



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA**

**INGENIERÍA MECÁNICA – DISEÑO MECÁNICO**

**EFFECTO DE LA APLICACIÓN DE UN TRATAMIENTO CORONA SOBRE LA  
ADHESIÓN SUPERFICIAL DE UN MATERIAL BICAPA PAPEL - POLÍMERO  
BIODEGRADABLE**

**TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA MECÁNICA**

**PRESENTA:**

**OMAR GONZÁLEZ HERNÁNDEZ**

**TUTORA PRINCIPAL:**

**DRA. MAGDALENA TRUJILLO BARRAGÁN  
FACULTAD DE INGENIERÍA**

**MÉXICO, CDMX, NOVIEMBRE 2022**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Dedicatoria

*A mis padres, Rosa y Omar, por haberme dado su apoyo todos estos años, por ser el mayor incentivo para lograr mis objetivos y por brindarme las herramientas para ser lo que soy hoy.*

*A mi hermano Carlos y a mi abuela María que día a día con su paciencia, apoyo y cariño me impulsan a seguir adelante.*

*A Laura por compartir su tiempo, apoyo y amor, gracias por permitirme crecer juntos*

*A mis mejores amigos Cos y Ponce por estar junto a mi apoyándome y alentándome para seguir adelante en la vida.*

*A mi colega Julio por caminar junto a mi ente proceso, aprendiendo a ser mejores profesionales.*

*Al equipo de trabajo del Laboratorio de Procesamiento Plásticos, sin su asistencia este trabajo no sería lo que es.*

*A la Dra. Magdalena y al Dr. Maciel por la confianza depositada en mi en este proyecto y sobre todo su mentoría.*

## Dedicatoria

A la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, mi alma mater, por enseñarme todo lo que sé y darme la oportunidad de seguir aprendiendo. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Conacyt por la beca nacional que me otorgó para poder realizar mis estudios de maestría.

Al M. en C. José Guadalupe Bañuelos Muñetón, por su ayuda al analizar las muestras en el microscopio de fuerza atómica en el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, UNAM.

A la Ing. Karla Eriseth Reyes Morales, por su ayuda en la realización de las pruebas de DSC y TGA en el Instituto de Investigación de Materiales.

Al M. en C. Eliezer Hernández Mecinas, por su ayuda al realizar las pruebas de pelado del material bicapa en el Instituto de Investigación de Materiales.

Al Quím. Miguel Ángel Canseco Martínez por su ayuda en la realización de las pruebas de FTIR en el Instituto de Investigación de Materiales.

## Índice

Introducción .....	6
Capítulo 1 El rol de los plásticos en el mundo actual .....	9
Capítulo 2. Biopolímeros .....	17
Biodegradabilidad .....	17
Polímeros biodegradables.....	17
Plásticos biobasados.....	18
Plásticos compostables .....	19
Biopolímeros.....	20
Poli(ácido láctico), PLA.....	21
Precusores del PLA.....	21
Aplicaciones del PLA.....	22
El almidón.....	23
Termoplástico de almidón, TPS .....	24
Aplicaciones del TPS .....	25
Técnicas de caracterización para biopolímeros en empaques .....	26
Permeabilidad y propiedades de barrera.....	26
Permeabilidad al oxígeno .....	28
Velocidad de transmisión de vapor de agua .....	29
Propiedades mecánicas.....	30
Espectroscopía infrarroja.....	31
Capítulo 3. Elaboración de empaques multicapa y su caracterización.....	33
Empaques multicapa para alimentos .....	35
Técnicas de fabricación de empaques multicapa .....	36
Coextrusión .....	36
Laminación por extrusión.....	38
Importancia de la adhesión en la preparación de un empaque multicapa.....	40
Conceptos básicos de la adhesión.....	41
Teoría de la adhesión.....	42
Propiedades que benefician a la adhesión de sustratos .....	43
Fuerzas físicas e interacciones químicas .....	45
Mojabilidad .....	46
Tipos de adhesivos .....	49
Importancia de los tratamientos superficiales en la unión adhesiva entre sustratos .....	52
Tratamiento por llama .....	55
Tratamientos por plasma .....	56

Tratamiento corona .....	58
Caracterización adhesiva y de la modificación superficial .....	61
Capítulo 4. Desarrollo Experimental .....	63
Materiales.....	65
Etapa 1: procesamiento de bioplásticos .....	66
Extrusión de películas .....	66
Tratamiento superficial.....	70
Etapa 2: Fabricación de empaques multicapa.....	72
Etapa 3: Caracterización de materiales .....	75
Espectrografía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....	75
Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	75
Análisis termogravimétrico (TGA).....	76
Propiedades mecánicas.....	76
Propiedades superficiales .....	78
Capítulo 5. Resultados y discusión.....	80
Espectrografía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....	80
Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	82
Análisis termogravimétrico (TGA).....	85
Propiedades mecánicas.....	87
Propiedades de superficie .....	100
Conclusiones .....	107
Trabajos a futuro .....	108
Anexo 1. Datos técnicos.....	109
Bibliografía .....	115

## Introducción

Los empaques son una herramienta de alta importancia en la industria alimenticia porque ayudan al almacenaje, transporte, preservación y manipulación de productos; también sirven como barrera a gases que puedan contaminar al producto. De entre todos los materiales, los polímeros sintéticos son los más usados en esta industria. La producción global de polímeros sintéticos supera las 3689 millones de toneladas al año. [1]

Los polímeros sintéticos o los que se producen a partir de recursos no renovables como el petróleo son muy usados debido a sus excelentes propiedades de barrera, claridad, propiedades mecánicas, fácil manufactura y bajo costo de producción. Algunos ejemplos son el poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(tereftalato de etileno) (PET), polipropileno (PP), polietileno (PE), poliamidas (PA) y poliestireno (PS). [2]

Pese a tener excelente ventajas, estos tipos de polímeros son una fuente importante de contaminación en el mundo, ya que no son fáciles de reciclar o degradar. De todos los empaques que se desechan, el 6% son polímeros derivados de las poliolefinas. Millones de toneladas son desechadas y menos del 10% se reciclan, en su mayoría PET; el resto de los desperdicios terminan en tiraderos o en los océanos. Se estima que, debido al crecimiento de la población mundial, la cantidad de desperdicio de polímeros superen los 25mil millones de toneladas métricas, de las cuales sólo el 12% se podría reciclar. [1-3]

Si los desperdicios no son tirados o reciclados suelen quemarse, pero el efecto que tienen en el medio ambiente es perjudicial debido a las emisiones de CO<sub>2</sub>. Por estos problemas es necesario encontrar materiales nuevos que empiecen a sustituir a los polímeros sintéticos. En la actualidad, se considera que los polímeros deben provenir de recursos renovables, con un enfoque sustentable y amigable con el medio ambiente, donde su reciclaje sea eficiente. [1,2]

Los polímeros naturales, bioplásticos y polímeros biodegradables son productos que en los últimos años han empezado a sustituir a los polímeros sintéticos, reduciendo de esta forma el impacto ambiental. La desventaja que tienen estos materiales es su alto costo

y las bajas propiedades que tienen al compararse con los polímeros sintéticos en la industria de empaques y embalajes. [4]

En esta industria existe una tecnología que utiliza a los polímeros y sus propiedades para el desarrollo de empaques. Esta tecnología se le conoce como empaque multicapa, en la mayoría de los casos una sola capa de polímero no puede cumplir con los requerimientos de un empaque; por lo tanto, la razón fundamental de la fabricación de los empaques multicapa es desarrollar un solo empaque que tenga múltiples propiedades que satisfagan los requerimientos necesarios. [5]

Las investigaciones han demostrado que los biopolímeros siguen teniendo malas propiedades, en especial las propiedades superficiales y necesitan ser buenas para que estos materiales se puedan adherir, imprimir, pintar o puedan estar en contacto con alimentos. [3, 4, 6]

Los materiales multicapa con base en polímeros sintéticos y celulosa, entre otros usos, se han empleado para guardar alimentos secos. Son una tecnología que busca desarrollar un solo empaque con diferentes capas de materiales, incluidos los biopolímeros, que satisfagan los requerimientos de un empaque para alimentos [5]. La adhesión entre las capas y el comportamiento de la superficie de los sustratos es clave para estos empaques. Previos trabajos han registrado que el adecuado proceso de fabricación de películas y sus tratamientos superficiales pueden mejorar propiedades que influyen benéficamente en la adhesión de las capas. [7-12]

Este trabajo busca modificar superficialmente películas de dos biopolímeros: un poli(ácido láctico) comercialmente llamado Ingeo 2003D y un termoplástico de almidón comercialmente llamado Mater-Bi® EF03A0, para la fabricación de empaques multicapa, buscando mejorar la calidad de adhesión entre los sustratos y buscando cumplir con los siguientes objetivos:

- Determinar las condiciones de procesamiento para la obtención de las películas extruidas de 2 termoplásticos biodegradables así como las condiciones de temperatura de laminado para formar el sistema bicapa papel – biopolímero.
- Estudiar el efecto del tratamiento corona sobre la adhesión superficial de los biopolímeros: un poli(ácido láctico) comercialmente llamado Ingeo 2003D y un termoplástico de almidón comercialmente llamado Mater-Bi® EF03A0.
- Comparar el efecto adhesivo sobre los biopolímeros tratados superficialmente para mejorar su adhesión con láminas de celulosa al evaluar sus propiedades superficiales, químicas y mecánicas.
- Encontrar el mejor biopolímero comercial para fabricar un empaque multicapa con láminas de celulosa que cumpla con los requerimientos necesarios para almacenar alimentos sólidos secos.

El trabajo busca comprobar las siguientes hipótesis:

- Pese a que el tratamiento corona se usa ampliamente con polímeros sintéticos como las poliolefinas, el tratamiento se aplicará en biopolímeros; una mejora en el comportamiento adhesivo de los mismos.
- Existe una correlación positiva entre la aplicación del tratamiento corona y las propiedades adhesivas de los biopolímeros, es decir, el tratamiento corona modificará física y químicamente la superficie de los biopolímeros promoviendo la disminución del ángulo de contacto y aumento de la rugosidad y capacidad de adhesión.
- El biopolímero seleccionado será aquel que tenga la mayor fuerza adhesiva con las láminas de celulosa, debido a eso el material bicapa podrá proteger al alimento de mejor manera, además de mejorar su resistencia mecánica.

## Capítulo 1 El rol de los plásticos en el mundo actual

Los plásticos son materiales que están presentes en la vida cotidiana de todos. En los últimos años han sido una preocupación para la sociedad. Las noticias de que los plásticos afectan la flora y fauna del planeta han causado una fuerte opinión en las personas y gobiernos; en consecuencia, se han realizado leyes y legislaciones a nivel mundial para reducir en gran medida su uso, en especial de aquellos que se les conoce como “plásticos de un solo uso”. Existen incluso ciudades a lo largo del mundo que planean prohibirlos. Es claro que existe una dependencia de la sociedad hacia estos materiales de tal forma que se han desarrollado plásticos que se podrían considerar innecesarios, que pueden ser sustituidos por materiales sustentables. Pero se tiene que reconocer que existen plásticos que no pueden ser reemplazados o eliminados debido a la gran contribución que hacen a la sociedad y los beneficios que aportan. Además, su fácil manufactura hace que se puedan producir todo tipo de bienes y que la innovación de productos sea asequible. [13]

Es muy probable que no exista un producto que no contenga plástico. Son usados en la industria del transporte, empaque, construcción, electrónica, medicina, farmacéutica entre muchas otras. La figura 1.1 muestra una estadística del crecimiento en el uso de los plásticos en diferentes industrias a nivel mundial. Se observa que la industria de empaques es la que produce la mayor cantidad, un total del 42%. De entre los polímeros que más se usan son el PE, PP y PET, que juntos ocupan un 90% de la cantidad producida en la industria de empaque. Otras empresas que consumen y fabrican gran cantidad de plásticos es la industria de la construcción y la industria textil. Estas empresas usan principalmente PVC y PS, respectivamente. El PVC es un material que se usa para hacer tuberías, aislantes de cables, marcos de ventanas. El PET generalmente es usado para fabricar botellas o contenedores de alimentos. El PE tiene varias aplicaciones en la industria del empaque como contenedores de productos de limpieza, pero se puede aplicar en campos más especializados como la medicina. De todos los polímeros, el PP es el material que tiene más aplicaciones en todos los sectores industriales. [14]

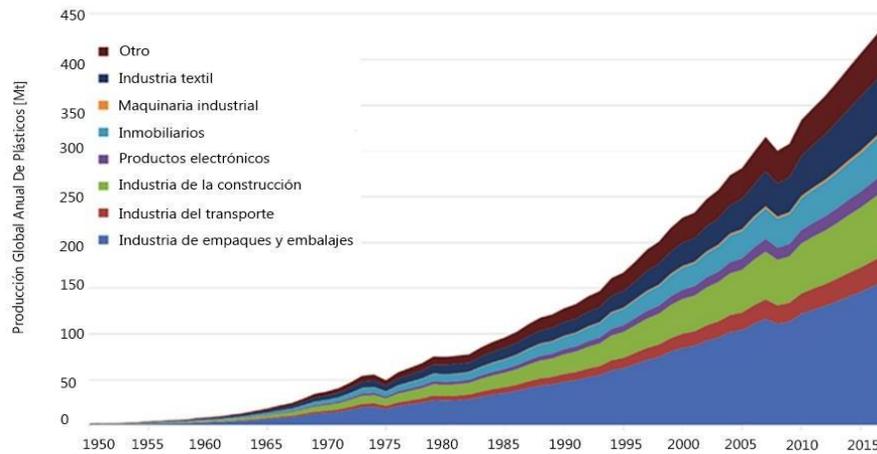


Figura 1.1 Producción anual de plásticos dependiendo de la industria que los produce hasta el 2018, [14]

La vida útil de los polímeros puede durar desde semanas hasta varios años y de este hecho depende en gran medida la forma en que se van a desechar. Por otro lado, existen bienes que contienen polímeros cuya vida útil es mayor a los 20 años, como son los automóviles o los celulares que tienen una vida útil de 5 años. Tanto los automóviles como los celulares sirven como ejemplo de productos que también se diseñaron para usarse varias veces, en contraste a estos productos, los plásticos de un solo uso son bienes que se diseñaron, como dice su nombre, para usarse una sola vez y ser desechados; por lo tanto, su vida útil es de solamente unas semanas, (figura 1.2). Los empaques de plástico son aquellos que tienen la menor vida útil de la mayoría de los productos de plástico, su incremento en la producción va ligado con el incremento en la cantidad de desechos generados por esta industria, (figura 1.3). [15]

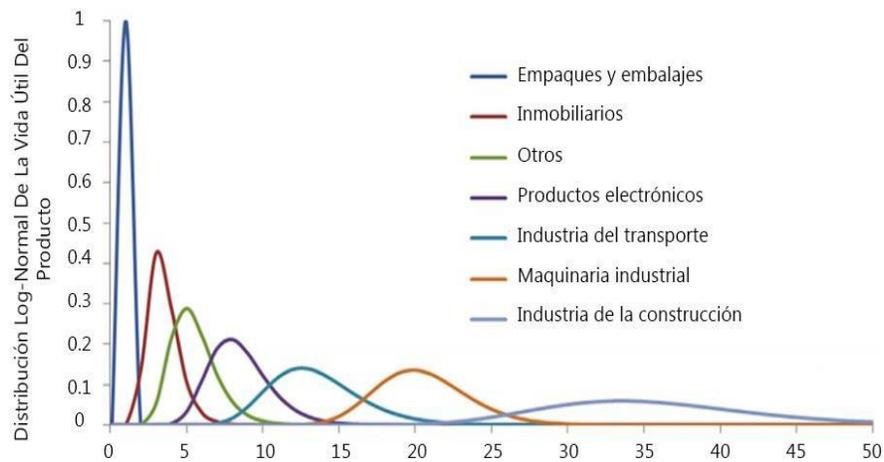


Figura 1.2 Vida útil de piezas de plástico de acuerdo con la industria en que se fabricaron [14]

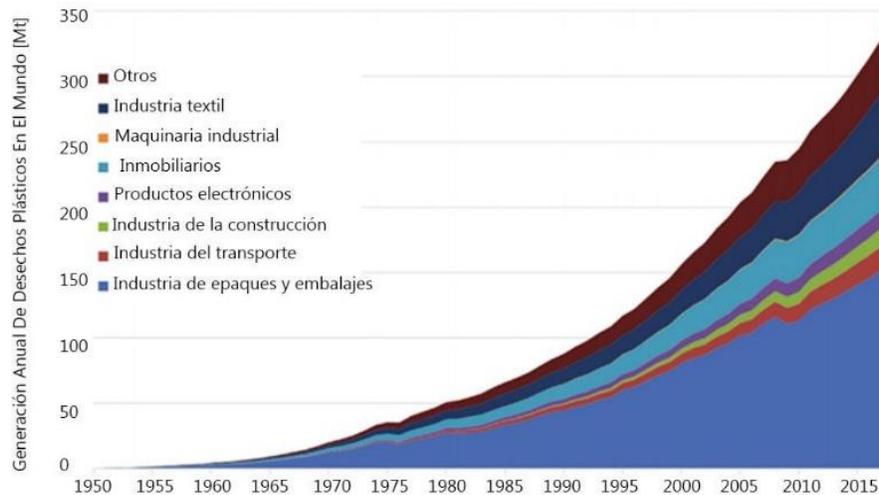


Figura 1.3 Desechos de plástico generados por industria. [14]

La Ciudad de México genera 12,920 toneladas de basura al día; se estima que cada persona de la Ciudad de México genera 1.43 kg de basura al día. Esto hace que la Ciudad de México sea la segunda megalópolis del mundo en generar más desechos. [16]

La cantidad de desperdicios plásticos en la Ciudad de México es de aproximadamente 2000 toneladas diarias y proviene generalmente de hogares, mercados y hospitales. Solo el 17% de los residuos es reciclado por un sector informal y las industrias dedicadas al reciclaje. En consecuencia, la Ciudad de México tiene un problema muy grande de manejo de residuos de plástico. [17]

Los desechos plásticos cuando no son reciclados son depositados en vastos terrenos de tierra que terminan en mantos acuíferos. Con el tiempo los plásticos se degradan debido al ambiente marino en el que encuentran, y por tanto se generan partículas con un tamaño menor a 5mm y se les conoce como microplásticos, MPs por sus siglas en inglés. [18]

La densidad de estas partículas determina la forma en que se distribuyen en el mar, en general, los MPs con una densidad mayor a la del agua de mar tienden a hundirse en el lecho marino. Por el contrario, los que tienen una densidad menor suelen flotar, pero factores como la velocidad de la corriente y las turbulencias en el mar permiten su sedimentación. Por ejemplo, en zonas costeras se han encontrado MPs de polímeros como el PVC, PET, LDPE y PE. [19]

Los MPs actúan como medio de transporte de químicos tóxicos que llegan a dañar a la flora y fauna marina. Se han reportado en estudios realizados en Campeche, México la presencia de estas partículas en pescados destinados al consumo humano, (figura 1.4). Los microplásticos observados derivan de redes de pesca, desechos plásticos de las poblaciones cercanas a la costa y desagües de ciudades grandes. [19]

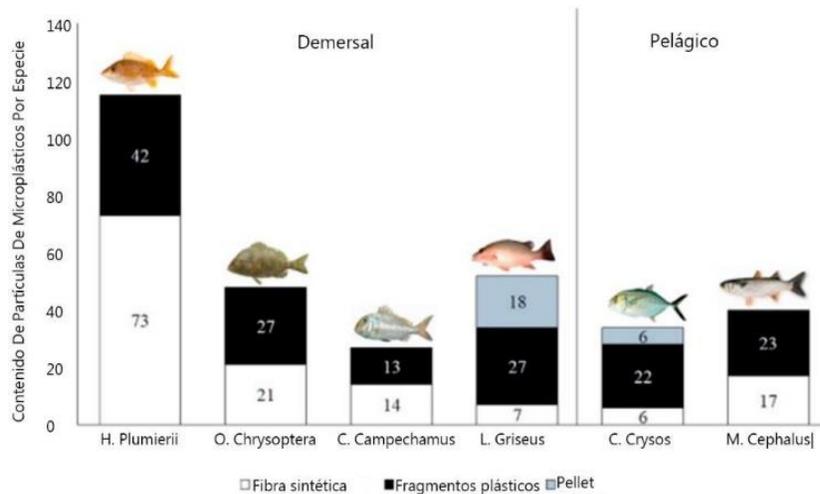


Figura 1.4 Especies donde se encontró la presencia de microplásticos [19]

Este problema se extiende a todo el mundo, según un estudio publicado por Steensgaard et al, en el mar mediterráneo existen 23,150 toneladas de plástico y se

registró una concertación de 1 partícula de plástico por 4m<sup>2</sup>. El 5.9% de la cantidad total de partículas provenían de bolsas o películas plásticas. [20]

Se han detectado MPs en animales y su consumo puede tener efectos graves en la salud del ser humano. Esto es debido a la presencia de aditivos como plastificantes, colorantes o retardantes de flama. Un ejemplo es el Bisfenol A que es un plastificante resultado de la degradación de varios plásticos que contienen alimentos. Se ha demostrado en diversos estudios que este agente químico afecta al sistema endocrino del cuerpo humano. [21]

Como ya se ha establecido, no importa la forma del plástico, los países en el mundo no tienen las herramientas necesarias para lidiar con las exorbitantes cantidades de desechos. Es común que sean tirados en vertederos, tiraderos al aire libre, quemados o desechados en cuerpos marinos. En consecuencia, el medio ambiente y la salud de los seres humanos se ve afectada en gran medida.

Existen varias formas jerarquizadas de lidiar con los desechos de plástico, (figura 1.5). Idealmente, reutilizar las piezas es la mejor manera de lidiar con el problema, así como desarrollar medidas de prevención de desechos. No obstante, lo que es más común es el reciclaje ya que reutilizar plástico no es viable en muchos casos y usar vertederos es la peor opción, pero de las más empleadas. [21, 22]

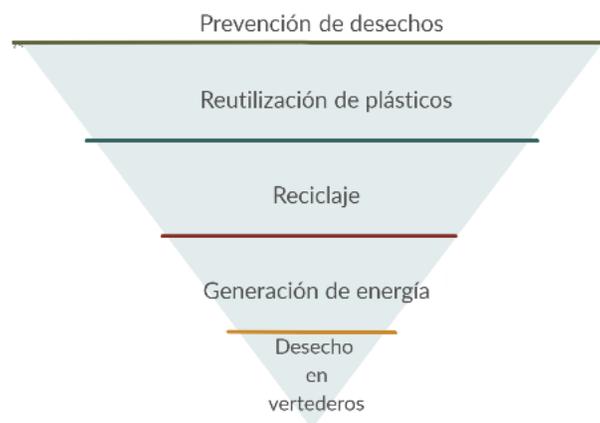


Figura 1.5 Jerarquía del manejo de desechos plásticos [22]

La figura 1.6 muestra un diagrama que describe diferentes subprocesos de cada uno de los métodos para desechar plásticos sintéticos. El reciclaje mecánico consiste en la separación por tipo de plástico, seguido el material es triturado hasta obtener pequeñas hojuelas. Finalmente, las hojuelas son procesadas para obtener un nuevo producto. El reciclaje mecánico se divide en dos tipos; el primer tipo suele conocerse como reciclaje primario y el segundo tipo como reciclaje secundario. [22]

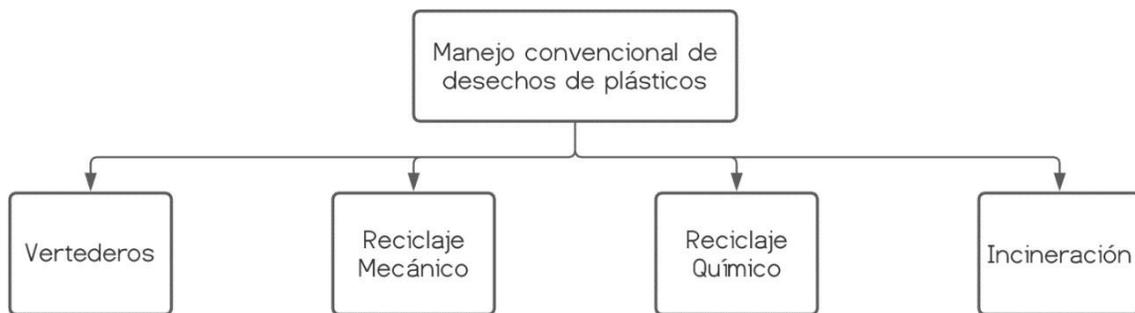


Figura 1.6 Formas de manejar los desechos plásticos. [22]

El reciclaje mecánico primario es aquel en el que la pieza producida funcionará de la misma manera que una pieza completamente nueva conservando las mismas características, un claro ejemplo son los contenedores de PET o PE. En la realidad, después de cada ciclo de reciclaje, las propiedades mecánicas del plástico decaen y no pueden llegar a compararse con las propiedades de un material nuevo. Por eso, el reciclaje mecánico secundario es aquel en el que la pieza reciclada tiene propiedades mecánicas y características inferiores a las de una pieza nueva.

El reciclaje químico involucra la transformación del polímero a un material con un peso molecular bajo o a hidrocarburos. Este método de reciclaje busca convertir los desechos de plástico en su monómero original para hacer de nuevo un proceso de polimerización. El reciclaje químico, en contraste con el reciclaje mecánico, mantiene las propiedades del polímero. En muchas ocasiones por cuestiones económicas, se recurre al reciclaje mecánico-químico donde no se hace un nuevo proceso de polimerización; es decir, solo se restituyen los aditivos perdidos durante los calentamientos que se encuentran en el reciclaje. [22]

La incineración de plásticos es una técnica que se aprovecha para la generación de energía gracias al valor calorífico de estos materiales, ya que es similar a los combustibles derivados del petróleo. Por lo tanto, la energía térmica generada por la incineración de plásticos es del mismo orden de magnitud que los derivados del petróleo. La desventaja de este proceso es que los gases resultados de la incineración contaminan el aire.

La forma más vieja y común de deshacerse de los desechos de plásticos es el tirarlos en vertederos y enterrarlos. Este proceso consiste en depositar los desechos y esparcirlos en un sitio para después compactarlos y cubrirlos con una capa de tierra. Cuando el vertedero llega a su capacidad máxima se tapa con una capa de arcilla para evitar la filtración de gases o de los mismos desechos debido a la acción de lluvias. [22]

Se han realizado varios estudios a nivel mundial con el fin de determinar que materiales plásticos pueden sustituirse o regular para mejorar el uso de plásticos y la forma en que se desechan. Ejemplos de estos materiales pueden ser: [23]

- Materiales cuya estructura compleja impidan su reciclabilidad, como son los materiales multicapa.
- Productos que no pueden ser reciclados.
- Productos cuya vida útil es corta: tal es el caso de los plásticos de un solo uso.

Una solución paralela para evitar la acumulación de desechos plásticos es el uso de bioplásticos. Debido a sus propiedades el daño al medio ambiente es menor. El término bioplásticos suele incluir diferentes tipos de polímeros, como son los polímeros derivados de recursos renovables o polímeros que se degradan por medios naturales. Estos polímeros serán descritos a detalle en el segundo capítulo. [24, 25]

En general, los bioplásticos buscan tener propiedades y aplicaciones similares a las de los plásticos sintéticos, pero con una connotación de ser amigables con el medio ambiente. Sin embargo, su costo elevado es una barrera que les impide desarrollarse en el mercado. El crecimiento que tienen en el mercado se debe a: [25]

- Su fácil degradación en medios naturales.

- El impulso de políticas ambientales hacia el uso de productos amigables con el medio ambiente.
- Su origen natural o de recursos renovables.
- La preferencia de los usuarios a usar productos verdes.

En su mayoría, estos materiales se han aplicado en la industria de empaques, especialmente en la fabricación de bolsas y empaques de alimentos flexibles o rígidos, tal como lo indica la figura 1.7.

