n.º 9, pp. 1822-1828, sep. 2012.
- [38] M. Rahman y C. S. Brazel, «The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges», *Progress in Polymer Science*, vol. 29, n.º 12, pp. 1223-1248, dic. 2004.
- [39] J.-L. Audic, D. Reyx, y J.-C. Brosse, «Migration of additives from food grade polyvinyl chloride (PVC) films: Effect of plasticization by polymeric modifiers instead of conventional plasticizers», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 89, n.º 5, pp. 1291-1299, ago. 2003.
- [40] «Effect of plasticizers on mechanical, electrical, permanence, and thermal properties of poly(vinyl chloride) - Shah - 2003 - Journal of Applied Polymer Science - Wiley Online Library». [En línea]. Disponible en:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.13049>. [Accedido: 13-may-2019].

- [41] FBR BP Biorefinery & Sustainable Value Chains *et al.*, «Bio-based and biodegradable plastics : facts and figures : focus on food packaging in the Netherlands», Wageningen Food & Biobased Research, Wageningen, 2017.
- [42] «Modern Plastics Encyclopedia: Mid-October 1988 Issue, Volume 65, Number 11 by Joan Agranoff: McGraw-Hill - Zubaal-Books». [En línea]. Disponible en: <https://www.abebooks.com/Modern-Plastics-Encyclopedia-Mid-October-1988-Issue/22588291252/bd>. [Accedido: 24-may-2019].
- [43] C. A. Finch, «Polymer handbook: Third edition Edited by J. Brandrup and E. H. Immergut, Wiley-Interscience, Chichester, 1989. pp. ix + parts I to VIII, price £115.00/\$;175.00. ISBN 0-471-81244-7», *Brit. Poly. J.*, vol. 23, n.º 3, pp. 277-277, 1990.
- [44] M. BIRON, «Propriétés des thermoplastiques - Tableaux comparatifs», *Ref : TIP100WEB - «Plastiques et composites»*, 10-oct-1998. [En línea]. Disponible en: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-plastiques-et-composites-tiaam/archive-1/proprietes-des-thermoplastiques-am3306/>. [Accedido: 24-may-2019].
- [45] J. L. M. Rodríguez, «MICROESTRUCTURA MOLECULAR Y PROPIEDADES FISICAS DEL PVC. NUEVAS CORRELACIONES CON CONFIGURACIONES LOCALES TERMINALES DE SECUENCIAS TÁCTICAS», p. 166.
- [46] B. Post, «X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. Harold P. Klug and Leroy E. Alexander, John Wiley & Sons, New York, 1974, pp. 960. \$37.50», *X-Ray Spectrom.*, vol. 4, n.º 4, pp. A18-A18, oct. 1975.
- [47] S. Suriñach, M. D. Baro, S. Bordas, N. Clavaguera, y M. T. Clavaguera-Mora, «La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales», vol. 31, n.º 1, p. 8, 1992.
- [48] «9788488301888: Técnicas de Microscopía, Micromanipulación y Análisis de Imagen. II Reunión Científica En Biología Celular y Molecular (Cursos, congresos, simposios) - IberLibro: 848830188X». [En línea]. Disponible en: <https://www.iberlibro.com/9788488301888/T%C3%A9nicas-Microscop%C3%ADa-Micromanipulaci%C3%B3n-An%C3%A1lisis-Imagen-848830188X/plp>. [Accedido: 28-oct-2019].
- [49] «Microscopia Electrónica de Barrido», *Scribd*. [En línea]. Disponible en: <https://es.scribd.com/document/401629748/Microscopia-Electronica-de-Barrido>. [Accedido: 28-may-2019].
- [50] «Fundamentals of sputtering». [En línea]. Disponible en: <http://www.thfc.de/fundamentals-of-sputtering>. [Accedido: 19-ago-2019].