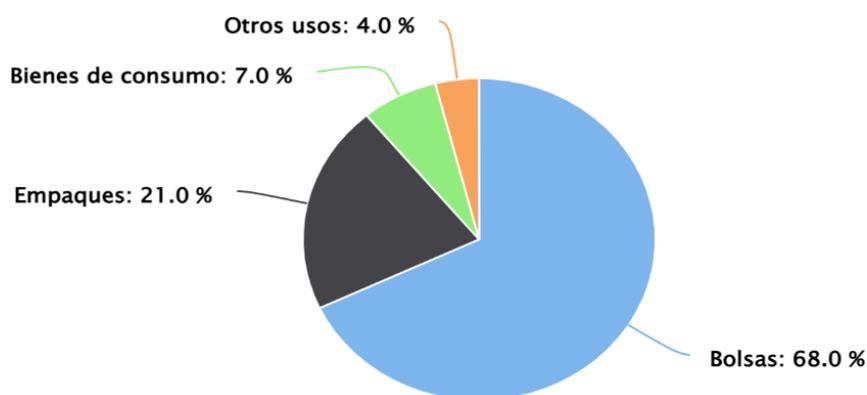


Figura 1.7 Aplicación de los biopolímeros en la industria de empaques [24]

La producción de los biopolímeros es baja y actualmente se buscan nuevos métodos de producción masiva para que sustituyan a los polímeros sintéticos, tal como lo indica la tabla 1. Es probable que no se aprovechen al máximo los biopolímeros a corto plazo, debido a consideraciones económicas y a las dificultades de hacer una producción a nivel industrial. Sin embargo, los beneficios de una transición gradual evitarán el bloqueo tecnológico, para así asegurar procesos eficientes desde un punto de vista económico y ambiental. [24, 26]

Tabla 1. Biopolímeros que pueden sustituir a los polímeros sintéticos

	Polímeros sintéticos										
	PVC	HDPE	LDPE	PP	PS	PA	PET	PBT	PC	PUR	
Biopolímeros	TPS	++	++	++	+	+	±	+	+	-	+
	PLA	-	+	+	+	-	+	+	-	-	±
	PHA	+	+	+	+	±	-	±	±	-	±

++ - Sustitución completa, + Sustitución parcial, - - No se puede sustituir, ± - En busca de aplicaciones

TPS- Termoplástico de almidón, PLA- Poli(ácido láctico), PHA- Polihidroxialcanoato, PVC- Poli(cloruro de vinilo), HDPE- Polietileno de alta densidad, LDPE- Polietileno de baja densidad, PP- Polipropileno, PS- Poliestireno, PA- Poliamidas, PET- Poli(etileno tereftalato), PBT- Poli(butileno tereftalato), PC- Policarbonato, PUR- Poliuretano

## Capítulo 2. Biopolímeros

Como se mencionó en el capítulo anterior, existe una serie de términos relacionados a los biopolímeros. Por ejemplo, términos como biobasado, compostable, degradabilidad, biodegradabilidad, los que suelen ser ambiguos o confusos para quienes no están familiarizados con ello. Por lo tanto, es necesario establecer el significado de estos conceptos para al final encontrar una definición clara de lo que es un biopolímero.

### Biodegradabilidad

El termino degradable es un término que se acuña a polímeros que se disocian por un número de procesos que incluyen la desintegración física, degradación química y la biodegradación por la acción de mecanismos biológicos. En consecuencia, un polímero puede ser degradable pero no biodegradable. [26]

La biodegradabilidad es la desintegración completa de un material con la ayuda de los microorganismos del ambiente en que se haya desechado el material, siempre y cuando todos los residuos sean consumidos por microorganismos como fuente de alimento y energía, medidos en CO<sub>2</sub> en un tiempo definido. El ambiente en que se vaya a biodegradar el material puede ser una composta, tierra, el cuerpo humano u océanos. [27]

### Polímeros biodegradables

Para que un polímero (plástico) pueda ser considerado biodegradable también debe cumplir con criterios de seguridad al degradarse. Existen normas que indican el procedimiento para verificar su biodegradabilidad. y la manera de recopilar y reportar la información. Desafortunadamente existen casos en los que un plástico se proclama biodegradable sin siquiera hacer este tipo de pruebas. La tabla 1 muestra algunas de las normas más importantes para los plásticos biodegradables. [26]

Tabla 1. Normas para definir a un plástico biodegradable según la American Society of Testing and Materials

Norma	Nombre
ASTM D6400	Specification for compostable plastics
ASTM D6868	Specification for plastics coatings and modifiers on paper and other compostable substrates
ASTM D7021	Specification for nonfloating biodegradable plastics in the marine
ASTM D5988	Test method for measuring biodegradability under composting environment
ASTM D5511	Test method for measuring biodegradability in a highsolids anaerobic digester

## Plásticos biobasados

Este término hace referencia a la materia prima del material, los materiales biobasados provienen de recursos renovables y/o biomasa, en los que es importante resaltar que este término no debe ser confundido con los biomateriales, ya que este término suele adjudicarse a materiales biocompatibles aplicados a la medicina. El rango de estos materiales es grande y abarca materiales desde fibras naturales hasta poliésteres, poliuretanos y poliamidas.[27-29]

Dos de las principales rutas para producir este tipo de polímeros son:

1. Hacer uso de un polímero natural como la celulosa, el almidón, la quitina o la lignina, que después sea modificado química o físicamente.
2. Mediante químicos biobasados como oligo-, di-, y monosacáridos. Estos químicos se pueden usar directamente o ser convertidos en monómeros para después formar un polímero por métodos de polimerización comunes.

La figura 2.1 muestra, de manera general, el proceso necesario a seguir para obtener un polímero biobasado. Se parte de la materia prima que se reduce en tamaño para después pasar por un proceso de fermentación, el resultado se destila y se separa en dos grupos, aquellos que servirán para hacer combustibles o químicos que se polimerizarán para hacer los plásticos propiamente dichos. [29]



Figura 2.1 Proceso de extracción para polímeros biobasados [29]

En términos prácticos estos materiales pueden ser o no biodegradables y no todo polímero biodegradable es biobasado. Esto dependerá de su origen y de su proceso de producción. [27, 29]

En la actualidad no existe una norma que pueda identificar o definir estos polímeros, lo que se acostumbra a hacer es medir la cantidad de biomasa en el polímero por medio de la identificación de carbono 14, ( $^{14}\text{C}$ ), con las indicaciones de las normas ASTM D6866 [30]. La aplicación del método parte de la datación por radiocarbono  $^{14}\text{C}$ , y se realiza haciendo una relación de la cantidad de radiocarbono en el polímero con respecto a un estándar de referencia. La relación se expresa como porcentaje de carbono moderno, pMC. La falta total de átomos de  $^{14}\text{C}$  medibles en un material, pMC=0%, indica una fuente de carbono fósil. pMC=100% indica que todos los carbonos se originan a partir de fuentes biológicas (biomasa vegetal). Un valor de pMC entre 0 y 100 indica un producto que contiene carbonos fósiles y de origen biológico. [27]

### Plásticos compostables

Para que un plástico pueda ser compostable éste debe ser desintegrado por un proceso biológico cuyo resultado sea dióxido de carbono, agua o biomasa a una velocidad constante en una composta sin dejar rastros o desechos tóxicos. Una composta es una mezcla de materiales orgánicos que contiene entre otras cosas, desechos sólidos, tierra, pasto y lodos. [31]

En general, para que un plástico se considere compostable, debe cumplir con:

1. Una desintegración total rápida.
2. No reducir el valor y utilidad de la composta al final de su degradación.
3. Al final de la degradación no deben existir altos contenidos de metales o cualquier material tóxico.

## Biopolímeros

Para definir un biopolímero se necesita hacer las siguientes diferenciaciones:

1. Tipo A: biopolímeros biobasados, y biodegradables.
2. Tipo B: biopolímeros biobasados, que no son biodegradables.
3. Tipo C: biopolímeros derivados de combustibles fósiles que son biodegradables.

Los biopolímeros del tipo A son polímeros derivados de un sistema biológico o sintetizados químicamente a partir de materiales orgánicos. Algunos ejemplos son el poli(ácido láctico), PLA, que es un poliéster sintetizado a partir de un recurso renovable. El polihidroxialcanoato, PHA, es un biopolímero derivado de microorganismos. Y los biopolímeros naturales son aquellos que se derivan de proteínas y almidones, tal es el caso del termoplástico de almidón, TPS. [27]

Los biopolímeros del tipo B incluyen polímeros sintéticos polimerizados a partir de recursos renovables como algunas poliamidas y poliésteres. Y polímeros naturales como la goma. [27]

Los polímeros el tipo C son polímeros sintéticos derivados de combustibles fósiles que son certificados como biodegradables y compostables. Un claro ejemplo es el poli( $\epsilon$ -caprolactona), PCL, y el polibutileno, PBS. [27]

En resumen, un biopolímero se clasifica por su origen y su capacidad de biodegradación, sea éste que provenga de recursos naturales o combustibles fósiles, sabiendo que en este último también hay materiales biodegradables. La tabla 2 muestra ejemplos de biopolímeros según su origen. En el siguiente apartado se describirán 2 de los

biopolímeros que suelen usarse como empaque para alimentos, materiales de interés para este trabajo.

Tabla 2. Clasificación de los polímeros

Polisacáridos		Proteínas	Poliésteres
Almidón	Ácido Hialurónico	Soya	Polihidroxicanoatos
Celulosa	Quitina	Colágeno	Poli(ácido láctico)
Pectina	Quitosano	--	Poli(Butilén Adipato-co-Tereftalato)

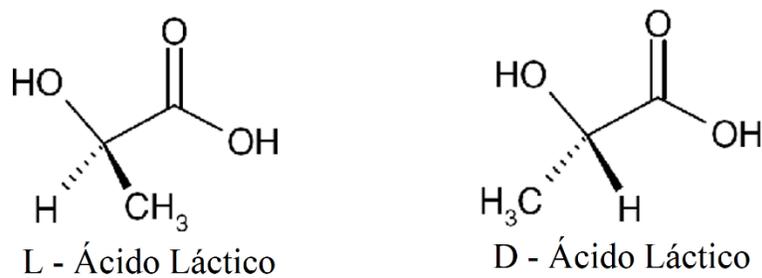
### Poli(ácido láctico), PLA

El PLA es un polímero que pertenece a la familia de los ésteres alifáticos, al que se le puede modificar su estructura estereoquímica con la polimerización de sus diferentes isómeros. Es considerado un polímero biodegradable y biocompatible con tejidos vivos, por ejemplo, en aplicaciones biomédicas como implantes, suturas o agentes de liberación de fármacos. Siempre y cuando su monómero, el ácido láctico, se extraiga de recursos renovables, el PLA es considerado a nivel mundial como un material sustentable y amigable con el medio ambiente. [32]

### Precusores del PLA

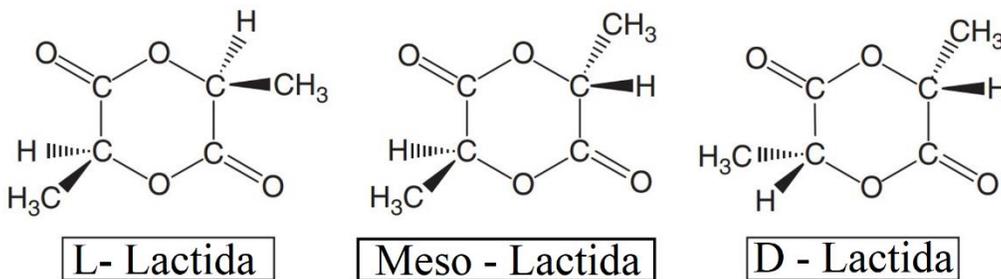
Los precursores para formar el monómero del PLA son dos, el ácido láctico y la lactida. El ácido láctico es un compuesto que toma importancia en diversos procesos bioquímicos. Se ha producido a una escala industrial desde hace muchos años y se utiliza generalmente en la industria alimentaria. [32]

El ácido láctico se puede obtener de la fermentación de carbohidratos o por síntesis química común. Es el ácido hidroxílico más simple con un átomo de carbono asimétrico y dos configuraciones activas llamadas L y D isómeros, (figura 2.2). Estos isómeros pueden extraerse de sistemas bacterianos, aunque solo el isómero L puede extraerse de los organismos mamíferos. [32, 33]



*Figura 2.2 Isómeros del ácido láctico [33]*

La lactida es un dímero cíclico resultado de la combinación de 2 moléculas de ácido láctico, este anillo tiene 3 isómeros: L - lactida (obtenido de la asociación de 2 L - ácidos lácticos), D - lactida, (obtenido de la asociación de 2 D - ácidos lácticos) y mesolactida, (obtenido de la asociación de 1 L - ácido láctico y un D - ácido láctico), (figura 2.3). Estos isómeros son después usados para la polimerización del PLA. [32]



*Figura 2.3 Isómeros de la lactida [32]*

#### Aplicaciones del PLA

En la actualidad, el PLA es un material que se utiliza en dos industrias, la médica y la de empaques y embalajes. Aunque existen productos de otras industrias como botellas por soplado o inyección, vasos, copas, tenedores, cucharas y fibras textiles. [32]

El PLA se ha aplicado en la industria de la medicina debido a la biocompatibilidad que tiene con el cuerpo humano. Los ejemplos más comunes son dispositivos de fijación en fracturas como suturas, tornillos y clavos. [32]

Los empaques del PLA pueden llegar a tener mejores resultados que los que están hechos de poliestireno y sus propiedades se pueden parecer mucho a las del PET. Del PLA se pueden hacer películas, recubrimientos para papel y contenedores de alimentos y bebidas. [32]



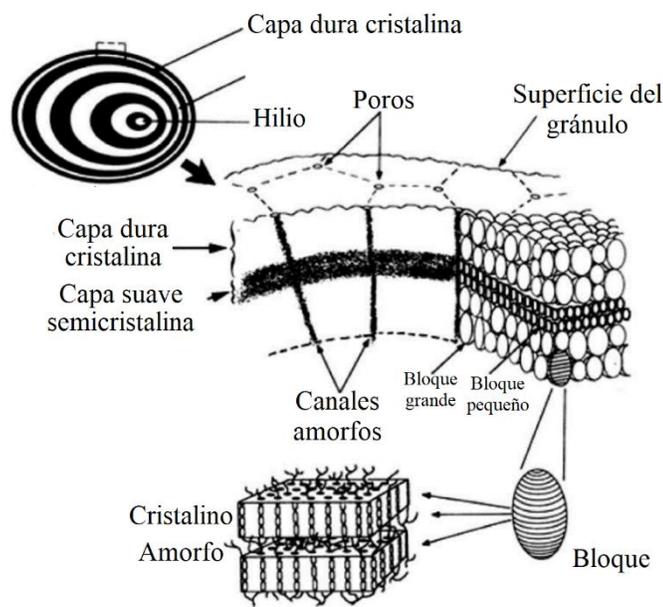


Figura 2.5 Estructura del almidón. [36]

## Termoplástico de almidón, TPS

El uso del almidón como precursor para la generación de macromoléculas puede seguir dos caminos, el primero consiste en usar el almidón como materia prima para extraer el monómero. El segundo camino es usar al almidón combinado con otros materiales. Para poder ajustar las propiedades de un plástico derivado del almidón es necesaria su combinación con otros polímeros, como resultado se modifica la estructura del almidón y se genera un biopolímero llamado termoplástico de almidón, TPS por sus siglas en inglés. [35]

El término TPS describe a un material amorfo o semicristalino compuesto de almidón gelatinizado mezclado con uno o varios plastificantes, como ácido cítrico, glicerina o poli(alcohol vinílico), que se procesan a una temperatura entre 140°C y 160°C con presión alta y altos esfuerzos cortantes, generalmente logrados a través de procesos de extrusión. [35, 37]

El tipo y calidad del plastificante son elementos clave que determinan la preparación, procesamiento y propiedades del TPS, se han realizado muchas investigaciones para determinar qué tipo de plastificante es el mejor para formar este material. Los plastificantes deben cumplir con ciertas características: deben ser moléculas polares, hidrofílicas y compatibles con el almidón. Entre los mejores se encuentra la glicerina, la urea, el agua, el sorbitol y el ácido acético, ya que detienen la retrodegradación del almidón y mejoran las propiedades mecánicas del TPS. [35, 37-40]

Específicamente, el rol de los plastificantes es el destruir los gránulos de almidón y disminuir el punto de fusión por debajo de la temperatura de degradación. La rigidez del almidón se elimina y se gana elasticidad en las cadenas del material. En consecuencia, las temperaturas de procesamiento disminuyen. [41, 42]

Para que un almidón plastifique adecuadamente no es necesario añadir grandes cantidades de plastificante; se ha reportado en varios artículos que un porcentaje en peso de plastificante entre el 15% y el 30% da como resultado un TPS con buenas propiedades mecánicas. Entre más plastificante se agregue, más flexible será el material final en detrimento de algunas propiedades mecánicas. [37]

#### Aplicaciones del TPS

En la industria de la agricultura, el TPS sirve como sistemas de liberación controlada de químicos en campos a tiempos y velocidades específicas, por ejemplo, la fertilización. La ventaja que ofrece este material es la disponibilidad, los bajos costos de producción e instalación y su biodegradabilidad. [23]

La gran aplicación del TPS en la industria de los empaques es debido a sus propiedades amigables con el medio ambiente, pueden ser fácilmente biodegradados en compostas casera y tienen buenas propiedades de barrera que ayudan a proteger a los alimentos y/o incluso bebidas. [23]

## Técnicas de caracterización para biopolímeros en empaques

El rendimiento que se espera de un biopolímero para formar un empaque de alimentos es proteger al alimento del ambiente externo y mantener la calidad del producto, tal es el caso de sabor, olor y textura. Para lograr esto es necesario controlar y modificar varias de sus propiedades, entre ellas se encuentran: las propiedades de barrera, propiedades mecánicas, propiedades térmicas y propiedades de superficie.

El análisis de las propiedades anteriores ayudan a determinar si el biopolímero por sí solo será capaz de funcionar como empaque, o si se tendrán que añadir otros materiales. Pero el factor más importante a considerar es que el bioplástico debe ser compatible con los alimentos que almacena. Si no lo es, el alimento puede descomponerse y perder sus propiedades, para esto existen una serie de regulaciones que certifican a un biopolímero apto para estar en contacto con alimentos, tal como lo determina el reglamento (UE) no. 10/2011 de la Comisión Europea del 14 de enero de 2011 sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos, dicha certificación valida a los polímeros de este trabajo para estar en contacto con alimentos. [43]

### Permeabilidad y propiedades de barrera

Los biopolímeros utilizados como empaques para alimentos deben tener propiedades que los protejan de los procesos de degradación y oxidación. Estas propiedades, llamadas de barrera, son cruciales para determinar que alimento se puede resguardar y su aplicación final. En general, los biopolímeros son permeables a moléculas de gases y vapor permitiendo un rango amplio de transferencia de masa. La permeabilidad de vapor de agua y oxígeno son las características más estudiadas en los empaques de alimentos, debido a que la probabilidad de que sean transferidos del exterior del paquete al interior o viceversa son altas y pueden provocar un cambio en el contenido del paquete. [44, 45]

Existen muchos factores que pueden influenciar las propiedades de barrera de los biopolímeros. Por ejemplo, el contacto con los alimentos, presión, temperatura y humedad relativa. Un criterio de selección para determinar el biopolímero adecuado en empaques para alimentos secos es determinar sus coeficientes de permeabilidad y velocidad de

transmisión a gases y vapores, ya que los alimentos pueden ser clasificados a partir del grado de protección a vapores y gases que necesite para evitar descomponerse. [46-48]

A diferencia de empaques metálicos, los biopolímeros son susceptibles a la permeación de gases y vapores. De esta manera, la permeabilidad se define como la cuantificación de la transmisión de partículas, ya sean vapores o gases, a través de un material. La permeabilidad entonces es asociada a la evaluación cuantitativa de las propiedades de barrera. [46, 48, 49]

En una película de biopolímero sin defectos como poros y grietas, el mecanismo por el que fluyen los vapores y gases es por difusión. Esto implica que las partículas se disuelven en un lado de la película con alta concentración de gases o vapor, para difundirse a lo largo del material y evaporarse del lado de la película con menor concentración, (figura 2.6). El proceso difusivo de las partículas en la película del biopolímero depende del tamaño, forma y polaridad de la partícula y de la densidad y grado de cristalinidad del polímero. La presencia de cristales en la estructura del polímero impide el avance de los vapores y gases. [44, 46, 47]

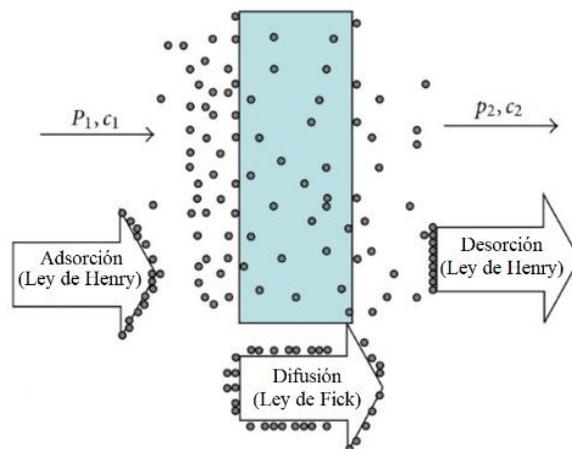


Figura 2.6 Representación del proceso de permeabilidad a través de una película polimérica [47]

El proceso de permeación de un gas a través de una película de biopolímero puede ser descrito con las leyes de Fick y Henry, dicho modelo relaciona la permeabilidad del material de acuerdo con el área y espesor de una película. El flujo de las partículas,  $J$ , a través de la película de forma unidimensional bajo condiciones estacionarias es descrito

por la primera ley de Fick, ecuación 1:

$$J = \frac{-D \cdot \Delta c \cdot A}{l} \quad \dots \text{ ec. (1)}$$

Donde  $D$  es el coeficiente de difusividad que representa la velocidad a la que las partículas de gases y vapores se difunden por la película.  $A$  es el área de la película y  $l$  es el espesor de la película. Bajo estas condiciones, la concentración de las partículas en la superficie de la película y la presión parcial de los gases y vapores, obedecen la ley de solubilidad de Henry,  $C = S \cdot p$ . Donde  $C$  es la concentración del gas en la solución,  $S$  es el coeficiente solubilidad que refleja la cantidad de partículas de gases y vapores en el polímero,  $p$  es la presión del gas. Al expresar el gradiente de concentración de la primera ley de Fick en función de la ley de solubilidad de Henry, se obtiene el siguiente modelo, ecuación 2:

$$J = \frac{D \cdot S \cdot (p_1 - p_2) \cdot A}{l} \quad \dots \text{ ec. (2)}$$

El producto  $D \cdot S$  representa al coeficiente de permeabilidad  $P$ , un polímero con buenas propiedades de barrera a gases y vapores tiene bajos coeficiente de permeabilidad y su valor puede depender en gran medida del grado de cristalinidad, procesamiento y densidad. [44, 46, 50]

#### Permeabilidad al oxígeno

Una de las principales propiedades barrera es el coeficiente de permeabilidad al oxígeno, OPC por sus siglas en inglés. El coeficiente indica la cantidad de oxígeno que penetra al biopolímero por unidad de área en un cierto tiempo. De esta forma, si el empaque tiene un bajo OPC significa que la presión del oxígeno dentro del empaque cae al punto en que la oxidación es retardada y, en consecuencia, se alarga la vida del alimento. En general, los biopolímeros tienen altos coeficientes de permeación de oxígeno, con uno o más órdenes de magnitud que los polímeros sintéticos. [44, 46, 50]

Los coeficientes  $D$  y  $S$  son independientes de la concentración, pero en la realidad

cuando se trata de materiales heterogéneos esto no sucede siempre. Por lo tanto, la ecuación 2 no es aplicable, por eso existe una propiedad llamada velocidad de transmisión, la cual ayuda a calcular el coeficiente de permeabilidad a gases y vapores en estos casos. Con el valor de la velocidad de transmisión de oxígeno, OTR por sus siglas en inglés, se puede obtener el coeficiente de permeabilidad al oxígeno, OPC, siguiendo la ecuación 3:

$$OPC = \frac{OTR \cdot l}{\Delta p} \quad \dots \quad ec.(3)$$

Donde  $l$  es el espesor de la película en metros y  $\Delta p$  es la diferencia entre la presión del oxígeno en ambos lados de la muestra. [46, 50]

También existe la propiedad de barrera al dióxido de carbono y también es de importancia en el diseño de empaques para alimentos. La propiedad de barrera al CO<sub>2</sub> es cuantificada a través del coeficiente de permeabilidad al CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>PC) e indica la cantidad de dióxido de carbono que penetra por unidad de área en un cierto tiempo al biopolímero. Para que un alimento fresco mantenga sus propiedades en un empaque de biopolímero, el coeficiente de permeabilidad al CO<sub>2</sub> debe tener valores altos; esto significa que el empaque permite que el CO<sub>2</sub> permanezca dentro del empaque. [50]

#### Velocidad de transmisión de vapor de agua

La velocidad de transmisión de vapor de agua, WVTR por sus siglas en inglés, está relacionada a la cantidad de humedad dentro de un empaque para alimentos y si esta humedad se encuentra en equilibrio. De la misma manera que la propiedad de barrera al oxígeno, esta propiedad es cuantificada a través del coeficiente de permeabilidad de vapor de agua, WVPC por sus siglas en inglés, que indica la cantidad de vapor de agua que penetra al empaque por unidad de área en un tiempo específico. Para evitar que un alimento fresco se deshidrate debe ser almacenado en un empaque con un alto WVPC. [44, 50]

Para obtener el WVPC se sigue el mismo modelo matemático que en el caso del OPC, ec. (3), y la norma que indica el procedimiento para obtener valores de esta propiedad es la ASTM F1249-20 "Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate Through

Plastic Film and Sheeting Using a Modulated Infrared Sensor”.

### Propiedades mecánicas

Tener conocimiento de las propiedades mecánicas de los empaques es de importancia para poder determinar el procesamiento del empaque y las condiciones de almacenamiento del alimento, por ejemplo, la cantidad de alimento a resguardar. Debido a las propiedades fisicoquímicas de los polímeros, sus propiedades mecánicas pueden variar a diferentes temperaturas, por lo que es importante determinar el rango de temperaturas al que se expondrá el empaque y determinar que material es el adecuado. [50]

La prueba de tracción es la que se acostumbra a hacer en películas de biopolímeros para obtener el esfuerzo y elongación a la ruptura, y el módulo elástico. Es común hacer esta prueba los polímero sintético como poliolefinas, con el fin de comparar las propiedades de los materiales destinados a la fabricación de películas.

Otras propiedades mecánicas que suelen estudiarse son las propiedades de impacto y se usan para determinar la energía necesaria para que un empaque falle bajo condiciones específicas, así como las propiedades del polímero a compresión. En la tabla 3 se encuentran las normas ASTM que sirven para realizar las tres pruebas mencionadas. [50]

Tabla 3. Normas para realizar pruebas mecánicas según la American Society of Testing and Materials

Norma	Nombre
ASTM D882-18	Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting
ASTM D1709-16ae1	Standard Test Methods for Impact Resistance of Plastic Film by the Free-Falling Dart Method
ASTM D642	Standard Test Method for Determining Compressive Resistance of Shipping Containers, Components, and Unit Loads

## Espectroscopía infrarroja

En la actualidad hay una gran cantidad de biopolímeros diseñados para fabricar películas, que al venderse bajo nombres comerciales se puede llegar a desconocer su composición química. El análisis por espectroscopía infrarroja es utilizado para estudiar e identificar la estructura química de los polímeros, proporcionando resultados analíticos a las investigaciones. Un análisis infrarrojo proporciona datos cualitativos y cuantitativos para entender las siguientes propiedades:

- Estructura química: grupos terminales, moléculas o impurezas presentes.
- Efecto estérico: isomerismo y tacticidad.

El estudio de un polímero por esta técnica tiene dos enfoques, uno teórico y uno empírico. El enfoque teórico está basado en la idealización de un polímero de cadenas largas y empaquetadas en un cristal perfecto. Este enfoque busca calcular las frecuencias de vibración de las moléculas que forman al polímero en función de su posición en el espacio. Las frecuencias a la que vibran algunas moléculas simples se encuentran registradas en la literatura. Sin embargo, la información acerca de moléculas más complejas no existe o es de difícil acceso. [51]

Debido a que un polímero real no actúa como uno idealizado, el enfoque teórico tiene limitaciones. Por eso existe también el enfoque empírico que se basa en el concepto de frecuencias de grupos funcionales. El concepto se basa en el estudio de la mínima vibración de los grupos atómicos en las moléculas presentes en el polímero. De esta manera, las bandas de energía absorbida se agrupan en frecuencias características. Por ejemplo, los grupos C=O y C-O-C siempre vibran en la misma región de longitud de onda llamada banda característica. Un segundo ejemplo aplica para unidades estructurales largas como las amidas o metilos; las regiones en las que se encuentran se les conocen como combinaciones de bandas. [51]

Al hacer una correlación entre las bandas características y las combinaciones de bandas se pueden estudiar los grupos químicos presentes en las moléculas y, en consecuencia,

conocer la estructura química del polímero. Cuando se analiza un polímero por esta técnica es común usar una combinación de ambos enfoques para obtener mejores resultados. [51]

### Capítulo 3. Elaboración de empaques multicapa y su caracterización

Para que los alimentos puedan preservarse, distribuirse y comercializarse de la mejor manera, estos deben ser almacenados en contenedores. A lo largo de la historia los empaques han tenido que evolucionar para avenirse con las necesidades de los usuarios finales. En tiempos modernos no solo sirven para almacenar alimentos, sino funcionan como plataformas de comunicación que proveen al usuario final con información del producto, instrucciones de uso y mensajes con fines comerciales. Los empaques flexibles y multicapa son dos claros ejemplos de la evolución de esos sistemas, porque afrontan de la mejor manera los problemas impuestos por el mercado creciente. [5, 52]

Las funciones de un empaque cambian de acuerdo al enfoque que se le dé, por ejemplo, analizando el paquete con una perspectiva ingenieril, el empaque debe proteger y almacenar al producto. Desde la perspectiva del alimento, el empaque debe prevenir que se filtre por los sellos, mantener o incluso aumentar su vida en almacén, debe prevenir que agentes externos al empaque se filtren al interior o viceversa. [5, 53]

Visto desde un enfoque de operación y distribución de empaques, éste debe tener una forma ideal para facilitar su transporte. Dependiendo de su forma es la cantidad de empaques que podrán ser transportados al mismo tiempo. Legalmente, el empaque sirve como medio para comunicar en sus etiquetados, ingredientes, peso neto, avisos de privacidad, comerciales, información de contacto. La existencia de empaques multicapa impulsan la introducción al mercado de nuevos materiales poliméricos para su fabricación, la implementación de nuevos procesos tecnológicos de fabricación permite encontrar nuevas aplicaciones. [53, 54]

Las necesidades de un empaque son varias y se pueden categorizar de acuerdo con la cadena de valor del empaque. Las necesidades del usuario final son expresadas en términos de la forma del paquete y las características que satisfagan al cliente. Mientras que, las necesidades de las manufactureras se centran en los procesos y selección de materiales para satisfacer las necesidades del usuario final. [53, 54]

La principal necesidad del cliente es encontrar un empaque que proteja al alimento y lo mantenga fresco. Buscan que el producto esté libre de contaminantes, que tenga el peso adecuado y que el alimento no se destruya estando dentro del paquete. En segundo lugar, buscan que el paquete contenga información relacionada al producto que almacena, por ejemplo, impresiones o estampados del producto, información nutricional e ingredientes. En tercer lugar buscan que el empaque sea fácil de usar, que sea fácil de abrir y se pueda volver a cerrar una vez abierto. [53, 54]

El trabajo de las empresas de alimentos envasados es convertir las necesidades del producto en las necesidades del paquete. A continuación se listan las necesidades del cliente transformadas en los requerimientos del paquete [54]:

- Preservar la frescura del producto implica que el sistema tenga buenas propiedades de barrera. Los alimentos frescos como verduras o frutas se benefician de un empaque que tenga altas tasas de transmisión de oxígeno y vapor de agua para que el alimento mantenga su frescura. Los productos sólidos secos necesitan tener bajas tasas de transmisión de oxígeno y vapor de agua para evitar que se humedezcan y pierdan sus propiedades organolépticas, como por ejemplo el sabor. Las propiedades de barrera evitan que los sabores se alteren, impidiendo que estos migren al exterior del paquete o partículas externas migren al interior y afecten el sabor. La protección de barrera también se ve influenciada por el grosor del empaque. Incrementar el grosor del empaque conlleva a disminuir las tasas de transmisión de gases, aunque se pierde flexibilidad.
- Evitar que el paquete se contamine implica que su sellado sea adecuado. En muchos casos, cuando el alimento es grasoso o es polvo afecta la zona de sellado. Entonces, el sellado del paquete con el paso del tiempo se vería afectado. Las técnicas de sellado del empaque deben ser elegidas cuidadosamente para evitar estas situaciones. El sellado debe soportar los ambientes en que se encuentre el paquete a lo largo de su vida. Debe considerarse la composición química de los materiales a usar como selladores, ya que pueden reaccionar con el alimento y

afectar sus propiedades.

- Determinar las cantidades máximas a almacenar es esencial para evitar derrames o filtraciones.
- Hay que asegurar que la estructura del empaque dure más que la vida del alimento a almacenar; eso se puede controlar asegurando una buena adhesión entre las capas que conformen al empaque.
- La dureza, resistencia mecánica y rigidez del empaque influyen en la prevención del aplastamiento o destrucción del alimento a lo largo de su vida útil. Estas propiedades mecánicas dependen directamente del material que se utilice en el empaque, si es uno solo o son varias capas de diferentes materiales.
- Cumplir la necesidad de mostrar información del producto en el envase implica que el material pueda imprimirse o se le pueda adherir etiquetas.

### Empaques multicapa para alimentos

La estructura más simple de un empaque consiste en una sola capa de un material en específico. En muchos casos este tipo de empaques bastan para proteger al alimento, tal es el caso de botellas de vidrio, latas metálicas o botellas de PET. Para mejorar el desempeño de los empaques de plástico, el desarrollo tecnológico puede suceder desde los procesos de manufactura como es la coextrusión o también desde el punto de vista de los materiales como es el desarrollo de materiales multicapa. Agregar capas adicionales al empaque implica mejorar su funcionalidad. [5, 53, 55]

Los empaques multicapa son una tecnología que busca combinar las propiedades únicas de cada polímero con el fin de mejorar el rendimiento, la durabilidad y la protección del paquete. El objetivo final al desarrollar un empaque multicapa es obtener un empaque cuya estructura posea múltiples propiedades funcionales, con el fin de cumplir los requerimientos del empaque. [5, 53]

En general, la mayoría de los empaques multicapa constan de 2 a 12 capas. Pero en el caso específico de empaques para alimentos, los empaques tienen de 2 a 7 capas que combinan polímeros, papel, metales y vidrio. Hablando de empaques flexibles para

alimentos, los empaques para cereales y semillas tienen 3 capas y en promedio tienen un espesor entre  $40\mu\text{m}$  y  $60\mu\text{m}$ ; los empaques para botanas tienen de 2 a 3 capas y un espesor de  $40\mu\text{m}$  a  $80\mu\text{m}$ ; los empaques que almacenan polvos o gránulos como azúcar, harina o café tienen en promedio 4 capas y un espesor de 30 a  $90\mu\text{m}$ . [5, 53, 55]

En el diseño de empaques multicapa, cada capa tiene un rol específico. Las capas internas están en contacto directo con los alimentos, por lo que es importante que el polímero sea inerte y que no reaccione con el alimento. Mientras que la capa externa debe proporcionar estabilidad mecánica, propiedades de barrera a gases y vapores; además de permitir la impresión de mensajes para el consumidor. [5]

### Técnicas de fabricación de empaques multicapa

Se han desarrollado diferentes técnicas para integrar capas de polímeros a lo largo de los años para formar materiales multicapa. Entre las técnicas más comunes se encuentra la coextrusión, coinyección y laminación. En cada uno de esos procesos es importante llevar un control de las variables para explotar al máximo las propiedades de cada una de las capas y cumplir con los requerimientos del empaque para alimentos. La selección del proceso de fabricación depende en gran medida de la naturaleza de las capas, la interacción entre ellas, su capacidad de procesamiento y la escala de producción. A continuación, se discutirán dos de los procesos más importantes para la fabricación de empaques multicapas.

#### Coextrusión

El proceso de extrusión es el más usado cuando se fabrican empaques multicapa formados de 1 o más tipos de polímeros. En ese proceso, los polímeros en forma de gránulos o pellets son calentados y fundidos por separado en máquinas de extrusión individuales. Los polímeros fundidos son después unidos antes de la salida de un dado de cola de pescado para que sean extruidos en una sola lámina o película. Dentro de este proceso existen dos métodos de extruir la película multicapa: por soplado o por extrusión simple. La figura 3.1 muestra el esquema básico del funcionamiento de este proceso. En este caso se extruden 3 diferentes polímeros: A, B y C para formar una lámina multicapa con estructura ABCBA

de tal forma que en la unión de los flujos deben tener los canales necesarios para formar la estructura deseada. [5, 56]

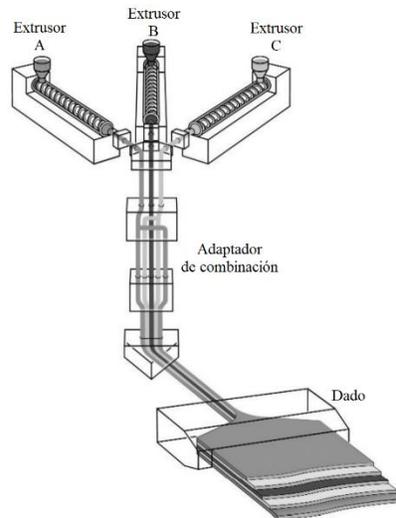


Figura 3.1 Esquema básico del proceso de coextrusión [56]

El sistema de coextrusión más simple consiste en una serie de extrusoras, un adaptador, un bloque de alimentación y un dado de una o varias cavidades. Las extrusoras tienen la función de fundir, transportar y homogeneizar los polímeros para que se unan en el adaptador. El adaptador es un elemento diseñado para recolectar a los polímeros fundidos y canalizarlos al bloque de alimentación. Los canales del adaptador están ubicados de tal forma que preparan el orden de las capas de la película esperada, como es el caso del ejemplo mencionado. Existen adaptadores con geometría fija, (figura 3.2), o modular para poder variar la estructura de la película multicapa. [56, 57]

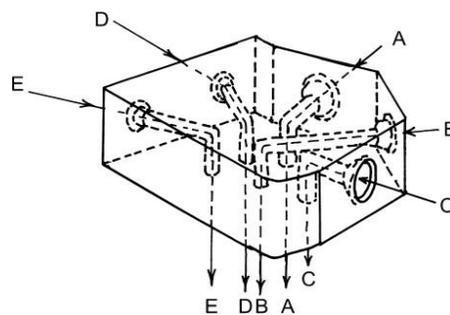


Figura 3.2 Adaptador de geometría fija para la distribución de los flujos en coextrusión [57]

La función principal del bloque de alimentación es empezar a darle forma al flujo de los polímeros fundidos y, sobre todo, combinarlos en forma de bloques para que los polímeros apilados puedan pasar al dado. Al igual que el adaptador, los bloques de alimentación pueden tener una geometría fija y una variable, en ambos casos se puede modificar el bloque para obtener la estructura multicapa deseada. En la figura 3.3 se muestra un esquema de la forma en que los flujos son apilados, con el fin de producir una sola película. Finalmente, el dado es el último elemento del sistema de coextrusión que permite homogeneizar el flujo del polímero y formar la película o lámina. [56]

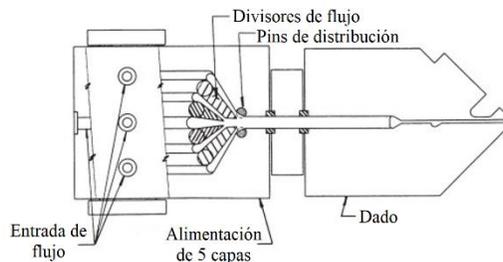


Figura 3.3 Bloque de alimentación previo al dado para la formación de películas multicapa. [56]

### Laminación por extrusión

El proceso de laminación por extrusión es requerido cuando se necesitan películas multicapa con materiales no poliméricos. En la laminación por extrusión, una primera película ya sea de polímero o no, es introducida a una máquina por un sistema de rodillos para que pase por un flujo de polímero fundido. Por ejemplo, en la figura 3.4 una película de biopolímero se extruye de forma convencional en un dado plano y se hace pasar entre el recorrido de otras dos películas. Después, las tres capas son presionadas por unos rodillos fríos para mejorar su unión. Las capas se unen entre si cuando el polímero fundido en el centro se solidifica. [5, 57]

La efectividad de la unión entre las capas depende, entre otras cosas, de la compatibilidad química, la rugosidad y la forma en que se adhieren los materiales. Esto puede ser mejorado con tratamientos superficiales como el tratamiento corona. La unión entre las capas puede verse afectada si la velocidad de las películas al entrar en contacto

con el polímero es alta, principalmente porque la adhesión entre las capas es mejor cuando la superficie de los sustratos se encuentra oxidada. Entre menos tiempo tarda la película en unirse, menos tiempo de oxidación tendrá y peor será la unión. Por último, la temperatura del polímero afecta la oxidación de su superficie. Entre más caliente se encuentre la película, mayor será la adhesión entre las capas.

El otro tipo de laminación es conocida como laminación adhesiva y es usualmente usada para procesos más cortos, donde el objetivo es crear un material de 3 capas. Una de esas capas es un adhesivo y las otras pueden ser de plástico. Se pueden usar diferentes tecnologías para crear la película multicapa, alguna de ellas se llaman: laminación de unión en seco, laminación sin solventes y laminación en húmedo. [5]

En el primer caso, un sustrato recubierto con el adhesivo pasa a través de un horno de aire caliente para que el solvente del adhesivo y la humedad se evaporen, así como elevar la temperatura de ambos componentes. A la salida del horno, el adhesivo se encuentra en un estado gomoso pero seco debido a la evaporación del solvente. Con la ayuda de unos rodillos calientes se une el segundo sustrato con el adhesivo en estado gomoso. La película multicapa resultante es enfriada en otro conjunto de rodillos fríos, para aumentar la viscosidad del adhesivo y mejorar la adhesión, (figura 3.4). [5, 57]

Para la laminación adhesiva en húmedo, es importante que una de las películas sea de celulosa. Suelen utilizarse adhesivos base agua, almidón con base en proteínas. El adhesivo es aplicado en uno de los sustratos, generalmente el de celulosa, e inmediatamente se une con el segundo sustrato. La película multicapa resultante se hace pasar a través de un horno para evaporar el agua del adhesivo. Las características de la celulosa facilitan este proceso. El sustrato de papel no debe ser grueso para evitar que el adhesivo sea absorbido en su totalidad por la celulosa. [57]

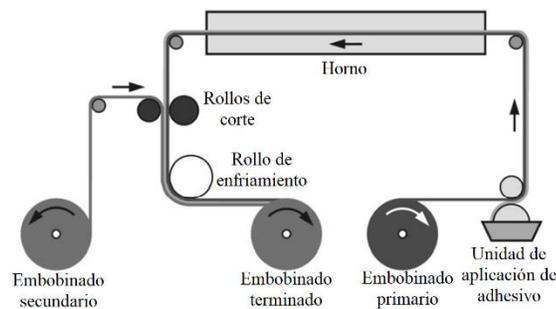


Figura 3.4 Esquema básico de la laminación en húmedo [56]

### Importancia de la adhesión en la preparación de un empaque multicapa

La fabricación de empaques multicapas con biopolímeros es un camino viable para cumplir los requerimientos que se solicitan para almacenar alimentos secos. En su fabricación es de importancia asegurar que los sustratos estén correctamente adheridos, de lo contrario el empaque podría llegar a fallar. Existen muchos materiales que no son compatibles con los biopolímeros, incluso entre ellos mismos pueden no adherirse. [52]

El concepto de unir varias capas de materiales en una sola estructura delgada y flexible recae en la premisa de que éstas deben ser adheridas. Sin la suficiente adhesión, las capas se separarán y el empaque dejaría de cumplir su función. Entonces, para obtener buenos resultados en la unión adhesiva, es necesario tener conocimientos en temas como superficies, fisicoquímica de polímeros y ciencia e ingeniería de materiales. Obtener una buena unión adhesiva entre capas provee una distribución uniforme de esfuerzos, lo que permite una mejor transmisión de la carga y en general mejores propiedades mecánicas. [58, 59]

A diferencia de los metales, los biopolímeros son materiales difíciles de adherir, debido a que tienen baja energía superficial. Por lo tanto, la adecuada preparación del material, los tratamientos superficiales y el uso adecuado de los mecanismos de adhesión toman gran importancia en el aumento de la capacidad adhesiva de los biopolímeros con otros materiales como la celulosa. [60]

## Conceptos básicos de la adhesión

La adhesión se define como la atracción entre dos sustancias debido a las fuerzas intermoleculares entre ellas. Es necesario remarcar la diferencia de este concepto con el de cohesión, ya que este involucra la interacción intermolecular de una misma sustancia. Pero en ambos casos, las fuerzas intermoleculares que dominan son las fuerzas de Van der Waals. La figura 3.5 resalta la diferencia que existe entre adhesión y cohesión, las fallas más comunes en los sistemas de sustrato/adhesivo suelen ser por cohesión, adhesión o una combinación de ellos. La región que existe entre el adhesivo y el sustrato se le conoce como interfase, (figura 3.6), y sus características fisicoquímicas son muy diferentes a las características de los sustratos. Mientras que la interfaz es el plano de contacto de un sustrato con el adhesivo. Su estudio es crucial para determinar el tipo de adhesivo y el tipo de mecanismo de adhesión a usar. [61]

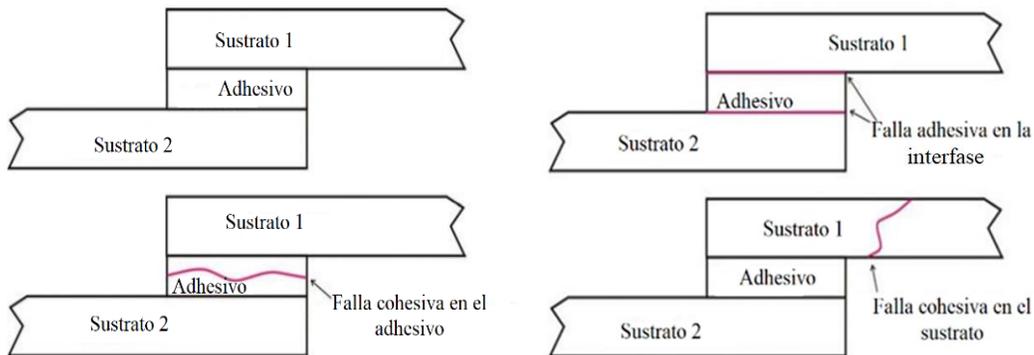


Figura 3.5 Elementos de un sistema adhesivo y las fallas posibles del sistema. [61]

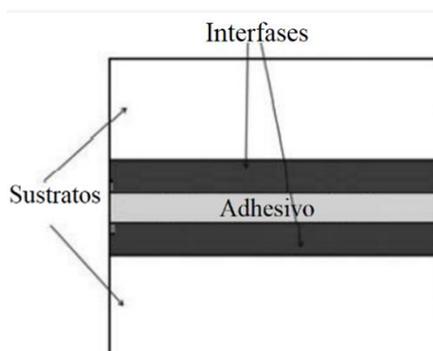


Figura 3.6 Ubicación de la interfase en el sistema adhesivo. [61]

## Teoría de la adhesión

Al estudiar la adhesión suelen considerarse dos enfoques; el primero busca estudiar las fuerzas y fenómenos que ocurren al separar a los sustratos adheridos, mientras que el segundo enfoque estudia a las razones por las cuales los sustratos se mantienen unidos. Estos enfoques se les conoce como adhesión práctica y adhesión fundamental, respectivamente. [61]

A la adhesión práctica le concierne la magnitud de la fuerza mecánica o la cantidad de energía aplicada para romper la unión adhesiva. Suele usarse este enfoque para estudiar la falla en servicio o en un laboratorio para conocer la fuerza de adhesión. La adhesión fundamental está más enfocada en el estudio de las fuerzas y mecanismos, a nivel molecular, relacionadas en mantener unidos a los sustratos. Esta sección busca resaltar los conceptos más importantes relacionados con ambos enfoques de la adhesión. [61]

Al romper la unión adhesiva entre dos sustratos se necesita energía y la consecuencia de la falla es la formación de dos superficies nuevas. Esta energía requerida se le conoce como energía superficial. Si la falla es adhesiva entre los sustratos 1 y 2, la energía superficial se expresa como trabajo de adhesión,  $W_A$ : [60]

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad \dots \text{ ec. (4)}$$

Donde  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  son las energías superficiales de los sustratos 1 y 2, respectivamente, en contacto con aire.  $\gamma_{12}$  representa la energía superficial entre los sustratos. Si el valor del trabajo de adhesión es menor a cero, entonces la unión adhesiva fallará. [60]

Cuando el sistema falla por cohesión, la falla sucede en un mismo sustrato. El trabajo ahora se le conoce como de cohesión,  $W_C$ : [60]

$$W_C = 2\gamma_1 \quad \dots \text{ ec. (5)}$$

En la práctica, la magnitud de la energía de fractura,  $G$ , siempre será mayor que el trabajo de adhesión o cohesión, que por conveniencia se representará con  $G_0$ . Existen otras energías presentes que promueven la fractura del material derivadas de la deformación

plástica y viscoelástica,  $\Psi$ . Entonces, la energía de deformación se define como: [60]

$$G = G_0 + \Psi \quad \dots \text{ ec. (6)}$$

Desde un punto de vista práctico la ecuación 6, denota la relación que existe entre la adhesión práctica,  $G$ , y la adhesión fundamental  $G_0$ . [60]

El adhesivo líquido es por mucho el adhesivo más usado para unir dos sustratos. La mojabilidad y el esparcimiento de una gota líquida en una superficie sólida es de gran importancia dentro de la teoría de la adhesión. Entre los conceptos más importantes se encuentra el ángulo de contacto y la energía superficial, así como la teoría de adsorción en la adhesión, que indica que cuando existe contacto entre dos materiales a un nivel molecular, la adhesión existirá. [60]

Es fundamental saber el tipo de fuerzas que provocaron la adhesión. Si la adsorción es física, entonces existen fuerzas de Van der Waals de tipo London. Es decir dispersivas y de tipo Debye, inductivas. Y se deben a la interacción entre los dipolos y suelen clasificarse como fuerzas o enlaces secundarios. Si la adsorción es química, la interacción molecular es mayor y se crean enlaces covalentes; por lo que la adhesión entre los sustratos puede ser mayor. [60]

#### Propiedades que benefician a la adhesión de sustratos

La rugosidad juega un rol importante en la adhesión. La figura 3.7 es un esquema unidimensional de un arreglo de átomos esféricos, en el caso de la derecha se encuentra una superficie completamente lisa. El esquema de la izquierda tiene una superficie rugosa y por lo tanto su área superficial es mayor. Si se suma la forma del arreglo de los átomos se tendrá mayor energía superficial, y por lo tanto mayor adhesión. [61]

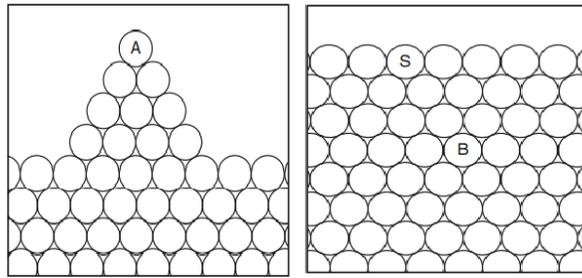


Figura 3.7 Esquema para interpretar la diferencia entre una superficie rugosa y lisa. [61]

La teoría de adhesión ligada a la rugosidad se le conoce como anclaje mecánico, la cual es una teoría que suele aplicarse a superficies rugosas y porosas. En este caso, un primer sustrato o un adhesivo penetra las irregularidades superficiales de un segundo sustrato y cuando se solidifica se refuerza la unión adhesiva. Entonces, entre más irregular es la superficie mejor será la unión adhesiva por anclaje mecánico. [54, 61, 62]

En una estructura formada solamente por polímeros, la fuerza de adhesión, es decir la fuerza necesaria para separar los sustratos depende del peso molecular, la longitud de la cadena y la cantidad de material que se difunda en la superficie de ambos. Para lograr una buena adhesión en sistemas de este tipo es importante que los polímeros y el adhesivo sean compatibles entre ellos y la forma en que se determina es estudiando la energía libre de mezclado de Gibbs,  $\Delta G_m$ . Este valor está relacionado con la entalpía y entropía de mezclado,  $\Delta H_m$  y  $\Delta S_m$  respectivamente, (ecuación 7): [63]

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \dots \text{ ec. (7)}$$

Si el valor de la energía libre de mezclado de Gibbs es mayor a cero entonces los polímeros y el adhesivo no son compatibles y no podrán adherirse por difusión. Si  $\Delta G_m$  es menor a cero, entonces si hay compatibilidad y puede existir adhesión por difusión. [63]

Otra forma de analizar la adhesión por difusión es por la teoría de Flory-Huggins, que considera el número de formas en que los segmentos de las cadenas de un adhesivo interactúan con los sustratos en una red cuadrada hipotética, (ecuación 8): [63]

$$\Delta G_m = kT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} n_1 \phi_2 \dots \text{ec. (8)})$$

Donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $n_1$  y  $n_2$  son los moles del polímero 1 y 2, respectivamente,  $\phi_1$  y  $\phi_2$  son las fracciones volumétricas de los polímeros y  $\chi_{12}$  es el factor de interacción de Flory. Si  $\chi_{12} = 0$  entonces los polímeros serán compatibles y podrán adherirse por difusión. [63]

Cuando se tiene poca compatibilidad entre los sustratos y el adhesivo, entonces la adhesión será débil y esta fallará a bajos esfuerzos con poca energía de fractura. Si es el caso, es importante asegurar la limpieza de los sustratos e implementar un tipo de tratamiento superficial previa a la adhesión. La buena adhesión se logra aumentando la energía superficial y la mojabilidad de los sustratos. Idealmente, la limpieza de las muestras bajo condiciones de vacío con disolventes compatibles con los sustratos ayuda a mejorar las propiedades mencionadas. El manejo de las muestras debe ser cuidadoso, para evitar contaminantes como polvos, residuos de grasa y absorción de agua. [63]

#### Fuerzas físicas e interacciones químicas

Una buena adhesión se logra si la interfase puede mantener unidos a los sustratos y permitir que se deformen sin que se separen. En las mejores circunstancias, esto se logra si en la interfase existen una cantidad grande de uniones y enlaces. Esta sección del capítulo busca describir las 2 principales fuerzas que promueven la adhesión: fuerzas de Van der Waals y enlaces covalentes. [60, 61]

Las fuerzas de London, dispersivas, son las que más contribuyen a las fuerzas de Van der Waals entre átomos y moléculas. Estas fuerzas siempre van a existir incluso si son débiles. La perturbación que es responsable de las fuerzas dispersivas de London es la existencia de un momento polar finito que genera un campo eléctrico que polariza a un segundo átomo neutro cercano. Esto se debe a los cambios en las posiciones instantáneas de los electrones respecto a los protones nucleares. En consecuencia, la interacción instantánea de dos dipolos da lugar a una fuerza de atracción instantánea, llamada fuerza de dispersión. [60, 61]

Una forma de aumentar la adhesión entre dos sustancias es la posibilidad de crear enlaces químicos. Lograr enlazar químicamente por enlaces covalentes al adhesivo con los sustratos o dos sustratos sin adhesivos implica aumentar la capacidad adhesiva en el sistema. Estos enlaces se les llama enlaces o fuerzas primarias y en comparación con las fuerzas de Van der Waals, la resistencia del enlace es regularmente de un orden de magnitud mayor. La formación de los enlaces covalentes depende fuertemente de la reactividad entre el adhesivo y los sustratos. La distribución de la carga puede lograrse agregando agentes acoplantes en la producción de los sustratos o por medio de tratamientos superficiales oxidando las superficies. [60, 61]

La difusión y el mojado son solo medios cinemáticos que promueven la buena adsorción. Con buena difusión y mojabilidad, las moléculas del adhesivo y los sustratos alcanzan un contacto íntimo que permiten la aparición de fuerzas de Van der Waals y enlaces covalentes. [60, 61]

#### Mojabilidad

Cuando una superficie se moja con algún líquido, por ejemplo, el agua en una lámina de papel o mercurio en la misma superficie, el efecto observado es diferente. El agua se esparce en la superficie y lo humedece por completo. Al contrario, el mercurio no humedece o moja al papel, sino que toma la forma de pequeñas esferas. Esta diferencia en el comportamiento de los líquidos en una superficie sólida puede ser descrita con el concepto de ángulo de contacto estático  $\theta_e$ . [60, 61]

Cuando en una superficie plana se deposita una gota de un líquido en un ambiente rodeado de algún gas, se pueden generar 3 vectores tangentes que representan la energía superficial, (figura 3.8): [60, 61]

- El primero resultado de la interacción de la fase sólida y líquida,  $\gamma_{SL} = \gamma_{12}$ .
- El segundo resultado de la interacción la fase sólida y gaseosa,  $\gamma_{SV} = \gamma_1$ .
- El tercero resultado de la interacción la fase líquida y gaseosa,  $\gamma_{LV} = \gamma_2$ .