- [51] M. I. Litter, M. A. Armienta, y S. S. Farías, «Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos», p. 14.
- [52] N. N. Nazmi, M. I. N. Isa, y N. M. Sarbon, «Preparation and characterization of chicken skin gelatin/CMC composite film as compared to bovine gelatin film», *Food Bioscience*, vol. 19, pp. 149-155, sep. 2017.
- [53] «(PDF) Introduccion a la Ciencia e Ingenieria de los Materiales (WILLIAM CALLISTER JR.) | Nykoll ニコル - Academia.edu». [En línea]. Disponible en: [https://www.academia.edu/21549297/Introduccion\\_a\\_la\\_Ciencia\\_e\\_Ingenieria\\_de\\_lo\\_s\\_Materiales\\_WILLIAM\\_CALLISTER\\_JR.\\_](https://www.academia.edu/21549297/Introduccion_a_la_Ciencia_e_Ingenieria_de_lo_s_Materiales_WILLIAM_CALLISTER_JR._) [Accedido: 15-ago-2019].
- [54] G. E. Dieter, «Mechanical metallurgy», p. 646.
- [55] M. P. Suárez, «CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MEDIANTE NANOINDENTACIÓN Y MICROSCOPIA DE BARRIDO POR SONDA COMBINADAS», *Acta Microscopica*, vol. 25, p. 2, 2016.
- [56] «(PDF) Indentation techniques: Mechanical properties measurement of ceramics». [En línea]. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/262467380\\_Indentation\\_techniques\\_Mechanical\\_properties\\_measurement\\_of\\_ceramics](https://www.researchgate.net/publication/262467380_Indentation_techniques_Mechanical_properties_measurement_of_ceramics). [Accedido: 15-ago-2019].
- [57] J. M. Meza, C. A. Chaves, y J. M. Vélez, «INDENTATION TECHNIQUES: MECHANICAL PROPERTIES MEASUREMENT OF CERAMICS», *DYNA*, vol. 73, n.º 149, pp. 81-93, jul. 2006.
- [58] R. LLC, «“Berkovich tip” on Revolv.com». [En línea]. Disponible en: <https://www.revolv.com/page/Berkovich-tip?smv=239487>. [Accedido: 19-ago-2019].
- [59] E. A. Avendaño Florez, E. Castillo Serna, y D. C. Sinuco León, «Ensayo de migración global en empaques para alimentos: evaluación de patrones internos alternativos», *Rev. colomb. quim.*, vol. 47, n.º 1, pp. 34-40, ene. 2018.
- [60] S. C. George y S. Thomas, «Transport phenomena through polymeric systems», *Progress in Polymer Science*, vol. 26, n.º 6, pp. 985-1017, ago. 2001.
- [61] «EUR-Lex - 32011R0010 - EN - EUR-Lex». [En línea]. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32011R0010>. [Accedido: 16-ago-2019].
- [62] «Norma ISO 20200:2015». [En línea]. Disponible en: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/iso/?c=063367>. [Accedido: 19-ago-2019].
- [63] M. L. Iglesias Montes, D. A. D’amico, L. B. Manfredi, y V. P. Cyras, «Effect of Natural Glyceryl Tributryrate as Plasticizer and Compatibilizer on the Performance of Bio-Based Polylactic Acid/poly(3-hydroxybutyrate) Blends», *J Polym Environ*, vol. 27, n.º 7, pp. 1429-1438, jul. 2019.