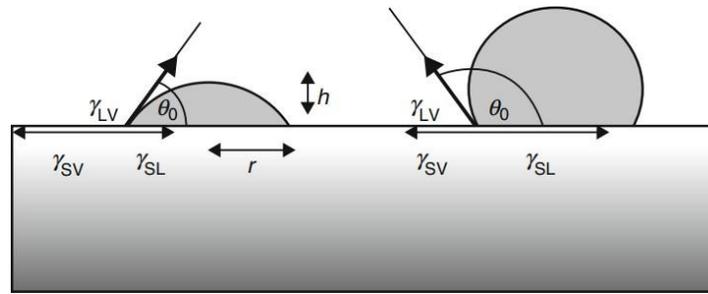


Figura 3.8 Análisis geométrico de una gota de agua para determinar el ángulo de contacto. [61]

El ángulo de contacto es aquel que se genera entre el primer y tercer vector. Si el ángulo  $\theta_e$  es menor a  $75^\circ$  entonces se considera que el mojado será adecuado y el sólido de la superficie se considera como material hidrofílico. En cambio, si el ángulo  $\theta_e$  es mayor a  $75^\circ$ , el material de la superficie es hidrofóbico y el mojado será deficiente. En el caso extremo, donde  $\theta_e$  tiende a  $0^\circ$  el líquido se vuelve una película delgada y se dice que se esparce el líquido. Mientras que si tiende a  $180^\circ$  existe una condición de hidrofobicidad. [60, 61]

En el caso de adhesivos, su capacidad de mojar al sólido y esparcirse en toda la superficie es crucial al formar una buena unión adhesiva, ya que ofrece una oportunidad a las moléculas de interactuar y así formar enlaces covalentes y fuerzas de Van der Waals. Si la superficie es rugosa, la capacidad del adhesivo de mojar la superficie ayudará a llenar las irregularidades superficiales, aumentando el área de contacto y, en consecuencia, aumentar la energía superficial. [60, 61]

Para determinar las condiciones de equilibrio energético en la interfase de un sólido-líquido, se puede utilizar la ecuación de Young, (ecuación 9): [60]

$$\gamma_1 - \gamma_{12} = \gamma_2 \cdot \cos \theta_e \quad \dots \text{ ec. (9)}$$

Es necesario saber las energías superficiales del sólido y del líquido, el ángulo de contacto o el trabajo de adhesión para determinar la energía superficial en la interfase, ya que este valor puede indicar la calidad de la unión adhesiva. Tanto  $\theta_e$  como  $W_A$  calculado en la ecuación 4 son parámetros sencillos de determinar experimentalmente. [60]

Para estimar la energía superficial de un sólido,  $\gamma_1$ , el procedimiento más común es considerando que el trabajo de adhesión entre dos sustancias en contacto es la suma de la contribución de interacciones dispersivas ( $W_{Ad}$ ), y no dispersivas o polares ( $W_{Ap}$ ), (ecuación 10). [60]

$$W_A = W_{A^d} + W_{A^p} \dots ec. (10)$$

De forma similar la energía superficial de un sólido es la suma de las contribuciones de las interacciones dispersivas y polares, (ecuación 11). [60]

$$\gamma_1 = \gamma_1^d + \gamma_1^p \dots ec. (11)$$

El siguiente paso para determinar la energía superficial es usar dos líquidos de prueba cuyos valores de energía superficial son conocidos, así como sus componentes dispersivas y polares, (ecuación 12). [60]

$$\gamma_2 = \gamma_2^d + \gamma_2^p \dots ec. (12)$$

Después determinar los ángulos de contacto,  $\theta_{e1}$  y  $\theta_{e2}$ , cuyo procedimiento se describe más adelante se resuelve mediante el siguiente sistema de ecuaciones, considerando dos líquidos de prueba  $\gamma_2^{(1)}$  y  $\gamma_2^{(2)}$ , (ecuación 13). [60]

$$\begin{cases} 0.5\gamma_2^{(1)}(1 + \cos \theta^{(1)}) = (\gamma_1^d \gamma_2^{(1)d})^{1/2} + (\gamma_1^p \gamma_2^{(1)p})^{1/2} \\ 0.5\gamma_2^{(2)}(1 + \cos \theta^{(2)}) = (\gamma_1^d \gamma_2^{(2)d})^{1/2} + (\gamma_1^p \gamma_2^{(2)p})^{1/2} \end{cases} \dots ec. (13)$$

Al calcular  $\gamma_1^d$  y  $\gamma_1^p$  basta con sumar las componentes para obtener el valor de la energía superficial del sólido. Con los valores obtenidos es posible ahora estimar el valor del trabajo de adhesión total con el siguiente modelo matemático, (ecuación 14): [60]

$$W_A = 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{0.5} + (\gamma_1^p \gamma_2^p)^{0.5} \dots ec. (14)$$

El valor del ángulo de contacto puede determinarse por medición directa usando una proyección plana de las 3 interfases y trazar los vectores en un software de análisis de imagen para después medir el ángulo, (figura 3.9). Otro método es calcular el ángulo de

manera geométrica usando la ecuación 15 y la figura 3.10: [60]

$$\theta_e = 2 \tan^{-1}(H/L) \dots \text{ec. (15)}$$

Donde H es la altura de la gota en la superficie y L es la mitad de la longitud de la gota en la superficie. [59]

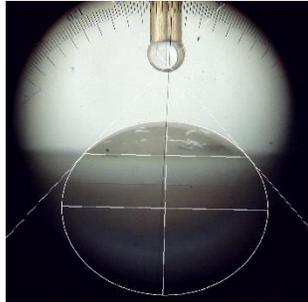


Figura 3.9 Determinación del ángulo de contacto por software de análisis de imagen.

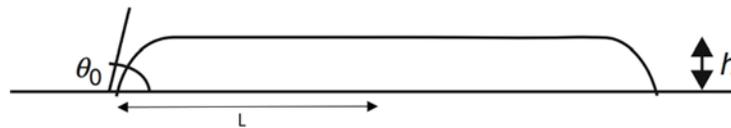


Figura 3.10 Análisis geométrico de una burbuja para calcular el ángulo de contacto. [61]

## Tipos de adhesivos

Los adhesivos están diseñados para tener diferentes propiedades y por lo tanto su origen y funcionalidad son diferentes. La constante entre la gran gama de adhesivos es que son polímeros. Los adhesivos generalmente tienen alta resistencia a la tracción y al esfuerzo cortante. Son utilizados para reemplazar o reforzar uniones mecánicas. La funcionalidad de los adhesivos suele ser categorizada de la siguiente manera:[59, 61]

- Adhesivos estructurales: estos adhesivos son usados para transmitir la carga entre los sustratos en servicio. Generalmente se usan termofijos.
- Adhesivos termo fundibles o hot-melts: son adhesivos 100% sólidos. Son usados para una gran variedad de sustratos como metales, cerámicos, madera, papel o plásticos. Suele aplicarse para unir materiales en la industria del embalaje.
- Adhesivos sensibles a la presión: son adhesivos que suelen usarse para adherir dos

superficies al ponerlas en contacto bajo presión y temperatura ambiente. Estos adhesivos generalmente son termoplásticos. Se encuentran en forma de películas y tienen propiedades viscoelásticas para facilitar la separación de los sustratos.

- Adhesivos basados en agua: son adhesivos que se disuelven y dispersan en un medio acuoso, ya sea un solvente o agua. Estos adhesivos pueden ser naturales y sintéticos. Su principal aplicación es en la industria de empaques y embalajes. [64]

Los adhesivos generalmente son aplicados en forma líquida con viscosidad baja, con el fin de mojar en su totalidad la superficie de los sustratos. Los adhesivos líquidos son obtenidos de 3 formas: 1. Calentando el adhesivo sólido para fundirlo y disminuir su viscosidad. 2. Disolver el adhesivo en agua o solvente. 3. Iniciar un proceso de polimerización al mezclar el adhesivo en un monómero líquido. Después los adhesivos son aplicados por medio de rodillos, rociadores, brochas o equipos automatizados. Finalmente, el adhesivo se seca dejándolo enfriar, por reacción química o por evaporación del agua o solvente. [59, 61]

En consecuencia, otra clasificación de los adhesivos es por su forma de activación: [59, 61]

- Activación por solvente: estos adhesivos se vuelven pegajosos cuando se mezclan con un solvente, pero pueden presentar riesgos a la salud por la naturaleza del solvente utilizado.
- Activación por agua: el mezclar con agua el adhesivo en polvo crea una mezcla pegajosa, después de la aplicación se debe evaporar el agua en un horno. Algunos ejemplos son los adhesivos de almidón o proteínas. [64]
- Activación por calor: son adhesivos termoplásticos completamente sólidos; su adhesión es por anclaje mecánico. Ejemplos de estos adhesivos son poliamidas o siliconas.

A continuación se listarán ventajas, desventajas y forma de aplicación de diferentes tipos de adhesivos: [59, 61, 64]

- Adhesivos estructurales:
  - Ventajas: son resistentes a altas temperaturas, a la fluencia y a solventes.
  - Desventajas: son sistemas de dos componentes que requieren un mezclado cuidadoso. Son adhesivos difíciles de retirar una vez aplicados, requieren calor y tiempo de curado.
  - Forma de aplicación: en muchos casos los adhesivos se aplican manualmente, ya que principalmente se encuentran en forma de pastas.
- Adhesivos termo fundibles o hot-melts:
  - Ventajas: son adhesivos que no requieren solventes, el tiempo en que se genera la unión adhesiva es rápida, provee de propiedades de barrera al sistema.
  - Desventajas: no es resistente a altas temperaturas, debido a que se trata de un termoplástico, tiene baja resistencia mecánica a la tracción y a la fluencia.
  - Forma de aplicación: debajo de los 80°C se encuentran en forma sólida, por lo que suelen calentarse por arriba de los 149 a 188°C. Cuando está caliente tiene una consistencia de baja viscosidad y suelen aplicarse con brochas o pistolas. Son materiales que debido a sus propiedades se pueden calentar de nuevo una vez aplicados para separar los sustratos o reacomodarlos en caso de mala aplicación.
- Adhesivos basados en agua:
  - Ventajas: son adhesivos de bajo costo, tiene larga vida en almacenamiento, buena resistencia a los solventes y son no inflamables.
  - Desventajas: su secado es muy lento, tienen poca resistencia a bajas temperaturas, baja resistencia a la fluidez y no son resistentes al agua.
  - Forma de aplicación: el adhesivo debe diluirse en agua para generar una masa viscosa a temperatura ambiente. Rápidamente por medio de brochas, rodillos o aspersores el adhesivo debe ser aplicado en la superficie de los sustratos para ponerlos en contacto. Finalmente se debe secar el adhesivo con pistolas de aire caliente o en hornos.

## Importancia de los tratamientos superficiales en la unión adhesiva entre sustratos

El uso de tratamientos superficiales en la adhesión entre sustratos es algo común y recomendado, ya que la modificación debido a un tratamiento ayuda a optimizar la unión adhesiva. El tipo de tratamiento a usar depende de los requerimientos de la unión adhesiva y las condiciones de servicio. Factores como el tipo de adhesivo, la geometría de los sustratos, restricciones de operación, costos; también influyen en la selección del tratamiento superficial. [61]

En términos simples, los tratamientos superficiales son usados para preparar la adhesión de un sustrato con un adhesivo. La función principal de cualquier tratamiento superficial en cualquier superficie es proveer las adecuadas propiedades fisicoquímicas y mecánicas para que la superficie cumpla su función. Los tratamientos superficiales cumplen con las siguientes funciones: [61]

- Remover o prevenir la formación de capas delgadas de contaminantes, ejemplo de algunos contaminantes pueden ser aceites, grasas o capas de óxidos. En ocasiones, la aplicación de desengrasantes en la superficie puede limpiar estos contaminantes.
- Maximizar el grado de contacto molecular entre el adhesivo y el sustrato durante el proceso de unión o curado. Esto implica la creación de superficies con alta energía superficial y la introducción de grupos funcionales.
- Generar una estructura o textura específica en la superficie del sustrato. Los tratamientos superficiales logran modificar la superficie de los sustratos haciéndolas más rugosas y promueve de esta forma la adhesión por anclaje mecánico.

La preparación mínima que se lleva a cabo en la mayoría de los casos en la superficie de los sustratos es su limpieza con desengrasantes para eliminar contaminantes. También se pueden usar tratamientos químicos como ataques con ácidos, que fuera de eliminar contaminantes promueve una mejor adhesión. Entre más complejos sean los tratamientos

superficiales, la capacidad adhesiva puede llegar a mejorar. [65]

Es importante remover contaminantes de las superficies, ya que hacen que estas tengan baja energía superficial e impiden una buena adhesión. Los contaminantes se pueden clasificar en dos grupos grandes: orgánicos e inorgánicos. Los contaminantes orgánicos son los más sencillos de remover con solventes o desengrasantes, mientras que los componentes inorgánicos necesitan procesos que combinen desengrasantes, solventes o ataques químicos. [61]

En el caso de los polímeros es posible que moléculas de bajo peso molecular dentro del material migren a la superficie del polímero. Usar solventes con el polímero ayudan a remover la mayoría de los contaminantes, muchos de estos también provienen del aire. Sin embargo, no todos los solventes son compatibles con todos los polímeros; por eso se debe de investigar previamente que tipos de solventes son compatibles con los materiales utilizados.

Existe una serie de requerimientos para lograr que el tratamiento superficial sea exitoso: [61]

- La superficie debe estar libre de contaminantes que interfieran con la unión adhesiva; la fuerza de adhesión en un sistema depende también de la cantidad de contaminantes en la superficie.
- El adhesivo debe mojar en su totalidad a la superficie.
- El tratamiento superficial debe promover la formación de fuerzas primarias o secundarias entre los sustratos y el adhesivo.
- Después del tratamiento, la superficie no debe regresar a un estado fisicoquímico previo a la modificación.
- La superficie debe ser independiente de las variables presentes en la formación del sustrato modificado por el tratamiento. Es decir, debe existir replicabilidad del tratamiento.

Los polímeros que no logran por sí solos una buena unión adhesiva como los biopolímeros necesitan de la introducción de grupos funcionales relevantes que promuevan la formación de fuerzas de Van der Waals y de enlaces covalentes. Los tratamientos superficiales también ayudan a mejorar la mojabilidad, sellabilidad y capacidad de impresión en la superficie de los polímeros, manteniendo las propiedades generales. Generalmente, los tratamientos superficiales pueden ser químicos o físicos. Los mejores métodos son los tratamientos por plasma, por llama o por descarga corona. [7]

Los métodos químicos para la modificación superficial de polímeros consisten en la aplicación de recubrimientos por medio de deposición química. Los recubrimientos deben satisfacer la buena adhesión con el sustrato y protección al sustrato. El método de modificación superficial más común es el curado por luz ultravioleta y los recubrimientos orgánicos y/o inorgánicos por solución – gel (sol-gel). [7]

El principio del curado por UV es inducir la polimerización de un oligómero multifuncional por luz ultravioleta en la superficie del sustrato. Es un proceso amigable con el medio ambiente, ya que en este proceso no se utilizan solventes. [7]

Los recubrimientos por sol-gel actúan como capas protectoras contra la migración de sustancias químicas, también proveen buenas propiedades de barrera contra gases y vapores. Son tratamientos que no afectan a las propiedades generales del polímero. [7]

Otro tipo de modificación superficial química es la integración de aditivos y plastificantes de bajo peso molecular y baja tensión superficial e inmiscibilidad durante el procesamiento del sustrato. Luego de ser procesado el sustrato, estos componentes migran a la superficie del material mejorando la adhesión, capacidad de adhesión y mojabilidad de la superficie. [7]

Tener una superficie polarizada también promueve la adhesión entre un adhesivo y la superficie de un sustrato. Una opción es el diseño de copolímeros funcionales que al ser procesados tengan una superficie activa. Estos copolímeros generalmente son por bloques: un primer monómero de baja energía superficial que facilite la migración de un

segundo monómero a la superficie del polímero el cual tendrá las propiedades necesarias para promover la adhesión. [7]

Pese a que la modificación superficial por métodos químicos es muy usada, aquellos que utilizan principios físicos han sido ampliamente desarrollados con el paso del tiempo, con el fin de introducir grupos funcionales ricos en oxígeno en la superficie de polímeros; todo con el fin de mejorar la mojabilidad, sellabilidad y capacidad adhesiva. La ventaja de estos procesos sobre los procesos químicos es que estos últimos necesitan de procesos rigurosos de control y en algunos casos el impacto ambiental es alto por el uso de agentes químicos.

Algunos de los métodos más comunes como el tratamiento por llama o descarga corona son muy usados a nivel industrial, mientras que los métodos de plasma apenas están encontrando su lugar en la industria. [7]

#### Tratamiento por llama

El tratamiento por llama mejora las cualidades adhesivas de los polímeros previo a la aplicación de adhesivos o recubrimientos, así como la fuerza de adhesión y la durabilidad de la unión adhesiva. El proceso típicamente es un proceso económico usado ampliamente a nivel industrial en empresas automotrices, para preparar superficies previas a ser pintadas. La película de plástico se hace pasar por un par de rodillos, uno de transporte y uno de presión; arriba del rodillo de transporte se encuentra el quemador que genera la llama que entra en contacto con la película, (figura 3.11). [7, 65, 66]

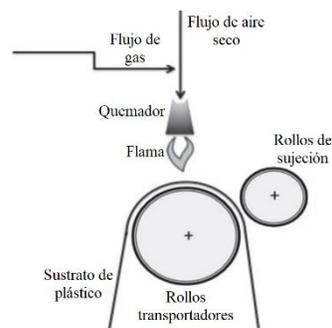


Figura 3.11 Esquema básico del tratamiento por llama a películas de plástico. [7]

El tratamiento por llama promueve el incremento de oxígeno en la superficie del polímero; esto depende del número de pasadas por la llama y del tiempo de exposición a la llama. Es un tratamiento que tiene un efecto de aproximadamente 15nm a 30nm de profundidad en la superficie del material. [65, 66]

#### Tratamientos por plasma

Los tratamientos por plasma son probablemente los tratamientos superficiales más versátiles, se usan para insertar químicamente grupos funcionales reactivos en la superficie de los polímeros principalmente: grupos con oxígeno, hidrocarburos, grupos aminos y carboxilos. [7]

El plasma es un gas parcialmente ionizado que puede ser definido como un sistema de partículas cuasi neutras que contiene electrones libres, iones y radicales en convivencia con partículas neutras. Los plasmas se generan cuando los gases son excitados a niveles energéticos elevados por ondas de radio frecuencias, por microondas o por electrones desprendidos por descargas. [7]

Los plasmas son generalmente divididos en plasmas fríos o calientes. Este último implica que la temperatura de todas las partículas como electrones e iones es la misma. Es decir tienen un equilibrio térmico y las temperaturas a las que se encuentra el plasma son elevadas. En contraste, el plasma que no tiene un equilibrio térmico y donde el nivel energético de los electrones es mayor que el de los iones, se le conoce como plasma frío. Es evidente que los plasmas calientes, debido a sus altas temperaturas, son destructivos para polímeros. Por lo tanto, los plasmas que se utilizan para la modificación superficial son los plasmas fríos. [3, 10]

Los plasmas fríos son generados por una descarga eléctrica de gas. Se aplica un gran campo eléctrico a un gas neutro; esto resulta en la ionización del gas. Debido al campo eléctrico las partículas son aceleradas, en especial los electrones, que debido a su baja masa ganan la mayoría de la energía. [3]

Al usar esta técnica existen dos formas de tratar al material y depende de la forma de

exposición al plasma. Los métodos se conocen como tratamiento por plasma activo y tratamiento por plasma remoto. Cuando el sustrato se posiciona entre los electrodos que generan la descarga y en consecuencia el plasma, se trata de un tratamiento activo. En este caso, el sustrato y el plasma están en contacto directo. La ventaja del tratamiento activo es que promueve la creación de grupos radicales que promueven la adhesión, pero puede llegar a crear porosidades en el material. La muestra que se trata por un tratamiento por plasma remoto se encuentra fuera de la cabina que genera al plasma y se trata por medio del resplandor que genera el plasma. La creación de grupos activos es menor a la del tratamiento activo y depende de la distancia de la muestra a la cabina, entre más lejana se encuentre la muestra, menor será la creación de grupos radicales que promueven la adhesión. El tratamiento con plasma remoto se utiliza para tratar superficies de materiales de diferentes geometrías y espesores, a diferencia del tratamiento activo, que generalmente se restringe al tratamiento de muestras delgadas debido a la distancia entre los electrodos. La figura 3.12 muestra un esquema de los métodos de tratamiento por plasma. [3]

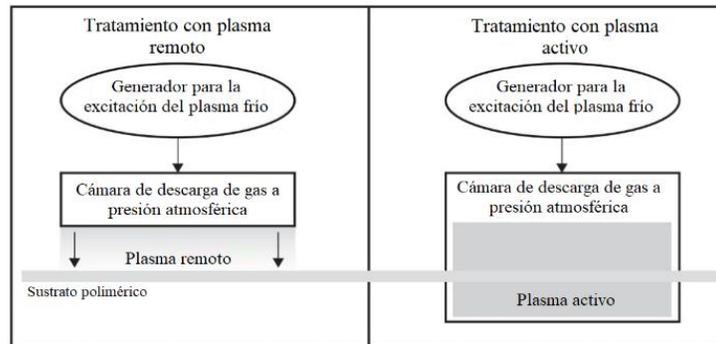


Figura 3.12 Esquema de la posición de la muestra para ser tratada por plasma. [3]

Existen diferentes tipos de gases con los cuales hacer el tratamiento, por ejemplo, argón, oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono. Dependiendo del gas es el efecto que tendrá el material en la capacidad adhesiva de los sustratos; se ha registrado que el tratamiento con argón, hidrógeno, aire y dióxido de carbono promueve la capacidad de adhesión. En la figura 3.13 se muestra cómo cambia el ángulo de contacto de una película de PTFE tratada con plasma de dióxido de carbono con el paso del tiempo, dependiendo del método de almacenamiento. [7, 10, 11, 67, 68]

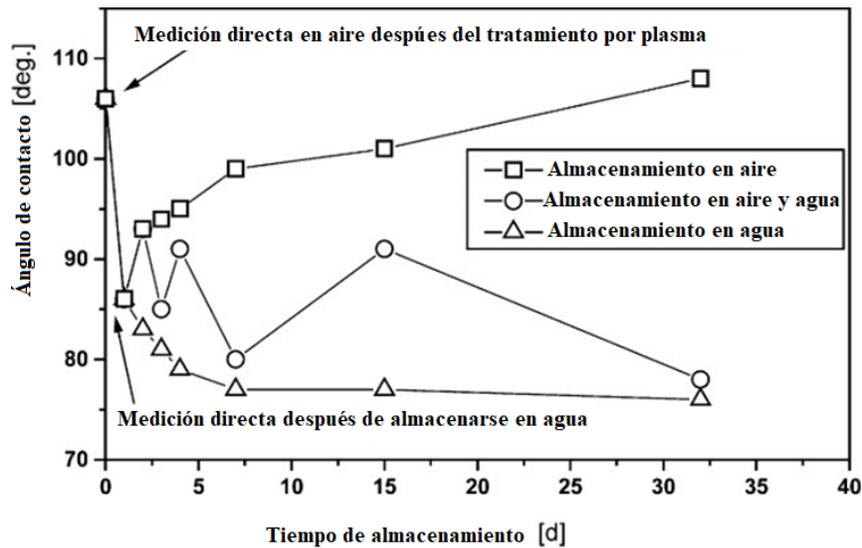


Figura 3.13 Cambios en la mojabilidad de una película de PTFE tratada por plasma y almacenada en diferentes ambientes. [67]

El tratamiento por plasma se puede dividir en 3 categorías:

- Grabado por plasma: remoción del material en la superficie del sustrato debido a la formación de grupos volátiles durante el tratamiento. [9]
- Modificación superficial: modificación en las propiedades de adhesión o mojabilidad. En este caso no se remueve material ni se agrega. [10, 11, 67-69]
- Deposición de películas: el método más común es por la polimerización por plasma; el plasma provee de energía al sistema para activar a un monómero en estado gaseoso o líquido, generalmente del grupo vinilo, para que se pueda polimerizar directamente en la superficie del sustrato. [70]

#### Tratamiento corona

La modificación de la superficie de un material por tratamiento corona es el método más común y usado en la industria para promover la capacidad de impresión en polímeros. Como los demás tratamientos superficiales, el tratamiento corona promueve la aparición de grupos funcionales en la superficie aumentando la energía superficial, y con ello la cantidad de enlaces covalentes y fuerzas de van der Waals.

Los equipos utilizados para hacer el tratamiento se conocen como activadores y

consisten en; un generador, un transformador y un par de electrodos. El primer electrodo suele estar formado por una serie de puntas de acero inoxidable que conducen el alto voltaje. El segundo electrodo es cilíndrico y se conecta a tierra. Estos electrodos tienden a ser de acero inoxidable con un recubrimiento de alúmina, ya que permiten la mejor dispersión de la descarga. La calidad superficial del electrodo implica que el sustrato siempre está en contacto con la superficie del rodillo, eliminando cualquier entrada de aire que cause una mala aplicación del tratamiento. Un esquema del activador se muestra en la figura 3.14. [71]

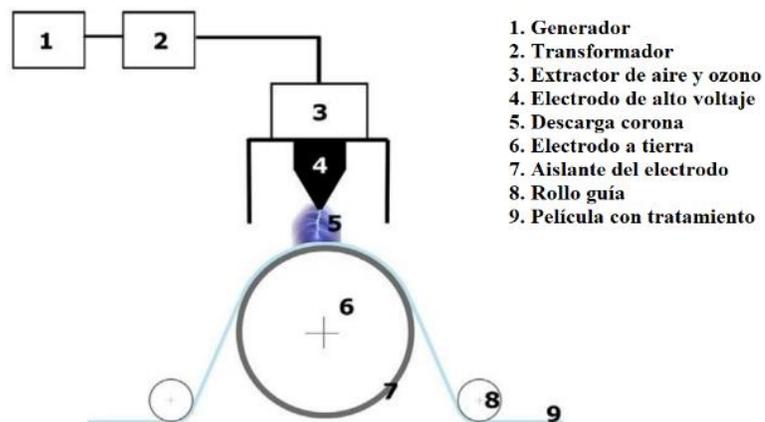


Figura 3.14 Esquema básico del modo de operación de un activador común. [71]

El tratamiento utiliza descargas eléctricas de alta frecuencia. Las descargas se generan debido a un diferencial de potencial entre los electrodos rodeado de aire. En consecuencia, el aire es ionizado. Se libera luz y se puede observar una neblina azul como resultado del plasma producido. [68]

El sustrato que se encuentra entre los electrodos es bombardeado por los electrones altamente excitados por la ionización del aire. Al impactar el material se rompen los enlaces moleculares. Por lo tanto, las cadenas poliméricas son divididas en fracciones pequeñas. [72]

Durante el proceso se genera ozono, átomos de oxígeno y radicales libres de oxígeno. Estos elementos que se depositan en la superficie crean grupos oxidantes como hidroxilos, carboxilos, carbonilos y grupos éster. [72]

Como resultado de las descargas corona, la superficie es atacada física y químicamente. Dada la composición del aire siempre existirá vapor de agua y otros grupos funcionales que pueden aparecer en el tratamiento y depositarse en la superficie del polímero, por ejemplo: H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>. [72]

Los trabajos de Abourayana, H., Pankaj, S.K. y Rocca-Smith, J.R. resaltan los beneficios que tiene el tratamiento corona en la adhesión de una película de polimérica. En un principio, la concentración de oxígeno en las películas tratadas aumentó indicando la oxidación de la superficie. El proceso promueve la reducción en el ángulo de contacto, (figura 3.15), y las propiedades de barrera a gases y vapores. Si la exposición de la descarga sobre el polímero es prolongada, estas propiedades aumentan en vez de disminuir, lo cual podría ser contraproducente si se busca disminuir el ángulo de contacto. [73-75]

Por otra parte, la rugosidad puede aumentar debido a que las moléculas de ozono dañan físicamente a la superficie de las películas; este aumento en la rugosidad promueve la adhesión por anclaje mecánico. Finalmente, la rugosidad del sistema con PLA aumenta junto con el valor de la energía superficial, indicador de la promoción de la capacidad adhesiva del PLA, (figura 3.16). [73-75]

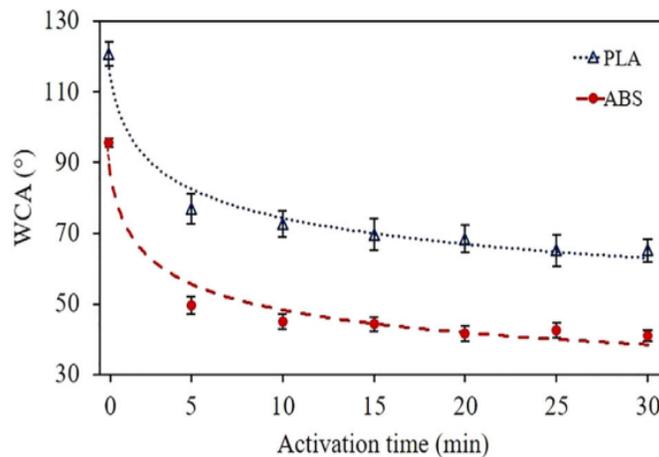


Figura 3.15 Cambio en el ángulo de contacto de 2 polímeros a diferentes tiempos de exposición al tratamiento superficial. [73]

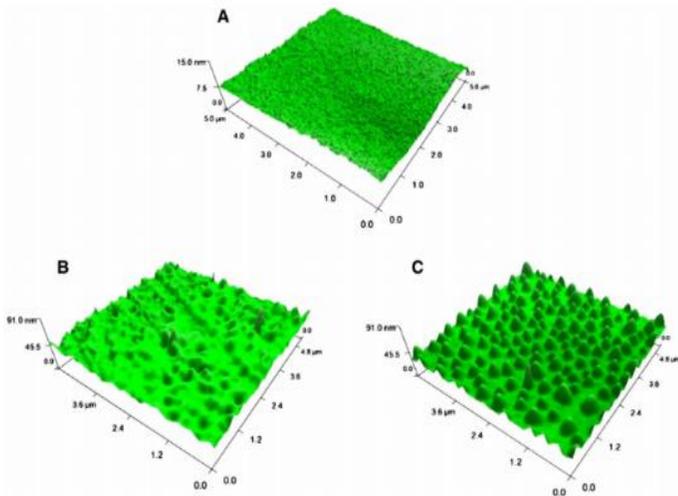


Figura 3.16 Imagen por AFM de la modificación en la rugosidad de una película de PLA después de ser tratada por descargas corona. A) Películas sin tratamiento corona, B) y C) Películas con tratamiento corona expuestas diferentes tiempos [74]

### Caracterización adhesiva y de la modificación superficial

Existen diversas formas de medir la calidad de la unión adhesiva en un material multicapa, probablemente, la prueba de pelado o rasgado es el método más usado para medir la adhesión. Existen procedimientos que registran la fuerza con la que se separan los sustratos. También se registra el modo de fractura de los sustratos de la película multicapa, esto puede incluir falla por cohesión. Es decir, los sustratos fallan antes que la unión adhesiva en la interfase. Falla por adhesión es cuando el adhesivo y el sustrato se separan en la interfase. Falla combinada, es decir, sucede la falla por adhesión y después por cohesión. [76]

Las formas de probar la efectividad de los tratamientos superficiales en el aumento de la capacidad adhesiva de los sustratos que suelen llevarse a cabo y que se encuentran en [9-11, 68, 69, 74, 75, 77, 78, 80, 88] son:

- Midiendo el ángulo de contacto en la superficie modificada y comparando el valor con la superficie sin modificar. Se espera que los valores el ángulo de contacto disminuyan probando que la superficie es hidrofílica y la superficie se puede mojar con mayor facilidad.

- Midiendo el cambio en el trabajo de adhesión o de la energía superficial del sustrato. Si el cambio es mayor a la referencia en ambos casos implica que la capacidad adhesiva del sustrato aumenta.
- Determinar cómo se modificó la superficie físicamente al observarla por microscopía de fuerza atómica o microscopía electrónica, así como medir la rugosidad de la superficie por microscopía de fuerza atómica. Si este valor aumenta, entonces se promueve la capacidad de adhesión por anclaje mecánico.
- Si las propiedades de barrera al oxígeno y al vapor de agua aumentan, entonces el tratamiento ayuda a que el sustrato proteja de mejor manera a los alimentos secos.
- Estudiar la concentración elemental de oxígeno en la superficie por medio de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, XPS, ayuda a determinar si aumentó la concentración de oxígeno en la superficie del material. Si esto sucede, la superficie se encuentra oxidada y se promueve la capacidad de formación de enlaces covalentes y, por lo tanto, se tiene una mejor adhesión.

## Capítulo 4. Desarrollo Experimental

El desarrollo experimental seguido para cumplir los objetivos y probar las hipótesis propuestas se divide en 3 etapas: procesamiento de películas a partir de biopolímeros, formación del material bicapa y caracterización de películas y materiales bicapa. El diagrama de la figura 4.1 muestra un resumen de los elementos que constituyen el desarrollo experimental.

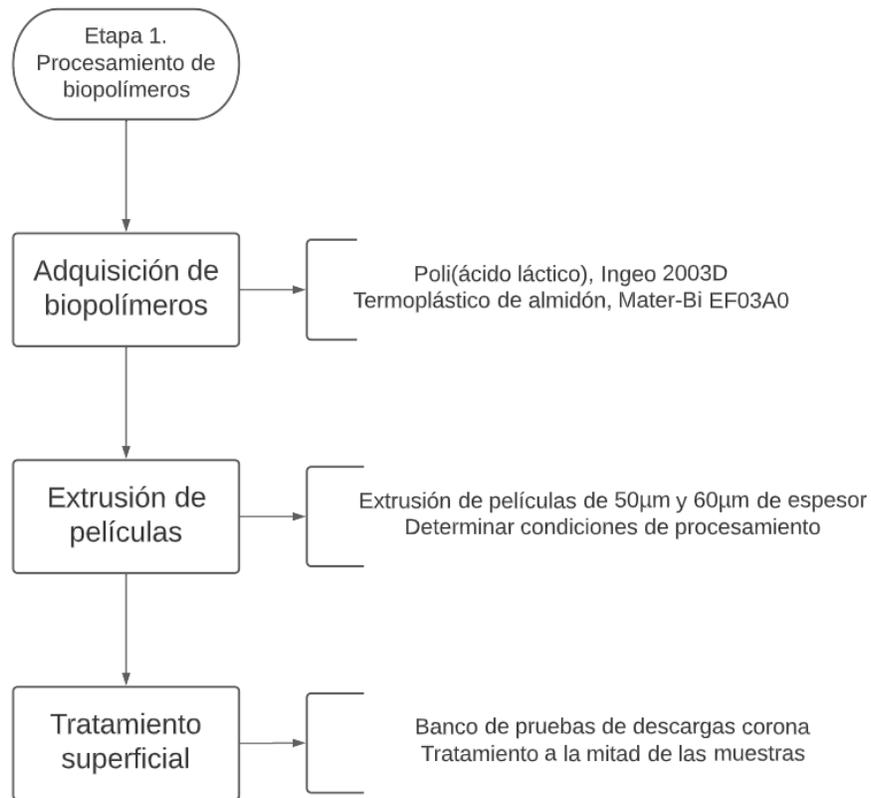


Figura 4.1a Etapas de desarrollo experimental

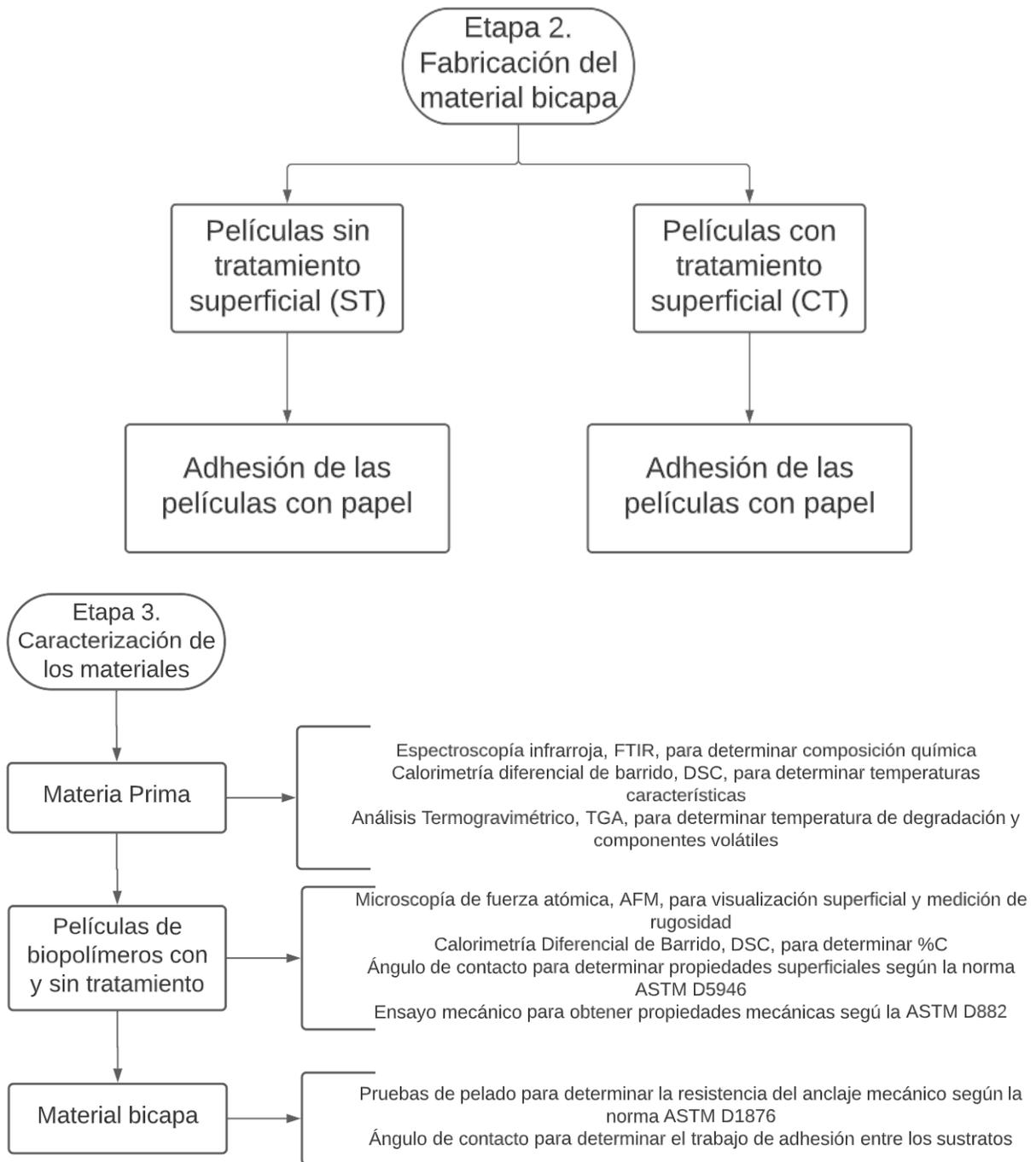


Figura 4.1b Etapas de desarrollo experimental

## Materiales

Se usarán dos biopolímeros diferentes como primer sustrato para la fabricación de los empaques bicapa. La razón por la que estos materiales fueron seleccionados es que su venta y distribución es con proveedores mexicanos y tienen las certificaciones de la UE para estar en contacto con alimentos. A continuación, se describen brevemente y su información completa se adjunta en el anexo 1:

- Poli(ácido láctico), PLA: Conocido comercialmente como Ingeo 2003D. Es un PLA de grado extrusión comercializado por la empresa Nature Works. El material virgen tiene una presentación en gránulo transparente, tiende a absorber humedad por lo que debe secarse previamente.
- Termoplástico de almidón, TPS: Vendido bajo el nombre Mater-Bi EF03A0 y distribuido en México por la empresa Química Mexibras. Es un biopolímero diseñado para fabricar películas por extrusión convencional o extrusión por soplado. El material virgen tiene una presentación en gránulo opaco con tonalidad marrón; tiende a absorber humedad por lo que debe secarse previamente.

El segundo sustrato es papel cuché. El papel tiene en ambas caras un sellador de superficies basado en arcilla. Suele utilizarse para aplicaciones de impresión, etiquetado y embalaje. Tiene la ventaja de tener una buena adhesión final con termoplásticos. El papel suele tener dos acabados: mate y brillante, este último es el que se usará durante el proyecto.

El papel cuché brillante tiene un brillo característico, resultado de la aplicación de un segundo recubrimiento con base en petróleo. El brillo del papel depende de la concentración del barniz. Este recubrimiento hace que la absorción de la tinta se reduzca y, en consecuencia, la definición de los colores impresos sea de mejor calidad.

## Etapa 1: procesamiento de bioplásticos

### Extrusión de películas

Para la extrusión de ambos biopolímeros se realizó un banco de experimentos cuyos resultados finales se exponen en esta sección. Se utilizó una máquina de extrusión tipo mono husillo, marca NIETO, con capacidad de producción de 30 kg/h, con un husillo de 5cm de diámetro y una relación L/D, longitud/diámetro de 21:1.

Dado que ambos materiales son hidrofílicos, su humedad fue retirada en una estufa de cultivo marca Riossa a 92°C por 16 horas previo al proceso de extrusión. Con un medidor de humedad se determinó que la humedad en el gránulo del Ingeo 2003D era de 0.3% mientras que la del Mater-Bi EF03A0 fue de 2.5%.

El perfil de temperaturas, velocidad de extrusión y condiciones ambientales durante el procesamiento de ambos materiales se encuentran en la tabla 1. Las condiciones ambientales fueron obtenidas de la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos en el Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático de la UNAM el día y hora en que se realizaron los experimentos.

Para obtener las películas se utilizó un dado de cola de pescado. La película fundida se enfrió inmediatamente después de salir del dado con aire presurizado a 0.49 Mpa, con dos canales de aire que impactaban el lado inferior de la película. Enseguida, la película se introdujo entre dos rodillos de laminación, a temperatura ambiente, con una distancia entre ellos de entre 50µm y 60µm; se obtuvieron 3 metros de película para espesores de 50µm y 60 µm.

Tabla 1. Características del proceso de extrusión

	Perfil de Temperaturas [°C]				Velocidad [rpm]	Condiciones ambientales	
	Alimentación	Compresión	Dosificación	Dado		T <sub>amb</sub> [°C]	%HR
Ingeo 2003D	90	120	145	155	3 y 4	20	35.3
Mater-Bi EF03A0	100	130	160	175	3 y 4	18	64

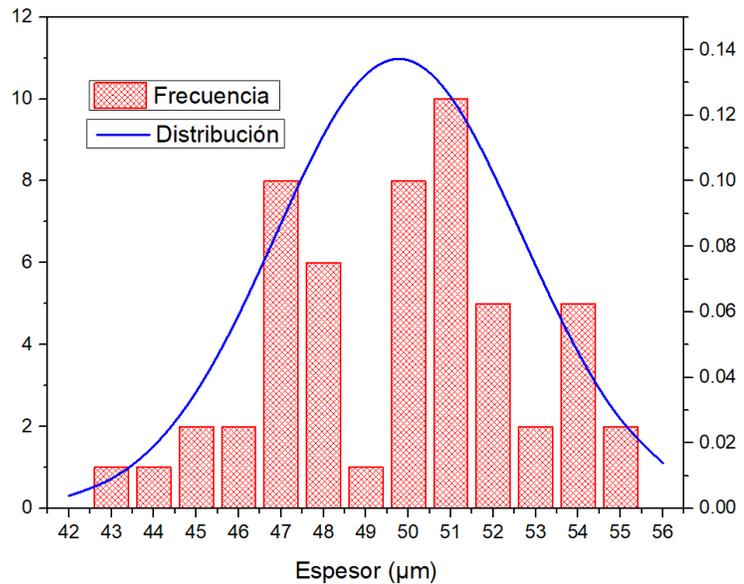
El espesor de las películas fue calculado tomando como referencia la norma ASTM D6988 “Standard Guide for Determination of Thickness of Plastic Film Test Specimens” [81]. Se realizaron 54 mediciones con un micrómetro a lo largo de 3 secciones diferentes de las muestras (lado izquierdo, derecho y centro). De acuerdo con la norma, la media aritmética de las mediciones representa el espesor de la película.

La estadística descriptiva de las medidas de espesor del Ingeo 2033D para cada velocidad de extrusión se resume en las tablas 2 y 3; mientras que la distribución y frecuencia de los resultados en las gráficas 4.1 y 4.2. De su análisis se puede observar lo siguiente:

- Extrusión de películas Ingeo 2033D a 3rpm:
  - La distribución de las muestras es platicúrtica. Es decir, hay una menor concentración de datos en torno a la media, aunque las mediciones tienden a ser menores ésta.
  - El espesor de las películas es de  $49.77\mu\text{m}$ , se considerará al etiquetar las muestras que esta película tiene un espesor de  $50\mu\text{m}$ .

Tabla 2. Estadística descriptiva del espesor en  $\mu\text{m}$  para Ingeo 2033D extruido a 3rpm

Media	49.77
Error típico	0.4
Mediana	50
Moda	51
Desviación estándar	2.91
Varianza de la muestra	8.45
Curtosis	-0.57
Coficiente de asimetría	-0.19
Rango	12
Mínimo	43
Máximo	55

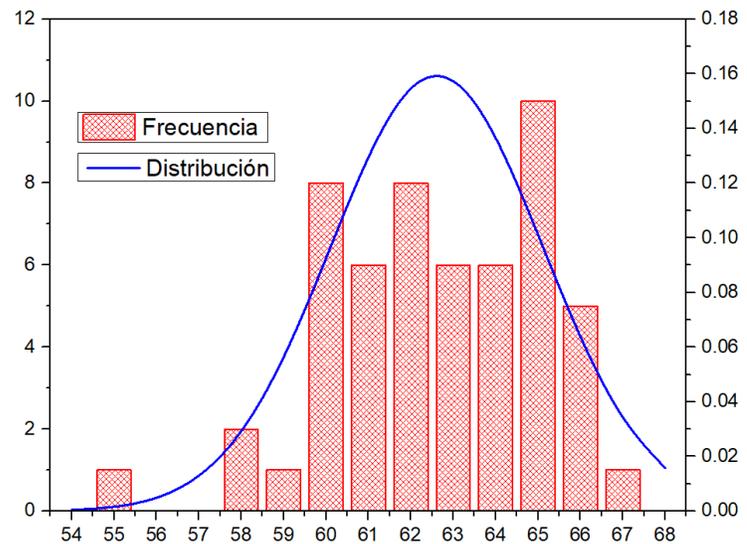


Gráfica 4.1 Distribución y Frecuencia del Ingeo 2033D extruido a 3rpm

- Extrusión de películas Ingeo 2003D a 4rpm:
  - La distribución de las muestras es leptocúrtica, es decir, los datos están concentrados alrededor de la media, aunque las mediciones tienden a ser menores a la media.
  - El espesor de las películas es de 62.61 $\mu\text{m}$ , se considerará al etiquetar las muestras que esta película tiene un espesor de 60 $\mu\text{m}$ .

Tabla 3. Estadística descriptiva del espesor en  $\mu\text{m}$  para Ingeo 2033D extruido a 4rpm

Media	62.61
Error típico	0.34
Mediana	63
Moda	65
Desviación estándar	2.51
Varianza de la muestra	6.28
Curtosis	0.16
Coficiente de asimetría	-0.52
Rango	12
Mínimo	55
Máximo	67



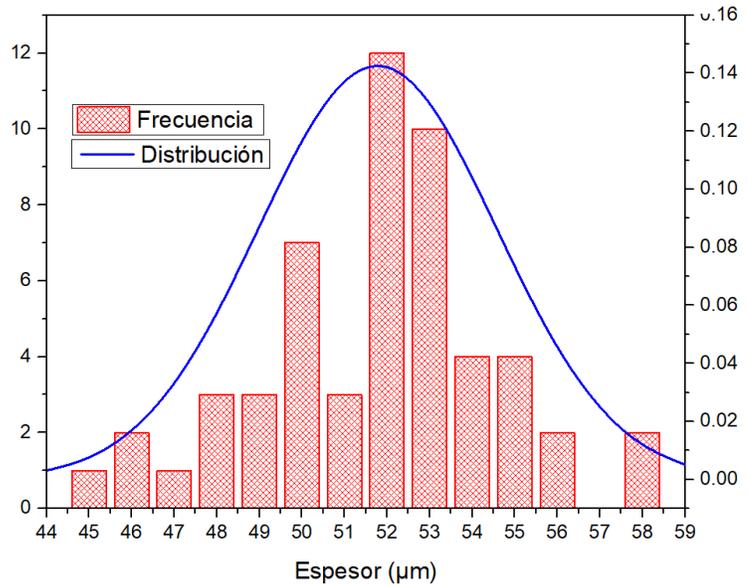
Gráfica 4.2 Distribución y Frecuencia del Ingeo 2003D extruido a 4rpm

La estadística descriptiva de las medidas de espesor del del Mater-Bi EF03A0 para cada velocidad de extrusión se resume en la tabla 4 y 5; mientras que la distribución y frecuencia de los resultados en las gráficas 4.3 y 4.4. De su análisis se puede observar lo siguiente:

- Extrusión de películas a 3rpm:
  - La distribución de las muestras es platicúrtica, es decir, hay una menor concentración de datos en torno a la media, las observaciones tienden a ser mayores a la media.
  - El espesor de las películas es de 51.77 $\mu\text{m}$ , se considerará al etiquetar las muestras que esta película tiene un espesor de 50 $\mu\text{m}$ .

Tabla 4. Estadística descriptiva del espesor en  $\mu\text{m}$  para Mater-Bi EF03A0 extruido a 3rpm

Media	51.78
Error típico	0.38
Mediana	52
Moda	52
Desviación estándar	2.8
Varianza de la muestra	0.23
Curtosis	-0.22
Coficiente de asimetría	13
Rango	45
Mínimo	58
Máximo	51.78



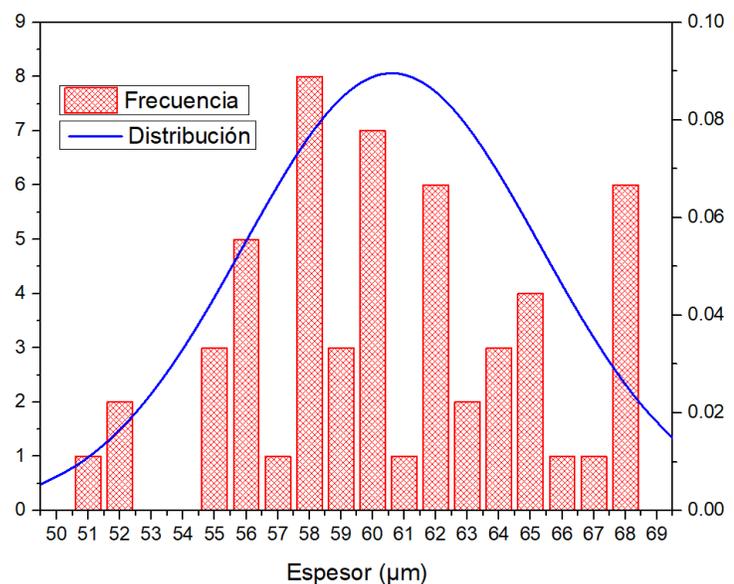
Gráfica 4.3 Distribución y Frecuencia del Mater-Bi EF03A0 extruido a

- Extrusión de películas a 4rpm:

- La distribución de las muestras es platicúrtica, es decir, hay una menor concentración de datos en torno a la media y la distribución de las observaciones es simétrica en torno a la media.
- El espesor de las películas es de  $60.55\mu\text{m}$ , se considerará al etiquetar las muestras que esta película tiene un espesor de  $60\mu\text{m}$ .

Tabla 5. Estadística descriptiva del espesor en  $\mu\text{m}$  para Mater-Bi EF03A0 extruido a 4rpm

Media	60.56
Error típico	0.61
Mediana	60
Moda	58
Desviación estándar	4.45
Varianza de la muestra	19.84
Curtosis	-0.62
Coficiente de asimetría	0.03
Rango	17
Mínimo	51
Máximo	68



Gráfica 4.4 Distribución y Frecuencia del Mater-Bi EF03A0 extruido a 4rpm

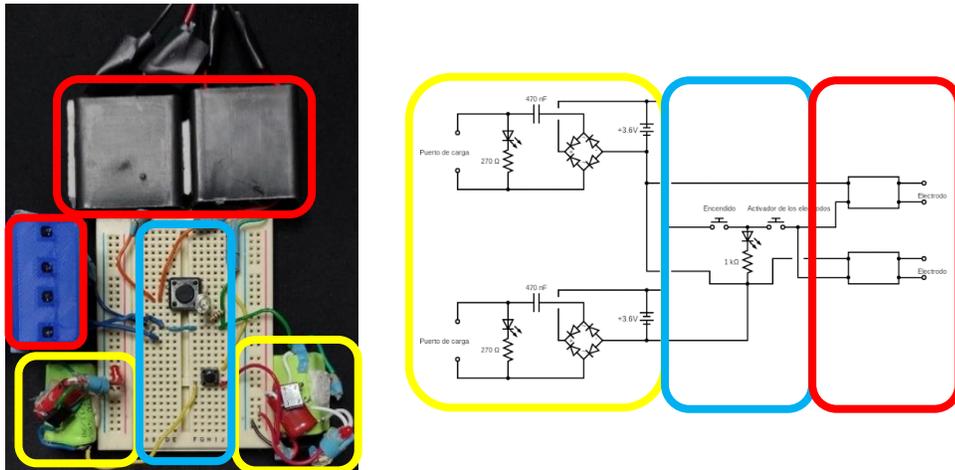
## Tratamiento superficial

Con el fin de aumentar la capacidad adhesiva de los biopolímeros y así formar el material bicapa con papel, se creó un banco de pruebas para someter a las muestras a una serie de descargas corona.

El banco de pruebas está construido por dos elementos: el primero es un circuito que genera y controla 2 descargas corona y el segundo es una base con canales guía que sujeta a las películas de biopolímeros.

El circuito para generar la descarga corona se ilustra en 2 y se divide en:

1. Alimentación: consiste en 2 baterías recargables de 3.6V que pueden ser conectadas directamente a la corriente en caso de que estas se agoten.
2. Encendido y control: debido al riesgo que puede presentar usar arcos de voltaje, el encendido del circuito y el control de las descargas se controlan utilizando botones push para que en caso de un accidente se apague todo el sistema. Esta sección del circuito tiene un LED para indicar si el sistema está encendido o apagado.
3. Generador de voltaje y electrodos: dos generadores de alto voltaje, 30kV, en paralelo se conectan a dos pares de electrodos delgados de acero para poder generar los arcos de voltaje. Para determinar la distancia máxima entre los electrodos se realizó un experimento donde se aumentaba la distancia entre ellos en pasos de 1mm; la distancia máxima determinada fue de 12mm, ya que si los electrodos estaban a 13mm entre ellos, la descarga corona ya no se generaba.



— Alimentación     
 — Encendido y control     
 — Generador de voltaje y electrodos

Figura 4.2 Circuito para generar la descarga corona.

La base consiste en tres elementos: un soporte donde se sujetan las muestras para ser tratadas, una tapa con rieles que permiten guiar a los electrodos para facilitar el movimiento de estos por toda la película y un brazo donde se sujetan los electrodos, (figura 4.3). Por facilidad de elaboración y costos, los tres elementos fueron fabricados en una impresora 3D FDM con PLA.

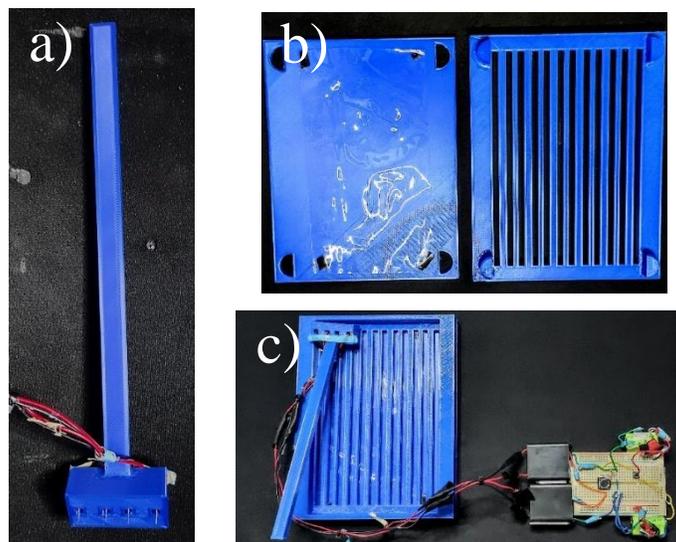


Figura 4.3 a) Brazo para sujetar los electrodos, b) Base y tapa con rieles, c) Banco de pruebas para descargas corona.

Para modificar superficialmente a las películas se obtuvieron 12 muestras por espesor de 200mm x 25mm tanto del Ingeo 2003D como del Mater-Bi EF03A0. Las muestras se sujetaron con cinta de doble cara en la base del banco de pruebas, como se observa en la figura 4.3b y la tapa con los canales guía se puso sobre la base.

Usando el brazo y activando el circuito se hizo pasar la descarga corona sobre la superficie de las películas usando la tapa como guía, a una velocidad promedio de 10 cm/s y a una distancia de 2mm de la superficie de las películas.

Aquellas muestras sin tratamiento corona se denominaron ST50PLA, ST60PLA, ST50TPS, ST60TPS; mientras que las muestras con tratamiento se etiquetaron como CT50PLA, CT60PLA, CT50TPS y CT60TPS. La nomenclatura se determinó con base en el tipo de tratamiento (ST- Sin tratamiento corona, CT- Con tratamiento corona), espesor (50- 50µm y 60- 60µm) y tipo de biopolímero (PLA- Ingeo 2003D, TPS- Mater-Bi EF03A0).

## Etapa 2: Fabricación de empaques multicapa

De igual manera que en la etapa 1, en esta etapa también se realizó un banco de experimentos para determinar el proceso de adhesión entre el papel cuché y las películas de PLA y TPS, los resultados finales se describen a continuación.

La adhesión entre los sustratos fue realizada con una plastificadora marca LAMINATOR modelo A3-330T, de manera intermitente. La presión de laminación durante la plastificación fue de 897.95Pa. El número de pasos de laminación para crear el material bicapa fue de 7 repeticiones. Se obtuvieron 12 muestras de material bicapa de 200mm x 25mm para los 8 tipos de muestras.

La temperatura de operación inicial fue de 170°C en la laminadora. Se desarrolló un circuito usando un termopar tipo K, un módulo Max6675 y una placa Arduino para medir la temperatura de masa en tiempo real en la interfase del material bicapa durante las etapas de laminación, (figura 4.4). De esta manera se pudo saber la temperatura real de operación para ambos biopolímeros.