- [64] B. M. P. Ferreira, C. A. C. Zavaglia, y E. A. R. Duek, «Films of PLLA/PHBV: Thermal, morphological, and mechanical characterization», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 86, n.º 11, pp. 2898-2906, dic. 2002.
- [65] S. Arrieta y N. D. Fatima, «Evaluación de la Procesabilidad, Miscibilidad y Estabilidad Térmica de Mezclas de Polibutilen tereftalato y Poliéter imida», p. 84.
- [66] B. Imre, «Interactions, structure and properties in poly(lactic acid)/thermoplastic polymer blends», *Express Polymer Letters*, vol. 8, pp. 2-14, oct. 2013.
- [67] D. A. D'amico, M. L. Iglesias Montes, L. B. Manfredi, y V. P. Cyras, «Fully bio-based and biodegradable polylactic acid/poly(3-hydroxybutyrate) blends: Use of a common plasticizer as performance improvement strategy», feb. 2016.
- [68] Z. Bartczak, A. Galeski, M. Kowalczyk, M. Sobota, y R. Malinowski, «Tough blends of poly(lactide) and amorphous poly([R,S]-3-hydroxy butyrate) – morphology and properties», *European Polymer Journal*, vol. 49, n.º 11, pp. 3630-3641.
- [69] M. P. Arrieta, E. Fortunati, F. Dominici, E. Rayón, J. López, y J. M. Kenny, «PLA-PHB/cellulose based films: Mechanical, barrier and disintegration properties», *Polymer Degradation and Stability*, vol. 107, pp. 139-149, sep. 2014.
- [70] M. Zhang y N. L. Thomas, «Blending polylactic acid with polyhydroxybutyrate: The effect on thermal, mechanical, and biodegradation properties», *Advances in Polymer Technology*, vol. 30, n.º 2, pp. 67-79.
- [71] A. Larena, F. Millán, G. Pérez, y G. Pinto, «Effect of surface roughness on the optical properties of multilayer polymer films», *Applied Surface Science*, vol. 187, n.º 3-4, pp. 339-346, feb. 2002.
- [72] D. Deger y S. H. Ashoor, «Light-Induced Changes in Taste, Appearance, Odor, and Riboflavin Content of Cheese», *Journal of Dairy Science*, vol. 70, n.º 7, pp. 1371-1376, jul. 1987.
- [73] S. Mali, M. V. E. Grossmann, M. A. García, M. N. Martino, y N. E. Zaritzky, «Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films», *Carbohydrate Polymers*, vol. 56, n.º 2, pp. 129-135, jun. 2004.
- [74] F. J. Rodriguez-Gonzalez, B. A. Ramsay, y B. D. Favis, «High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene», *Polymer*, vol. 44, n.º 5, pp. 1517-1526, mar. 2003.
- [75] «The Top 3 Plastic Additives for UV Stabilization - Craftech Industries - High-Performance Plastics - (518) 828-5001», *Craftech Industries*, 22-abr-2014. .
- [76] S. Br y s P. 3 years ago A. a 4 minute read, «Bioplastic Advancements Show Promise for Biodegradable Milk, Juice, Food Packaging», *Sustainable Brands*, 25-abr-2016. [En línea]. Disponible en: <https://sustainablebrands.com/read/chemistry-materials-packaging/bioplastic-advancements-show-promise-for-biodegradable-milk-juice-food-packaging>. [Accedido: 24-sep-2019].



- [77] Q. Zia, R. Androsch, y H.-J. Radusch, «Effect of the structure at the micrometer and nanometer scales on the light transmission of isotactic polypropylene», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 117, n.º 2, pp. 1013-1020, jul. 2010.
- [78] C. Bastiaansen, H.-W. Schmidt, T. Nishino, y P. Smith, «Transparency and dichroism of ultra-drawn UHMW-PE films in the visible wavelength range», *Polymer*, vol. 34, n.º 18, pp. 3951-3954, sep. 1993.
- [79] M. P. Arrieta, J. López, A. Hernández, y E. Rayón, «Ternary PLA–PHB–Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications», *European Polymer Journal*, vol. 50, pp. 255-270.
- [80] S. P. A. Ponce y P. A. González, «POLIETILENO DE ALTA Y BAJA DENSIDAD», p. 16.
- [81] R. Blackleat, «Materials Science and Engineering 7th Edition - William D. Callister.pdf».
- [82] E. Fortunati *et al.*, «New multifunctional poly(lactide acid) composites: Mechanical, antibacterial, and degradation properties», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 124, n.º 1, pp. 87-98, abr. 2012.
- [83] M. Arena, C. Abbate, K. Fukushima, y M. Gennari, «Degradation of poly(lactic acid) and nanocomposites by *Bacillus licheniformis*», *Environmental science and pollution research international*, vol. 18, pp. 865-70, jul. 2011.
- [84] A. Giacomini, «Materiales totalmente biodegradables basados en Polihidroxitirato (PHB) y Ácido Poliláctico (PLA) para su potencial aplicación en envases.» nov-2018.
- [85] K. Cttt, «Fundamental Principles of Polymeric Materials-Wiley (2012) 3rd Edition by Christopher S. Brazel, Stephen L. Rosen».
- [86] A. Horta Zubiaga, *Macromoléculas Volumen 1 y 2*. UNED, MADRID, 2002.
- [87] F. Billmeyer Wallace, *Ciencia de los polímeros*. Barcelona : Reverté, 2009.
- [88] R. W. Hertzberg y R. P. Vinci, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 5th ed. 2012.
- [89] R. W. Lenz, «Experiments in polymer science, Edward A. Collins, Jan Bares, Fred W. Billmeyer, Jr., Wiley-Interscience, New York, 1973. 530 pp. \$16.95.», *J. Polym. Sci. B Polym. Lett. Ed.*, vol. 12, n.º 9, pp. 535-536, sep. 1974.
- [90] W. Hayden y W. G. Moffatt, *Propiedades mecánicas*. Limusa, 1968.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
DE MAR DEL PLATA

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



Facultad de Ingeniería  
Universidad Nacional de Mar del Plata