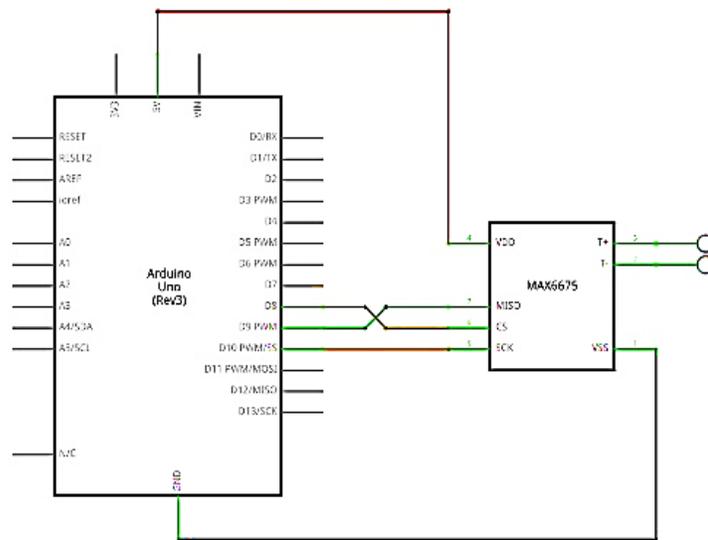
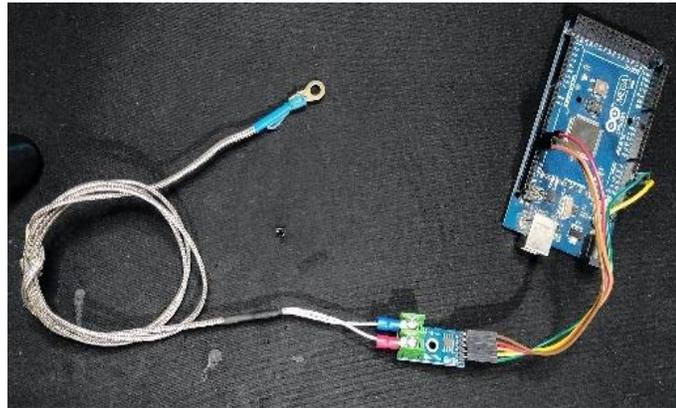
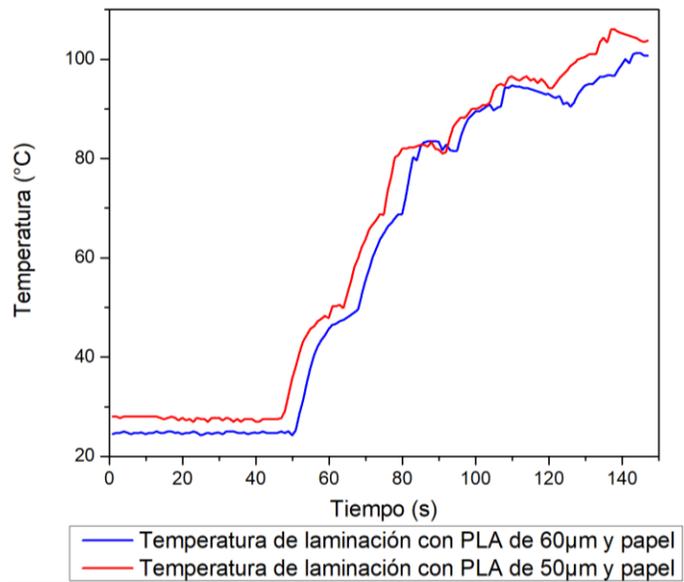


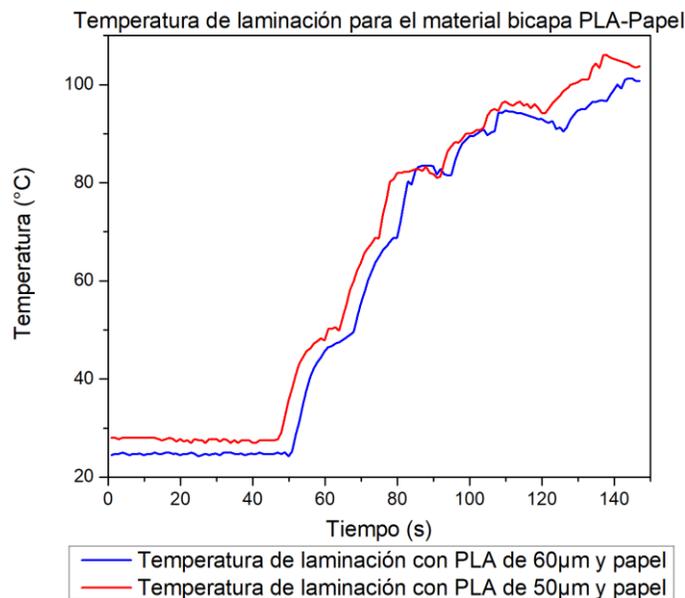
Figura 4.4 Circuito para determinar temperatura de laminación del material (arriba). Esquema del circuito (abajo).

La gráfica 4.5 presenta las temperaturas de masa registradas por el termopar durante la fabricación del material bicapa PLA-Papel. El análisis de la gráfica indica como la temperatura de masa aumenta de forma escalonada, donde cada escalón representa cada paso de laminación en el proceso. La temperatura de masa máxima para las películas ST50PLA y CT50PLA fue 106°C y para el caso de las películas fue ST60PLA y CT60PLA 101.25°C. Con estos resultados, la temperatura de operación para fabricar el material PLA-Papel para este sistema se modificó de 170°C a 106°C, el tiempo de laminación final fue de 140 segundos.



Gráfica 4.5 Temperatura de laminación para el material bicapa PLA-PAPEL

De manera análoga se determinó la temperatura de masa en tiempo real para la fabricación del material bicapa TPS-Papel. Se pueden observar los aumentos de temperatura escalonados correspondientes a los pasos de laminación, gráfica 4.6. La temperatura de masa máxima para las películas ST50TPS y CT50TPS fue 97.5°C y para el caso de las películas fue ST60TPS y CT60TPS fue 94.25°C. Con estos resultados, la temperatura operación para fabricar el material TPS-Papel cambió de 170°C a 98°C, el tiempo de laminación fue de 90 segundos.



Gráfica 4.6 Temperatura de laminación para el material bicapa TPS-PAPEL

### Etapa 3: Caracterización de materiales

#### Espectrografía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Las mediciones de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se realizaron en un espectrofotómetro de infrarrojo Nicolet 510P. El espectro fue registrado entre  $4000\text{cm}^{-1}$  y  $400\text{cm}^{-1}$  de frecuencia y con resolución de  $2\text{cm}^{-1}$ . El análisis FTIR tiene como objetivo determinar la composición química de los biopolímeros, así como para determinar si el material sufre alguna modificación química por el procesamiento de la materia prima.

#### Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis por DSC se realizó en un equipo SDT Q600 de TA Instruments, para estudiar el comportamiento térmico de la materia prima y las películas de biopolímeros. Se usó una atmósfera de nitrógeno,  $\text{N}_2$ , una rampa de calentamiento partiendo en  $20^\circ\text{C}$  y terminando en  $200^\circ\text{C}$ , con aumentos de  $10 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$ . Esto con el fin de obtener la temperatura de transición vítrea, cristalización y fusión, así como la entalpía de fusión y de cristalización y el porcentaje de cristalinidad.

El grado de cristalinidad,  $X_c[\%]$  de todas las muestras se determinaron utilizando la ecuación 16 [82]:

$$X_c[\%] = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^\circ} * 100 \dots \text{ec. (16)}$$

Donde  $\Delta H_m$  y  $\Delta H_c$  [ $\frac{\text{J}}{\text{g}}$ ] son las entalpías de fusión y cristalización experimentales, respectivamente, figura 4.5. La entalpía de fusión se determina al calcular el área bajo la curva del pico que determina la temperatura de fusión del polímero y la entalpía de cristalización se calcula de la misma manera pero usando el pico que representa la cristalización del material representado en el termograma.  $\Delta H_m^\circ$  representa la entalpía teórica de un polímero 100% cristalino, para el PLA este valor es  $93.7[\frac{\text{J}}{\text{g}}]$ . [83]

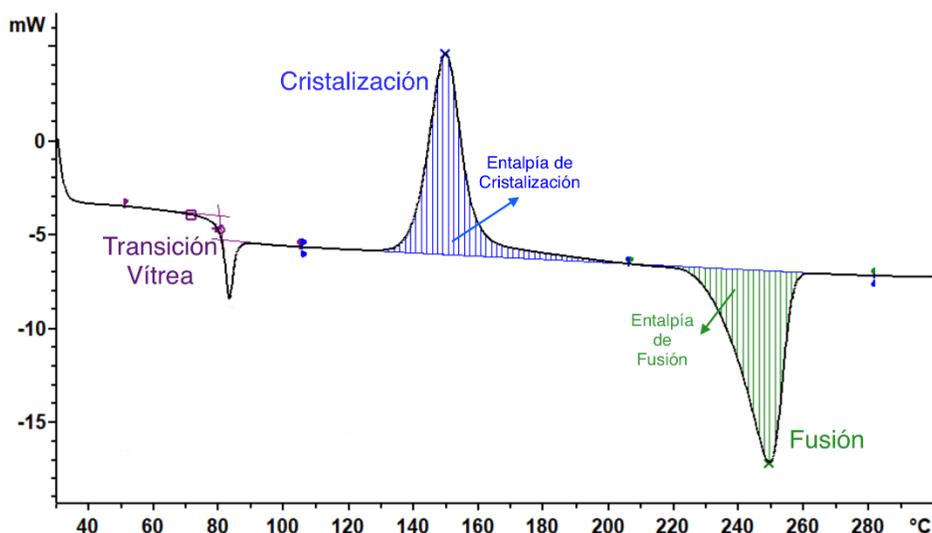


Figura 4.5 Identificación de las entalpías de cristalización y fusión experimentales en un termograma

#### Análisis

El estudio de la estabilidad térmica de la materia prima y las películas se hizo en un equipo SDT Q600 de TA Instruments. Se usó una atmósfera de N<sub>2</sub>, el rango de estudio fue de 40°C a 500°C a una rapidez de calentamiento de 10  $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ . Esto con el objetivo de determinar la temperatura de degradación de la materia prima de las películas, así como el porcentaje de pérdida de masa.

#### Propiedades mecánicas

Los ensayos de tracción para obtener las propiedades mecánicas tanto de las películas de biopolímeros como de los materiales bicapa se hicieron con el equipo Shimadzu AGS-X, siguiendo las indicaciones de la norma ASTM D882-18, el objetivo es obtener el esfuerzo a la tracción, el esfuerzo y deformación a la fractura y el módulo elástico de los biopolímeros. [84]

La norma ayuda a determinar las propiedades a la tracción de polímeros en forma de películas delgadas o láminas menores a 1.0mm de espesor. Las muestras estudiadas miden 250mm de largo y 24.5mm de ancho y se realizaron 3 repeticiones por tipo de muestra.

Según las recomendaciones de la misma norma, las películas del Mate-Bi Ef03A0 se sometieron a los ensayos de tracción a una velocidad constante de  $500 \frac{mm}{s}$ , mientras que los ensayos del Ingeo 2003D se hicieron a  $50 \frac{mm}{s}$ . [84]

El esfuerzo a la tracción se obtiene al dividir la mayor carga registrada entre el área de sección transversal mínima inicial de las muestra. [84]

El cálculo del esfuerzo a la fractura se calcula de la misma manera que el esfuerzo a la tracción, excepto que la carga máxima debe reemplazarse con la carga en la fractura de las muestras. [84]

La deformación a la fractura resulta de dividir la extensión del espécimen en el punto de ruptura por su longitud de las muestras entre los agarres, 150mm, y multiplicarse por 100. [84]

El módulo elástico se calcula al dibujar una tangente a la primera parte lineal de la curva, eligiendo cualquier punto en la tangente y dividiendo el esfuerzo de tracción entre la deformación asociada. En este caso, el esfuerzo de tracción se calcula dividiendo la carga por la sección transversal original promedio de las muestras. [84]

Los ensayos de pelado se realizaron siguiendo la norma ASTM D1876, es una norma cuyo propósito es determinar la fuerza de adhesión entre dos sustratos. [85]

Las muestras miden de largo 200mm, donde los primeros 150mm los sustratos deben estar adheridos y los restantes 50mm los sustratos deben estar separados para poder ser sujetados por el equipo de pruebas. El ancho de las muestras debe ser 25mm.

Las pruebas se realizaron a una velocidad constante de  $254 \frac{mm}{s}$  para obtener la fuerza promedio y máxima de adhesión, el desplazamiento de separación de los sustratos y el tipo de fractura. Estos son valores que deben ser registrados por el equipo de pruebas mientras los sustratos son separados. Se realizaron 5 repeticiones por muestra. [85]

## Propiedades superficiales

Se hizo un experimento de ángulo de contacto tomando como base la norma ASTM D5946. Esta es una norma que sirve para determinar el ángulo de contacto en la superficie de películas de polímeros a las que se aplicarán o aplicaron tratamiento corona. [86]

Para realizar el experimento se utilizó un goniómetro Ramé-Hart Instrument Co. Siguiendo las indicaciones de la norma, los líquidos de prueba utilizados son agua desionizada y glicerina, está última con el fin de poder calcular la energía superficial y trabajo de adhesión de ambos biopolímeros siguiendo las ecuaciones 13 y 14. [86]

Las muestras miden 20mm x 20mm debido al espacio limitado de la cámara donde éstas se ponen para realizar las mediciones. Se hicieron 9 repeticiones poniendo 8 $\mu$ L de los líquidos de prueba sobre la superficie de las muestras. El resultado reportado será el promedio de las 9 repeticiones. [86]

El ángulo de contacto se midió utilizando una extensión del programa Image J para hacer mediciones de ángulo de contacto. Esta extensión dibuja una curva sobre la gota, una horizontal sobre el perfil de la película y una tangente sobre la curva que cruza la recta. El ángulo entre la recta y la tangente es el ángulo de contacto.

La técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM) se utilizó con el fin de analizar la topografía y rugosidad de las películas. Se utilizó un microscopio Raman confocal y fuerza atómica WiTec Alpha 300RA con un módulo de microscopía de fuerza atómica. Se hicieron 2 barridos diferentes de 60 $\mu$ m x 60 $\mu$ m y 120 $\mu$ m x 120 $\mu$ m, a una relación de 1 línea/s. Se realizó un análisis estadístico a las muestras con el barrido de 120 $\mu$ m x 120 $\mu$ m para obtener la rugosidad de las muestras.

La rugosidad calculada es la promedio, SA, que se define como la media aritmética de los valores absolutos de las alturas del perfil registrados en la superficie de las muestras analizadas. La ecuación 16 calcula el valor de SA a partir de los valores numéricos obtenidos de una imagen AFM [87]:

$$SA = \frac{1}{MN} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \epsilon_{i,j} |z(x_i, y_j) - \bar{z}| \quad \dots (1)$$

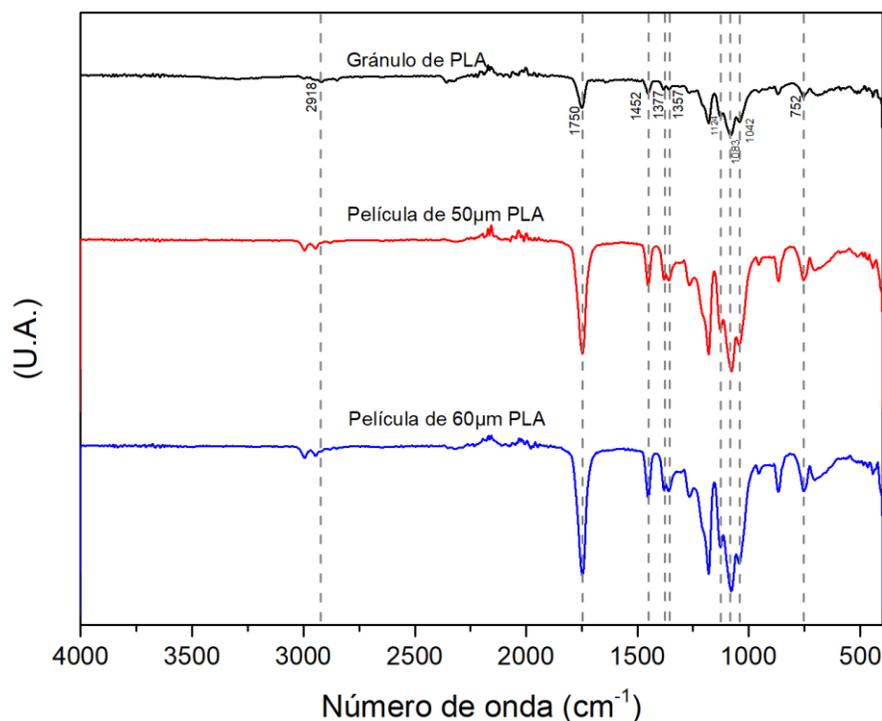
Donde  $MN \triangleq$  área de la imagen AFM (MxN) en pixeles,  $\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \epsilon_{i,j} \triangleq$  el número de pixeles,  $z(x_i, y_j) \triangleq$  el valor de la altura en un pixel específico,  $\bar{z} \triangleq$  el valor de la altura promedio. [87]

## Capítulo 5. Resultados y discusión

### Espectrografía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Con los espectros FTIR mostrado en la gráfica 5.1 fue posible identificar los modos de vibración relacionadas usualmente al PLA, así como los números de onda en que suceden. Los modos de vibración típicos de tensión para este material coinciden en los números de onda 2918, 1750 $\text{cm}^{-1}$  para las moléculas -CH y -C=O respectivamente. La flexión asimétrica del grupo -CH<sub>3</sub> se registró en 1452 $\text{cm}^{-1}$ , mientras que los picos relacionados a la flexión simétrica del metilo son 1377 y 1357 $\text{cm}^{-1}$ . Se observan picos de tensión de grupos carbonilos como C-O-C y C-O en los números de onda 1124 y 1083 $\text{cm}^{-1}$ . Se registró la flexión del grupo hidroxilo en 1042  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente, el grupo metilo presentó una vibración de aleteo fuera del plano en 752 $\text{cm}^{-1}$ . [89-90]

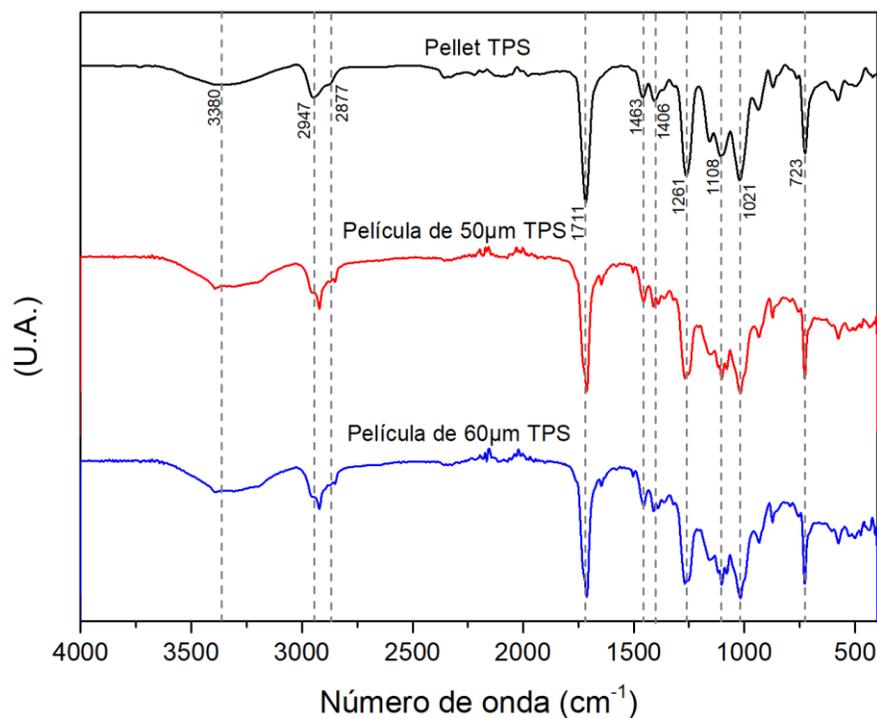
En el análisis no se identificaron variaciones en el número de onda de las películas procesadas contra el gránulo de PLA, indicando que la extrusión, el súbito enfriamiento y el paso por los rodillos de laminación no afectan a la composición química del material.



Gráfica 5.1 Espectro infrarrojo para le PLA en gránulos y en películas de 50 y 60  $\mu\text{m}$

El análisis FTIR para el Mater-Bi EF03A0, gráfica 5.2, se hizo con el objetivo de identificar los principales componentes en la formulación química del Mater-Bi. Se encontró por el análisis de las bandas que el material contiene almidón de maíz y Poli(Adipato butilo-Tereftalato de butilo), PBAT.

Los picos atribuidos al PBAT son aquellos que se encuentran en 2877, 1711, 723 $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes al modo de tensión de las moléculas -CH, C=O y metilo. Se encontraron también los picos relacionados al grupo fenileno en 1463 y 1406 $\text{cm}^{-1}$ , mientras que en 1021 $\text{cm}^{-1}$  destaca un pico relacionado al grupo fenilo. Se observan también las vibraciones de tensión de los grupos relacionados al almidón que son: -OH, -CH, C-O en 338, 2947, 1261 y 1108 $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. [91-93]



Gráfica 5.2 Espectro infrarrojo del TPS en gránulos y en películas de 50 y 60 $\mu\text{m}$

## Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los resultados por DSC del Ingeo 2003D se muestran en la gráfica 5.3 y en la tabla 1. La temperatura de transición vítrea, la cristalización y la fusión del material se observan claramente en los termogramas de los 2 tipos de películas extruidas, en el caso del gránulo de PLA se observa la temperatura de transición vítrea y la fusión del material.

La forma del pico de la transición vítrea de ambas películas de PLA a 62°C indica que la transición va acompañada de entalpía de relajación, al suceder una caída en el cambio del flujo de calor antes de volver a aumentar. Esto es característico de materiales que han sido almacenados durante largos periodos de tiempo a temperaturas por debajo de la  $T_g$  como es el caso del material en este trabajo. [94]

La cristalización del material de las películas sucede entre los 115°C y 120°C, es de esperar ver este pico en los termogramas de las películas ya que se trata de un material semicristalino. En el caso del gránulo del PLA no se percibe el pico de cristalización, esto se debe a que no se eliminó la historia térmica del material, la cristalización podría ser observada al someter al gránulo a 2 calentamientos y un enfriamiento intermedio. [95]

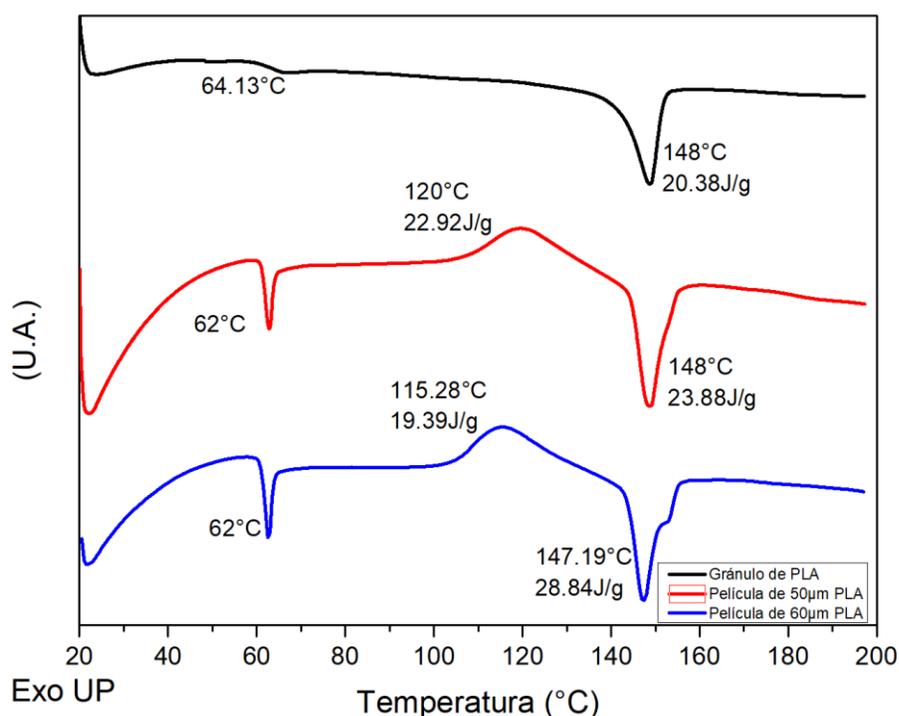
El pico relacionado a la fusión del material, 148°C, es característico de un material semicristalino. En el caso de la película con 60µm de espesor, se observa un segundo pico inmediato, 153°C, indicando la presencia impurezas o plastificantes en el material.

El tipo de enfriamiento inmediato y brusco sobre la película a la salida del extrusor tiene un efecto positivo en la disminución de la cristalinidad de las películas de PLA respecto al gránulo. El enfriamiento de las películas provoca que las cadenas poliméricas se inmovilicen evitando la cristalización del material, haciendo que el PLA tenga zonas amorfas más grandes que pueden promover la adhesión con el papel. Este porcentaje de cristalinidad disminuye de 21.75% a 1.02%, para el caso de las películas con 50µm respecto al gránulo.

Tabla 1. Temperaturas del PLA Ingeo 2003D

Material	Propiedades					
	$T_g$ [°C]	$T_c$ [°C]	$T_m$ [°C]	$\Delta H_c$ [J/g]	$\Delta H_m$ [J/g]	$X_c$ [%]
Gránulo PLA	64.13	-	148	-	20.38	21.75
Película PLA 50 $\mu$ m	62	120	148	22.92	23.88	1.02
Película PLA 60 $\mu$ m	62	115.28	147.19	19.39	28.84	10.09

$T_g$  - Temperatura de transición vítrea.  $T_c$  - Temperatura de cristalización.  $T_m$  - Temperatura de fusión.  $\Delta H_c$  - Entalpía de cristalización.  $\Delta H_m$  - Entalpía de fusión.



Gráfica 5.3 Curvas DSC para las muestras de PLA

Los resultados de las muestras del Mater-Bi EF03A0 se resumen en la tabla 2 y la gráfica 5.4. Dadas las condiciones del experimento, solo se puede obtener la lectura de la temperatura de fusión ya que la temperatura de transición vítrea se encuentra por debajo de la temperatura ambiente, 25°C, [42]. La temperatura de fusión del material se encontró en 115°C para el gránulo de TPS y la película de 50 $\mu$ m, mientras que para el caso de la película de 60 $\mu$ m fue 120°C, este desfase se podría ajustar realizando 2 calentamientos y un enfriamiento intermedio a las muestras.

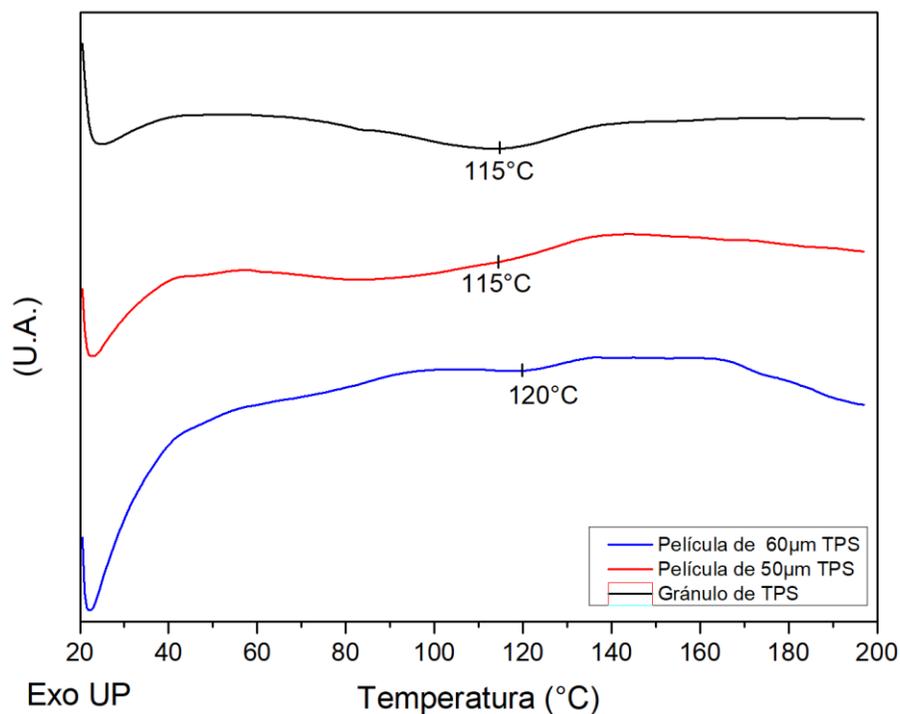
La forma de la línea base del termograma no muestra un pico de fusión claro y esto se puede explicar gracias al aumento de la temperatura durante la extrusión de las películas,

el almidón presente en el Mater-Bi EF03A0 es gelatinizado, esto es porque la humedad restante en las muestras penetra al interior de la zona amorfa de los gránulos del almidón, causando también un efecto difusivo de las zonas cristalinas. Esto provoca el rompimiento de las cadenas del almidón reduciendo su cristalinidad y aumentando las zonas amorfas del polímero. Por ello, en este trabajo al Mater-Bi EF03A0 se le considera como material completamente amorfo. [96-99]

Tabla 2. Temperaturas del TPS Mater-Bi EF03A0

Material	Propiedades		
	$T_g$ [°C]	$T_c$ [°C]	$T_m$ [°C]
Gránulo PLA	-	-	115
Película PLA 50 $\mu$ m	-	-	115
Película PLA 60 $\mu$ m	-	-	120

$T_g$  - Temperatura de transición vítrea.  $T_c$  - Temperatura de cristalización.  $T_m$  - Temperatura de fusión.



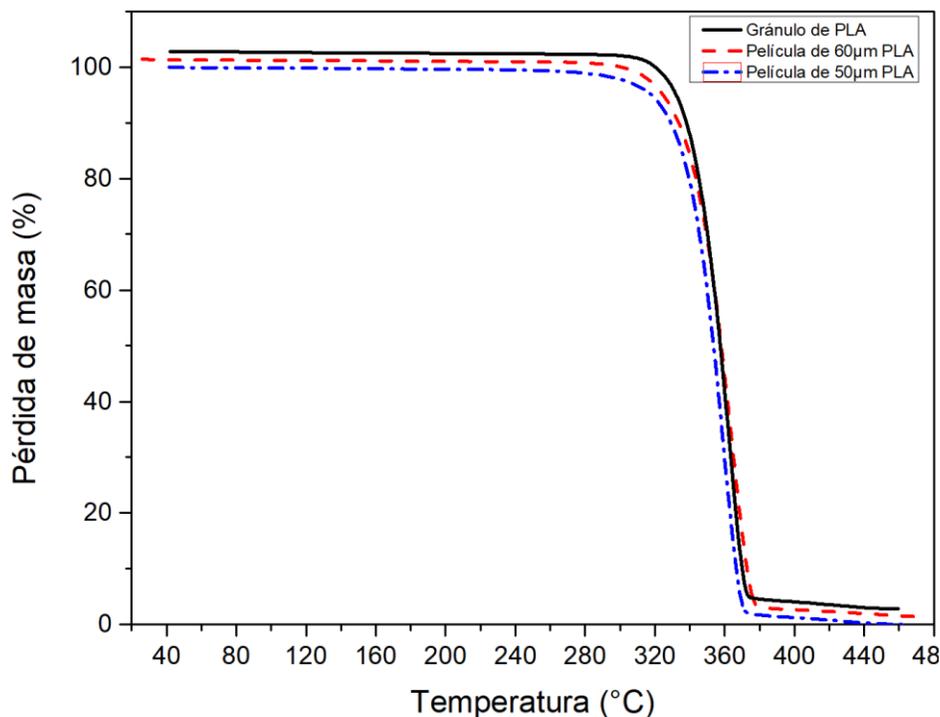
Gráfica 5.4 Curvas DSC para las muestras de TPS

## Análisis termogravimétrico (TGA)

Los resultados del análisis TG del Ingeo 2003D y el Mater-Bi EF03A0 se muestran en las gráficas 5.5 y 5.6, respectivamente. En el caso del Ingeo 2003D no se observan cambios significativos entre los resultados, indicando que la extrusión de las películas no afecta al material. Aproximadamente a 100°C hay una ligera pérdida de masa debido a la evaporación del agua restante sobre las muestras de un total de 0.5% para el caso del gránulo de PLA.

La pérdida de humedad en ambas películas es de 0.6%, esto es un indicador de que el almacenamiento de las películas extruidas es libre de humedad porque no aumentó en gran medida este valor a comparación del granulo.

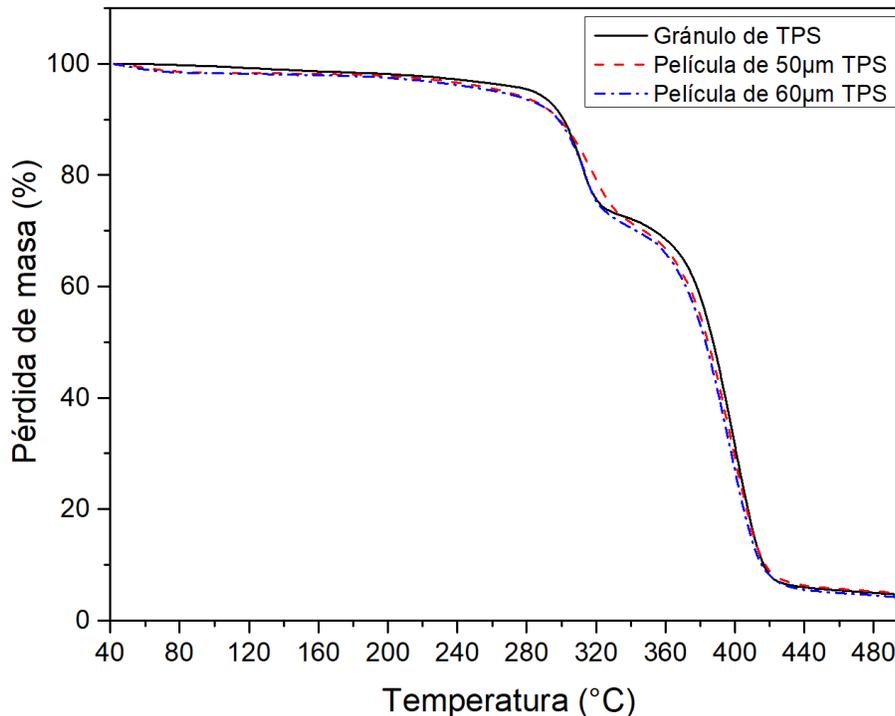
En el caso del polímero Ingeo 2003D se puede considerar que es puro, ya que solo existe un escalón en la curva, el inicio de la degradación de las películas es en promedio 340°C. La máxima temperatura de degradación es alrededor de 369°C. En consecuencia, las películas muestran estabilidad térmica a temperaturas menores a 340°C.



Gráfica 5.5 Curvas del análisis TG del Ingeo 2003D

Los resultados del análisis del Mater-Bi EF03A0 indican que la materia prima y las películas retuvieron en promedio 2.4% de humedad. Respecto al gránulo, el resultado sugiere que el secado del material debe mejorar para reducir más este valor, ya que esto puede generar inconsistencias en el procesado de las películas, aunque el agua ayude a plastificar el almidón.

Los resultados muestran 2 escalones de pérdida de masa, el primero de 260°C a 334°C y el segundo de 334°C a 435°C. Comprobando que la formulación del Mater-Bi contiene dos tipos de materiales diferentes, TPS y PBAT como se describió en la sección de espectroscopía infrarroja. El primer escalón corresponde a las temperaturas de degradación del almidón [100] y se registró una pérdida de masa igual a 26%. La segunda pérdida de masa corresponde al PBAT [101] y es igual al 66%. Los residuos restantes a temperaturas mayores a 450°C corresponden a residuos carbonosos. El material es estable térmicamente a temperaturas menores a 208°C.



Gráfica 5.6 Curvas del análisis TG del TPS

## Propiedades mecánicas

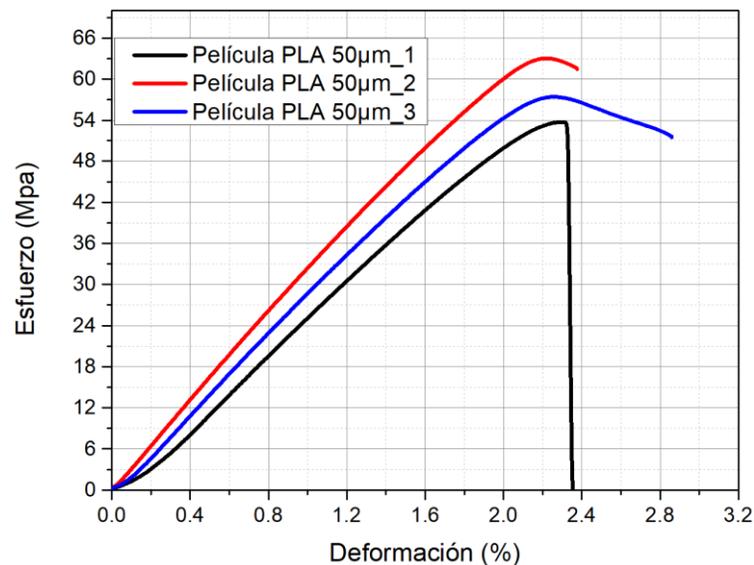
Los resultados promedio de las pruebas mecánicas para el PLA Ingeo 2003D se muestran en la tabla 3, mientras que las curvas esfuerzo contra deformación se encuentran en las gráficas 5.7 y 5.8, se hicieron 3 repeticiones por tipo de película. Estas curvas muestran el comportamiento típico de un PLA sometido a un ensayo de tracción, siendo este un material frágil. Los resultados indican que las película de PLA son un material con una zona plástica pequeña que falla al deformarse en promedio 2.4% de su longitud original.

Los resultados del comportamiento mecánico y térmico del Ingeo 2003D son consistentes con trabajos previos, [102, 103], que indican que un poli(ácido láctico) semicristalino cuya temperatura de fusión sea menor a 207°C, tienden a tener un módulo elástico de 3GPa, un esfuerzo de tracción de 50 a 70MPa y una deformación a la fractura menor a 4%.

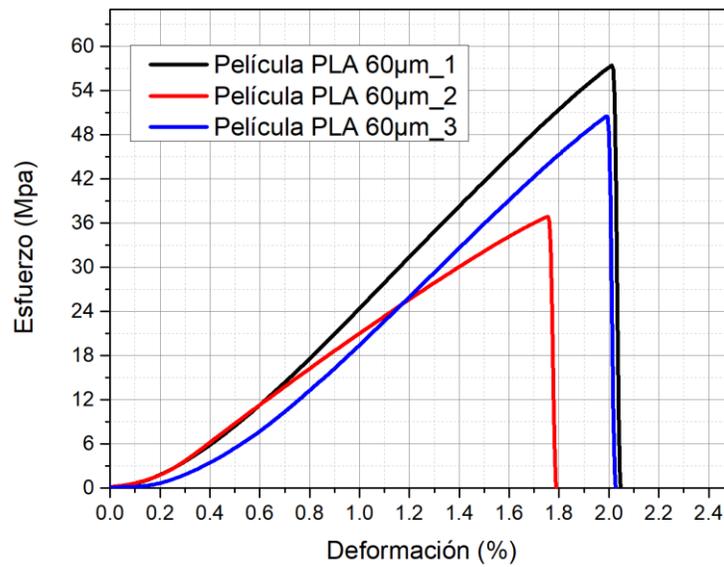
Tabla 3. Propiedades mecánicas del PLA Ingeo 2003D

Material	Propiedades mecánicas			
	E [GPa]	$\sigma$ [MPa]	$\sigma_f$ [MPa]	$\epsilon$ [%]
Película PLA 50 $\mu$ m	2.9	57.40	28.28	2.56
Película PLA 60 $\mu$ m	3.2	50.52	24.38	2.26

*E- Módulo de elasticidad.  $\sigma$ - Esfuerzo a la tracción.  $\sigma_f$ - Esfuerzo a la fractura.  $\epsilon$ - Deformación a la fractura*



Gráfica 5.7 Curva Esfuerzo vs deformación para Película PLA 50 $\mu$ m



Gráfica 5.8 Curva Esfuerzo vs deformación para Película PLA 60µm

El almidón plastificado con glicerina o poli(alcohol vinílico) tiende a polimerizar un TPS con propiedades mecánicas pobres, tiende a ser termoplástico poco elástico, el módulo de elasticidad no supera 80MPa y el esfuerzo a la tracción en promedio es de 1.8MPa. Para lograr que el TPS sea elástico y pueda tener un comportamiento similar al PE, debe usarse un plastificante diferente y en altas cantidades. [99, 104, 105]

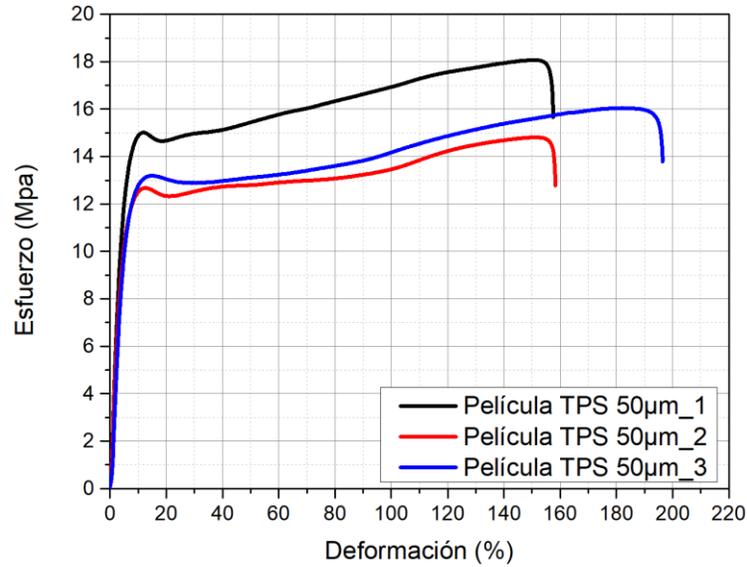
Las propiedades mecánicas promedio del Mater-Bi EF03A0 se listan en la tabla 4 y las curvas esfuerzo contra deformación son las gráficas 5.9 y 5.10, se realizaron 3 repeticiones por cada tipo de película. El Mater-Bi EF03A0 al tener un alto contenido de PBAT le permite deformarse más, esto se puede ver al observar las gráficas, la mayor deformación a la fractura registrada es de 197.67% en el caso de la película TPS 60µm. Y el resto de sus propiedades mecánicas tienden a ser similares a termoplásticos de almidón con una composición química similar, es decir, termoplásticos de almidón usando al PBAT como plastificante principal. [106,107]

Con esta formulación química, el Mater-Bi EF03A0 tiene propiedades similares al PE que suele usarse en empaques multicapa para alimentos. El módulo de elasticidad del HDPE suele estar entre 140 y 400MPa y el esfuerzo a tracción está ubicado entre 7 y 34MPa. La única propiedad que no logra alcanzar es la deformación a la fractura que el PE suele alcanzar hasta 650%. [108, 109]

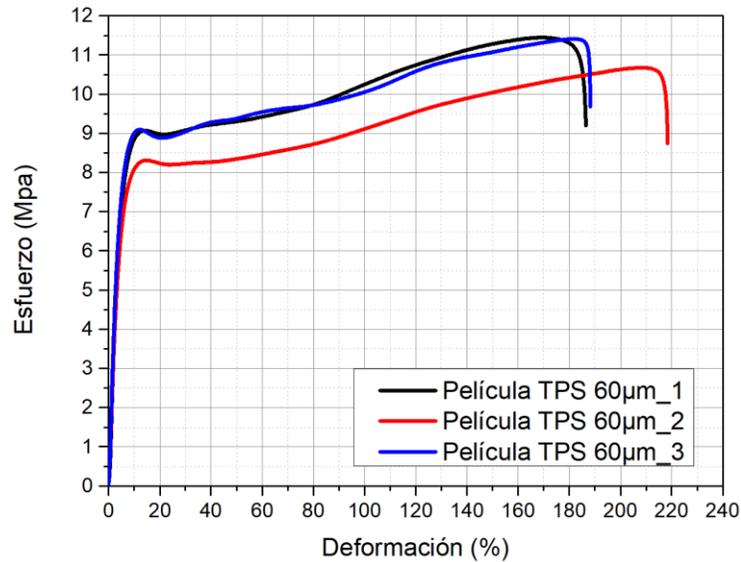
Tabla 4. Propiedades mecánicas del TPS Mater-Bi EF03A0

Material	Propiedades mecánicas			
	E [MPa]	$\sigma$ [MPa]	$\sigma_f$ [MPa]	$\epsilon$ [%]
Película TPS 50 $\mu$ m	213.16	16.05	13.98	170.67
Película TPS 60 $\mu$ m	170.26	11.40	10.18	197.67

*E*- Módulo de elasticidad.  $\sigma$ - Esfuerzo a la tracción.  $\sigma_f$ - Esfuerzo a la fractura.  $\epsilon$ - Deformación a la fractura



Gráfica 5.9 Curva Esfuerzo vs deformación para Película PLA 50 $\mu$ m



Gráfica 5.10 Curva Esfuerzo vs deformación para Película TPS

Las pruebas de pelado se utilizaron para medir la fuerza de adhesión a todas las muestras con y sin tratamiento corona siguiendo la norma ASTM D1876 [85], realizando 5 repeticiones por tipo de muestra. La tabla 5 muestra los resultados promedio del sistema PLA-Papel. Las gráficas 5.11 y 5.12 representan los resultados de las pruebas de pelado para las muestras 50PLA sin tratamiento y con tratamiento, respectivamente.

Tabla 5. Propiedades de pelado del material bicapa PLA-Papel, de 50 y 60 $\mu$ m con y sin tratamiento

Material	Propiedades		
	$F_{prom}$ [N]	$F_{max}$ [N]	$d_{am}$ [mm]
ST50PLA-Papel	1.73	2.68	148.95
CT50PLA-Papel	1.48	2.24	163.66
ST60PLA-Papel	1.57	2.41	54.03
CT60PLA-Papel	1.48	2.44	199.19

*F<sub>prom</sub>* - Fuerza de adhesión promedio. *F<sub>max</sub>* - Fuerza adhesiva máxima. *d<sub>am</sub>* - desplazamiento de separación de los sustratos

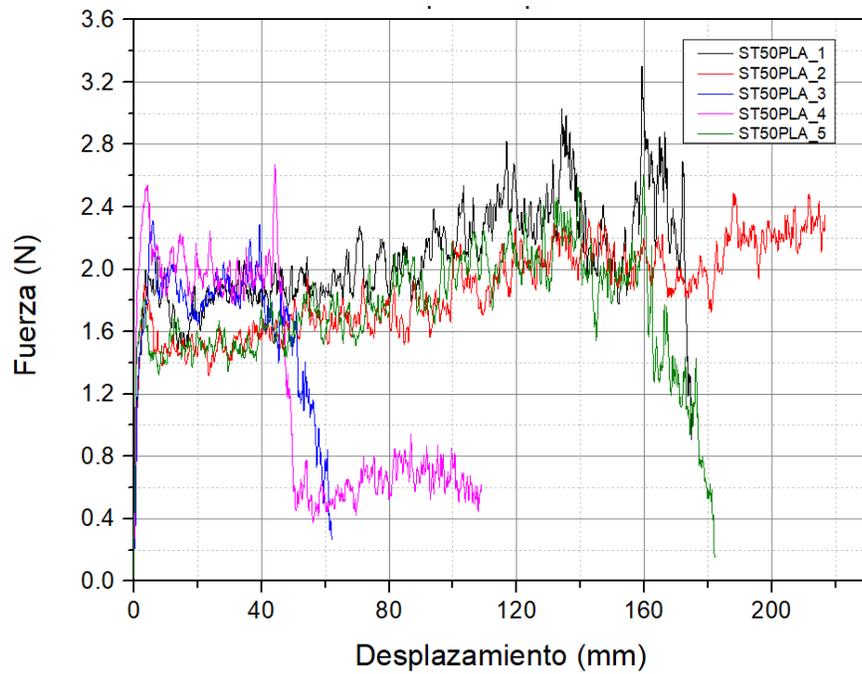
Se puede observar que en las muestras CT50PLA-Papel, tanto la fuerza promedio y máxima disminuyen respecto al sistema ST50PLA-Papel un 14.3% y 16.4%, respectivamente.

Respecto a las muestras ST50PLA-Papel, 2 de 5 sufrieron una falla cohesiva del sustrato papel, (figura 5.1). En las muestras con tratamiento corona, CT50PLA-Papel, la falla cohesiva del sustrato papel ocurre en todas muestras, (figura 5.2). La distancia de la falla de las probetas aumenta un 9.91% respecto a las muestras ST50PLA-Papel.

Es en el tipo de falla del material bicapa y el desplazamiento de separación de los sustratos donde el tratamiento superficial beneficia al sistema PLA-Papel, ya que se logra proteger la integridad de los sustratos por mayor distancia y se asegura la calidad de la adhesión al promover la falla cohesiva del sustrato papel.



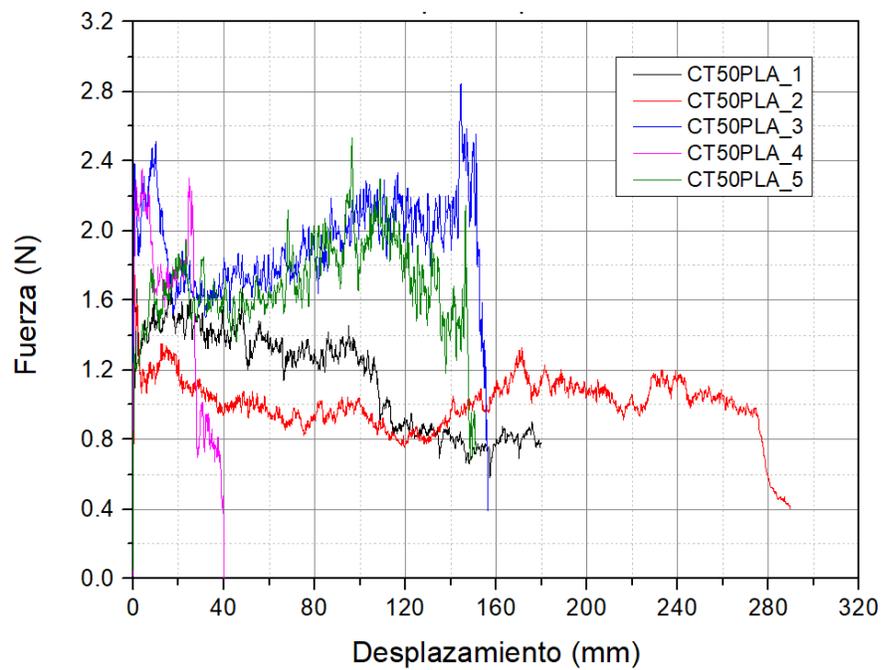
Figura 5.1 Probetas ensayadas ST50PLA - Papel



Gráfica 5.11 Prueba de pelado para ST50PLA



Figura 5.2 Probeta ensayada CT50PLA - Papel

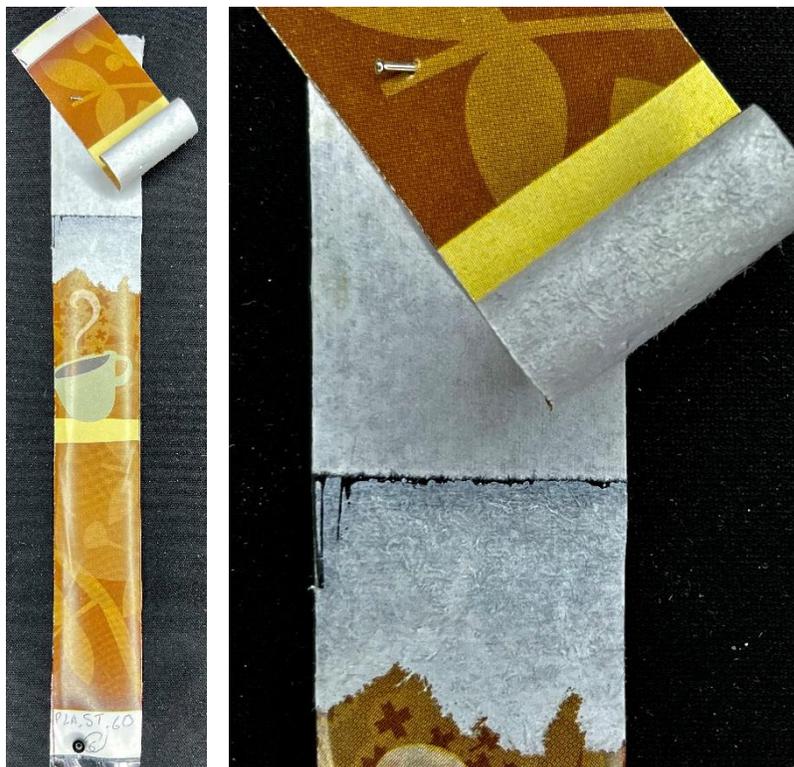


Gráfica 5.12 Prueba de pelado para CT50PLA

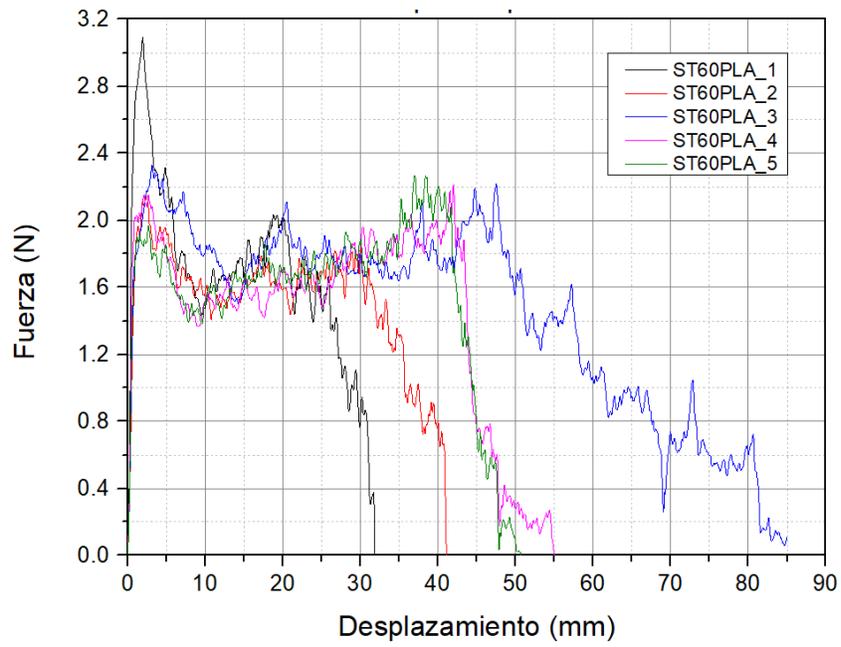
Los resultados promedio de las pruebas del pelado para el material bicapa 60PLA-Papel se muestran en la tabla 5 y las gráficas 5.13 y 5.14, se realizaron 5 repeticiones por tipo de sistema.

Del mismo modo que el sistema con 50PLA, no existe un cambio significativo en el aumento de la fuerza de adhesión entre los sustratos, la fuerza máxima de las muestras con tratamiento corona solo aumenta un 1% respecto a las que no tienen el tratamiento.

El 80% de las muestras ST60PLA fallan por cohesión del sustrato papel a una distancia promedio de 54mm, (figura 5.3), menos de la mitad de la longitud total (200mm) de las muestras ensayadas. Al realizarse el tratamiento corona, la falla del sustrato papel por cohesión se presentó en todas las muestras, (figura 5.4) y la distancia a la que falló la interfase fue en promedio 199.18mm.



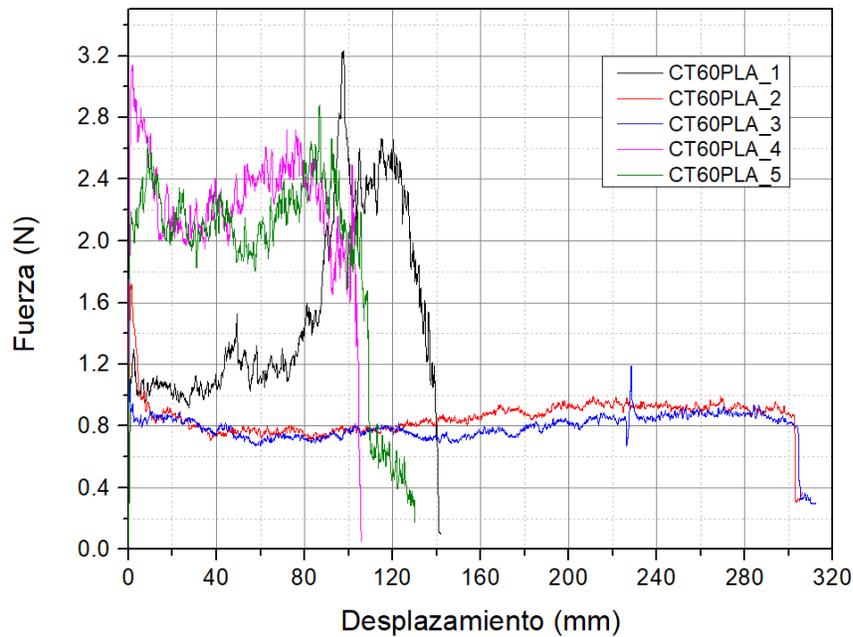
*Figura 5.3 Probeta ensayada ST60PLA - Papel*



Gráfica 5.13 Pruebas de pelado ST60PLA



Figura 5.4 Probeta ensayada CT60PLA - Papel



Gráfica 5.14 Pruebas de pelado CT60PLA

La tabla 6 indica los resultados promedio de las pruebas de pelado del material bicapa TPS-Papel con y sin tratamiento, se realizaron 5 repeticiones por tipo de muestra. Las gráficas 5.15 y 5.16 representan las curvas Fuerza vs Desplazamiento del sistema 50TPS-Papel.

Tabla 6. Propiedades de pelado del material bicapa TPS-Papel, de 50 y 60 $\mu$ m con y sin tratamiento

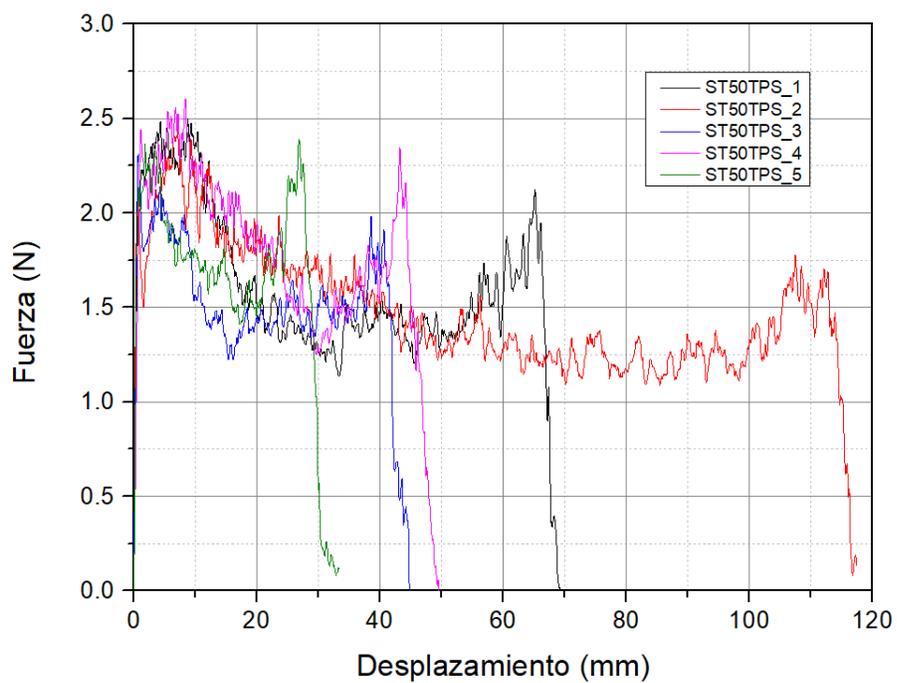
Material	Propiedades		
	$F_{prom}$ [N]	$F_{max}$ [N]	$d_{am}$ [mm]
ST50TPS-Papel	1.66	2.45	63.93
CT50TPS-Papel	4.75	7.31	245.80
ST60TPS-Papel	3.78	5.48	248.02
CT60TPS-Papel	4.18	5.78	303.46

$F_{prom}$  - Fuerza de adhesión promedio.  $F_{max}$  - Fuerza adhesiva máxima.  $d_{am}$  - desplazamiento de separación de los sustratos

La fuerza máxima de las muestras CT50TPS-Papel aumenta 199% respecto a las muestras ST50TPS-Papel. La falla de todas las muestras CT50TPS-Papel es cohesiva en el sustrato papel a una distancia promedio de 245.7mm, (figura 5.6). Esta distancia es mayor a la longitud inicial de la probeta ensayada, esto es que, cuando falla el sistema, el TPS empieza a resistir la mayor cantidad de la carga y debido a sus propiedades mecánicas este se deforma enormemente.



Figura 5 Probeta ensayada ST50TPS - Papel



Gráfica 5.15 Pruebas de pelado para ST50TPS

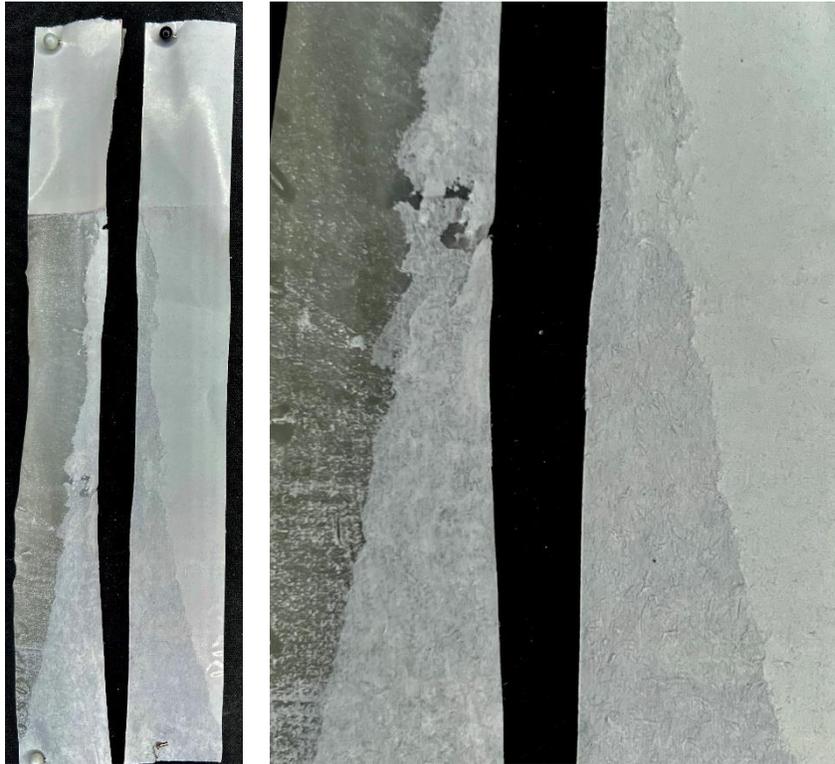
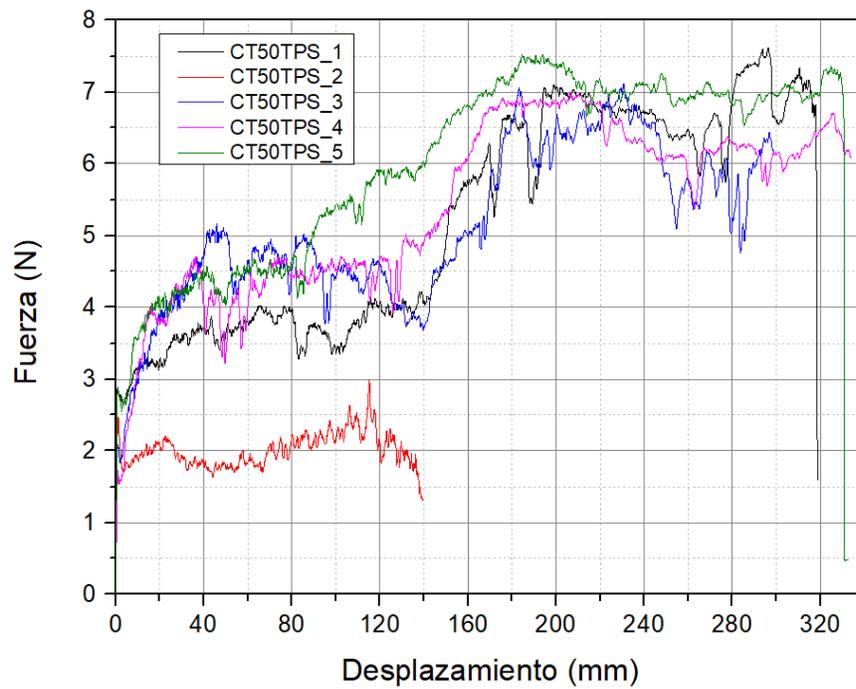


Figura 5.6 Probeta ensayada CT50TPS - Papel



Gráfica 5.16 Pruebas de pelado para CT50TPS

El comportamiento de las muestras con 60TPS-Papel, gráficas 5.17 y 5.18, tanto con tratamiento como sin tratamiento son muy similares; sí existe una mejora en fuerza adhesiva en las muestras CT60TPS-Papel respecto a las muestras ST60TPS-Papel, en promedio aumenta un 10.6% y la falla que domina en ambos sistemas es la falla cohesiva del sustrato papel, (figuras 5.7 y 5.8).

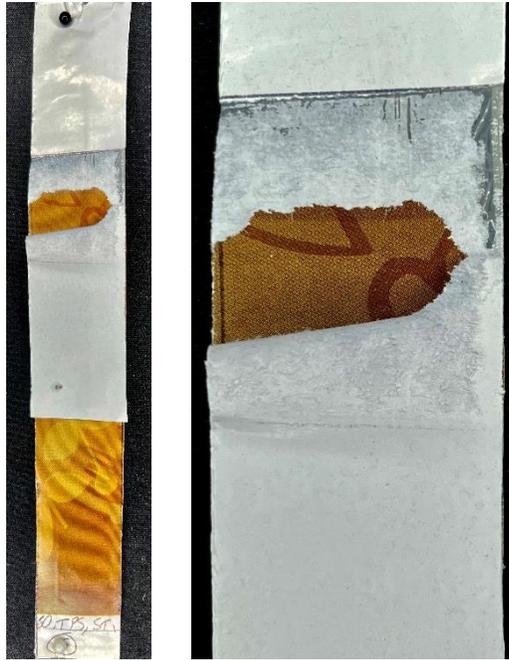
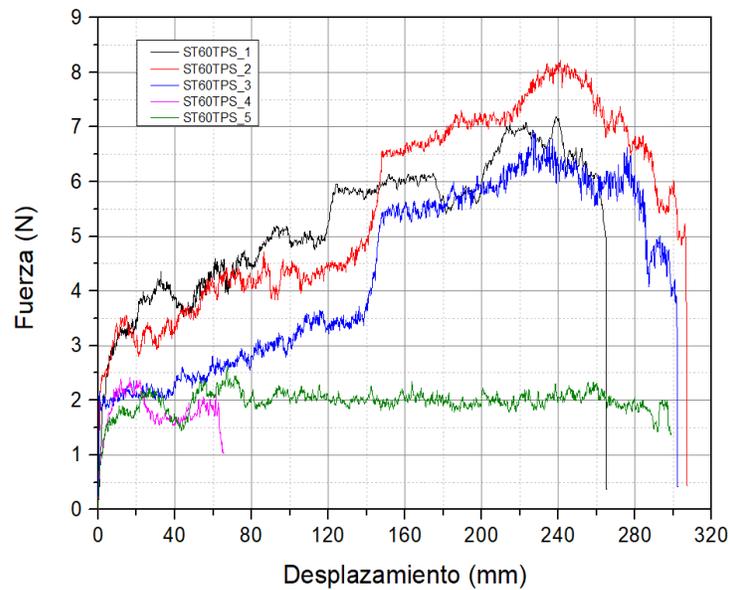


Figura 5.7 Probeta ensayada ST60TPS - Papel



Gráfica 5.17 Prueba de pelado para ST60TPS

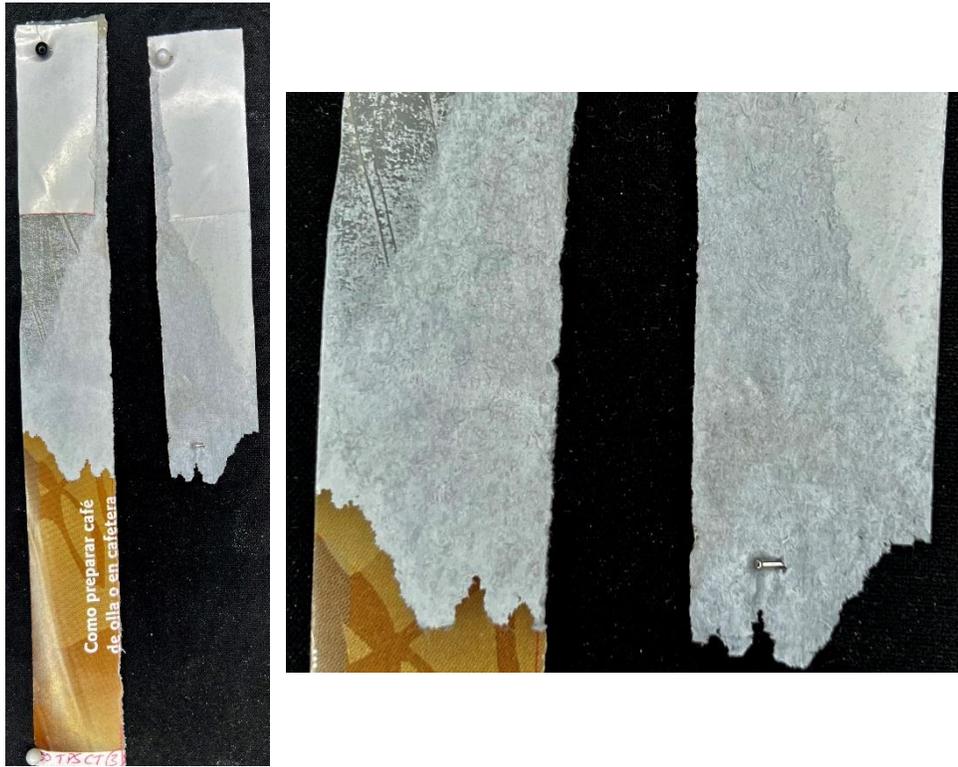
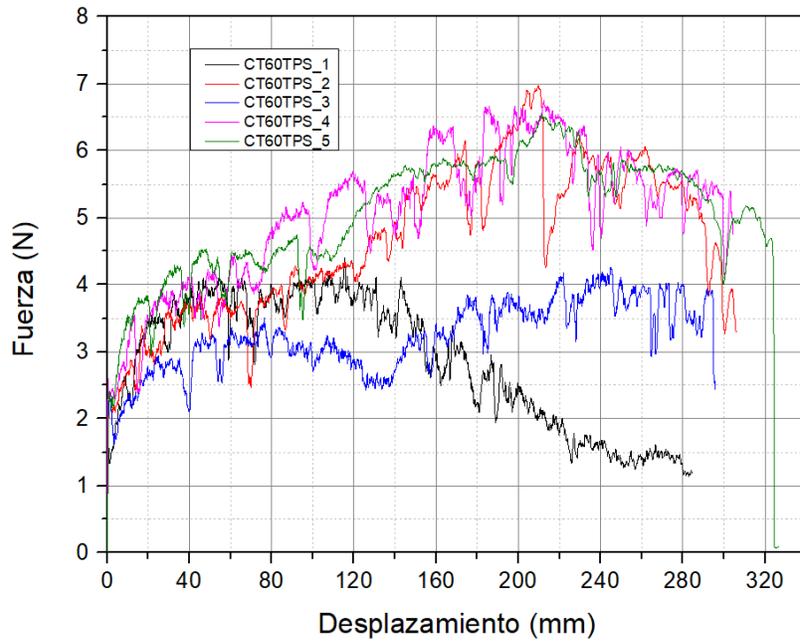


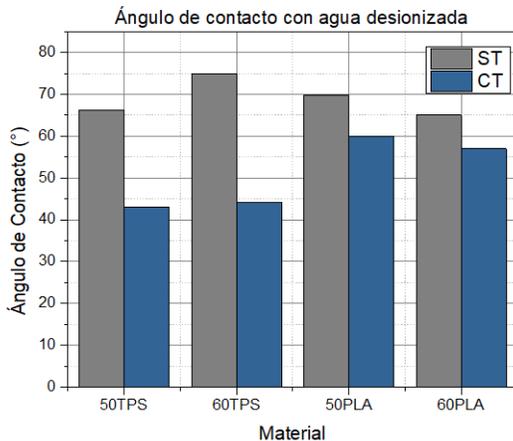
Figura 5.8 Probeta ensayada CT60TPS - Papel



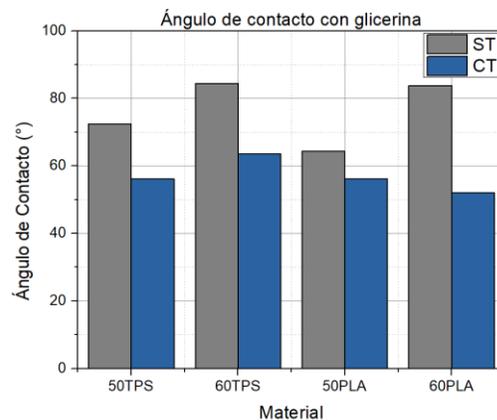
Gráfica 5.18 Prueba de pelado para CT60TPS

## Propiedades de superficie

Los resultados promedio de las propiedades de superficie de los sustratos antes de ser adheridos fueron determinadas a través de la técnica de ángulo de contacto, usando agua desionizada y glicerina, como dicta la norma ASTM D5946 [86], cuyos resultados se muestran en las gráficas 5.19 y 5.20, se realizaron 9 repeticiones por muestra.



Gráfica 5.19 Ángulo de contacto de las muestras con agua desionizada



Gráfica 5.20 Ángulo de contacto de las muestras con glicerina

Utilizando las ecuaciones 11 a 14 y los valores de ángulo de contacto, se determinó la energía superficial y el trabajo de adhesión de los sustratos. Hay que tener en cuenta que para que el efecto del tratamiento corona se viera reflejado en el aumento de la energía superficial y en el mejoramiento de la capacidad adhesiva de los sustratos, la componente no dispersiva ( $\gamma^p$ ) debe ser superior en gran medida a la componente dispersiva ( $\gamma^d$ ), ya que la primera es la que se encarga de promover la unión entre dos superficies. Un segundo indicador de su efecto es el incremento en el trabajo de adhesión de los sustratos.

El cálculo de la energía superficial de las muestras se encuentra en la tabla 7 y se puede observar que para el caso de ST50PLA los valores de la componente dispersiva y no dispersiva de la energía superficial son del mismo orden de magnitud, esto indica que su capacidad adhesiva no será muy grande, lo que se confirma con los resultados de las pruebas de pelado ya que no se refleja un cambio significativo en la fuerza de adhesión entre los sustratos.

Tabla 7. Propiedades superficiales

	Ángulo de contacto [°]		Energía Superficial [mJ/m <sup>2</sup> ]			
	Agua desionizada	Glicerina	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	Wa [mJ/m <sup>2</sup> ]
ST50TPS	66.10	72.40	39.73	2.71	37.02	2492.19
CT50TPS	43	56.10	63.90	2.20	61.70	4153.64
ST60TPS	74.80	84.40	36.55	0.41	36.14	2432.94
CT60TPS	44.12	63.59	73.39	0.09	73.30	4934.56
ST50PLA	69.70	64.30	33.52	13.95	19.57	1317.45
CT50PLA	60	56.22	41	13.60	27.40	1844.57
ST60PLA	65	79.90	52.57	0	52.57	3539.01
CT60PLA	57.05	52.19	43.52	15.43	28.09	1891.02
Papel	52.40	75.31	67.32	0.00	67.32	

$\gamma$  - Energía superficial,  $\gamma^d$  - Componente dispersiva,  $\gamma^p$  - Componente no dispersiva, Wa - Trabajo de adhesión con papel

El trabajo de adhesión de las muestras con tratamiento, CT50PLA, aumentó 40% respecto a las ST50PLA, efecto positivo que se ve reflejado en el sistema CT50PLA-Papel al en la promoción de la falla por cohesión y en la distancia en que se rompe el sustrato papel.

En el caso de las muestras ST50PLA, el ángulo de contacto promedio es de 69.7° para el agua desionizada y 64.3° para la glicerina, indicando que la superficie de este polímero es hidrofílica. [110] El ángulo de contacto de las muestras CT50PLA disminuyó 13.9% para el primero líquido de prueba y 12.6% para el segundo líquido respecto a las muestras ST50PLA. Probando de esta manera que el tratamiento corona disminuye el ángulo de contacto de la superficie de la muestra, en consecuencia la capacidad de adhesión del material puede aumentar.

El ángulo de contacto de las muestras CT60PLA cae un 12.3% con el agua desionizada y 35% con la glicerina respecto a las muestras ST60PLA. En este caso, el efecto del tratamiento corona fue contraproducente, ya que la energía superficial del material CT60PLA disminuyó 17.2%, mientras que el trabajo de adhesión disminuyó 47% respecto a las muestras ST60PLA. En consecuencia, no hay cambios significativos en la fuerza del de adhesión. Es posible que el tiempo al que estuvo expuesta la muestra fuese excesivo, , 10 segundos, y la superficie se saturara de las moléculas del plasma de aire. Este efecto se ha reportado en diversos trabajos. [111, 112]

El tratamiento corona en las muestras 50TPS tiene un efecto positivo, el ángulo de contacto disminuye 35% para el caso del agua desionizada y 23% para la glicerina. Al calcular las componentes dispersivas y no dispersivas de la energía superficial, se observa en la tabla 7 que  $(\gamma^p)$  es mayor a  $(\gamma^d)$  en un orden de magnitud implicando que la capacidad de adhesión aumenta. El trabajo de adhesión de las muestras con tratamiento aumentó 66.7% respecto a las que no se les aplicó el tratamiento, indicando también que la capacidad adhesiva del material aumenta. Ambos resultados concuerdan con el aumento de la fuerza de adhesión máxima de un 199% de las muestras CT50TPS-Papel sobre las muestras ST50TPS-Papel.

Respecto a los resultados obtenidos para las muestras 60TPS, la diferencia entre las componentes dispersivas y no dispersivas de la energía superficial es de 2 órdenes de magnitud, el ángulo de contacto de las muestras CT60TPS disminuye respecto a las muestras sin tratamiento.

El trabajo de adhesión aumentó de  $2432.4 \frac{mJ}{m^2}$  a  $4934.56 \frac{mJ}{m^2}$  al aplicarse el tratamiento corona a las muestras 60TPS dando a entender que la capacidad adhesiva del 60TPS mejora, promoviendo de esta manera el aumento en la fuerza de adhesión. Finalmente, en la figura 5.9 se muestran cómo es que la gota de ambos líquidos puede cambiar con las diferentes superficies estudiadas.

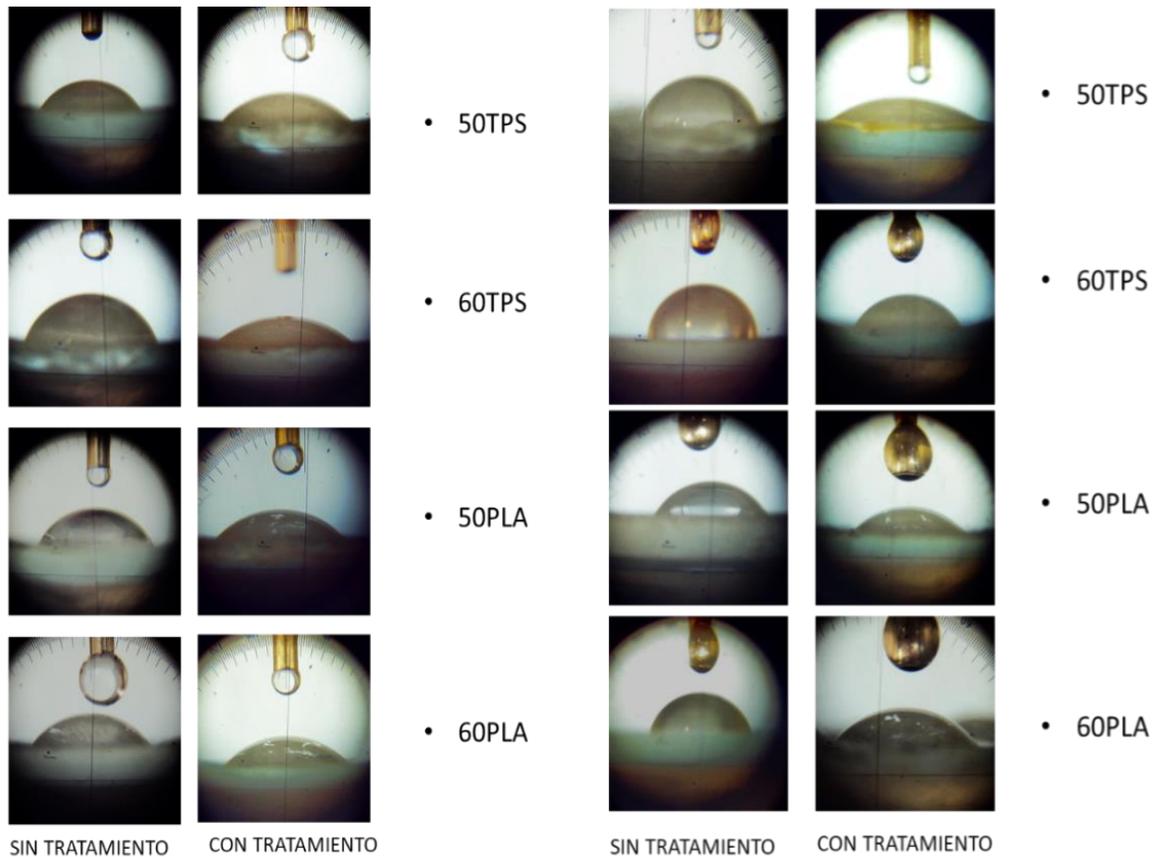


Figura 5.9 Medición del ángulo de contacto con agua desionizada (izq.) y glicerina (der.)

Los resultados promedio de las 2 repeticiones por cada muestra de la rugosidad se muestran en la tabla 8. En el caso de las muestras de 50TPS y 60TPS se observa como este valor aumenta con el tratamiento superficial, esto promueve la adhesión de los sustratos con el papel por anclaje mecánico ya que existe una mayor área de contacto.

El aumento en la rugosidad de las muestras CT60PLA, ayudó a promover la adhesión con el papel, compensando el poco aumento en el trabajo de adhesión con papel, ya que el área de contacto al adherirse los dos sustratos es mayor.

Por otro lado, el resultado de las muestras 50PLA implica que el efecto del tratamiento corona no se ve reflejado de la manera esperada esto puede ser consecuencia de una larga exposición de la superficie a las descargar corona. [111, 112]

Tabla 8. Rugosidad promedio de las muestras con y sin tratamiento corona

	SA [nm]		SA [nm]
ST50PLA	33.95	ST50TPS	171.4
CT50PLA	12.77	CT50TPS	247.31
ST60PLA	10.61	ST60TPS	182.81
CT60PLA	187.5	CT60TPS	216.96

Al observar la figura 5.10, se puede ver como las películas 50PLA con y sin tratamiento son porosas. Esto se debe al enfriamiento súbito que sufren las películas después de la extrusión; los poros ayudan a aumentar la superficie de contacto entre los sustratos.

La superficie de ST60PLA, figura 5.10, es parecida a la ST50PLA, se pueden observar poros en la película y aglomeraciones del mismo material orientadas en una sola dirección, la de extrusión. En este caso el efecto del tratamiento corona sobre la superficie de la muestra CT60PLA es más evidente: en primera instancia no se detectaron poros al someter el resultado a un software de análisis de imágenes AFM y el sentido de la extrusión es irreconocible. Las irregularidades superficiales son más grandes y evidentes en las muestras con tratamiento, esto aumenta el área superficial y la capacidad de adhesión del biopolímero al ser adherido con el papel.

En las muestras 60TPS, figura 5.11, se puede observar cómo se pierde el sentido de la extrusión al observar las muestras con tratamiento, mientras que en las muestras 50TPS si se detecta todavía el sentido de la extrusión. En ambos casos se observa como el tratamiento hace que la superficie tenga valles y crestas más pronunciadas, que en consecuencia aumentan el área de contacto y favoreciendo la adhesión con el papel al formar los materiales bicapa.

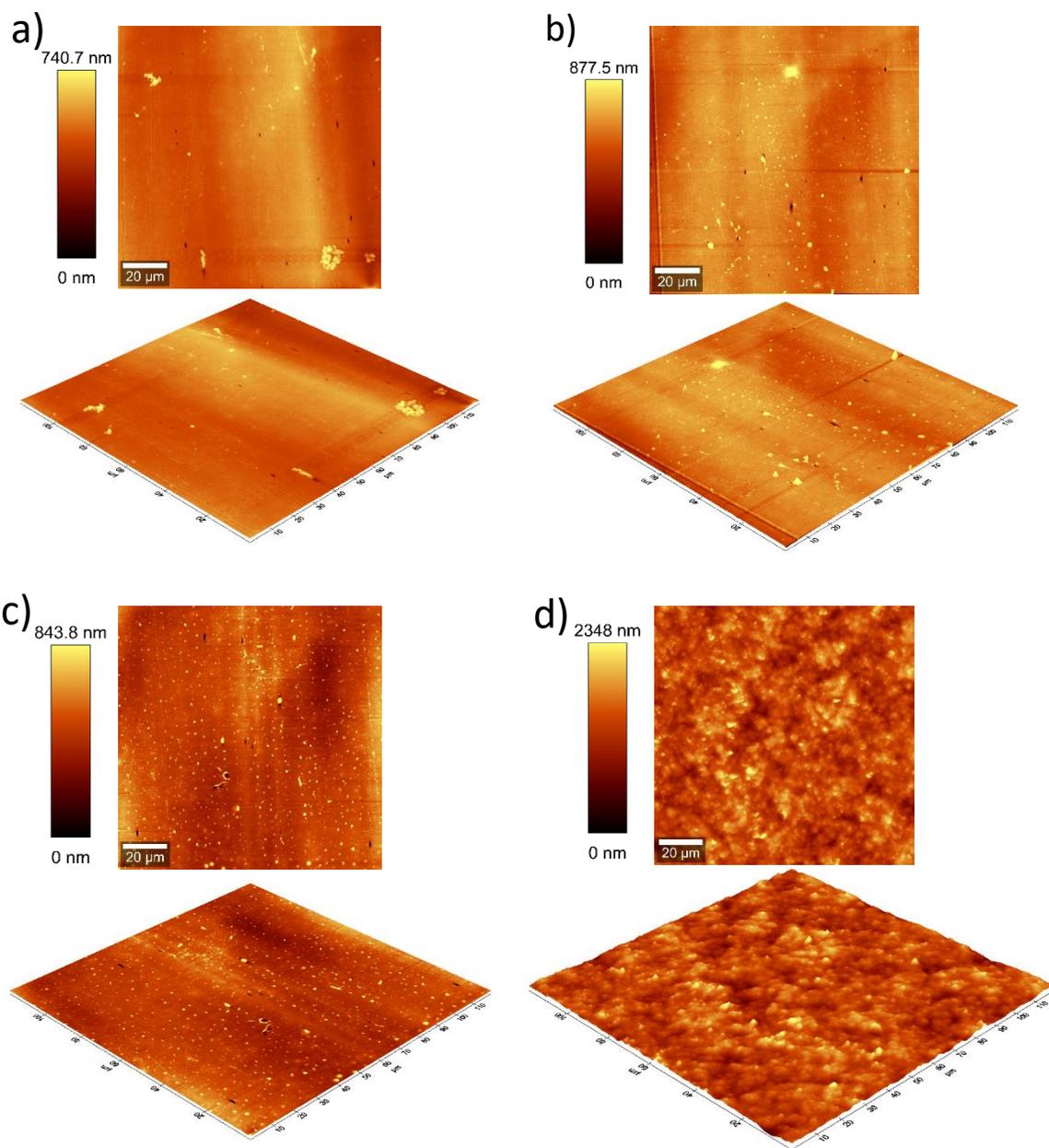


Figura 5.10 Imágenes AFM de las muestras: a) ST50PLA, b) CT50PLA, c) ST60PLA, d) CT60PLA

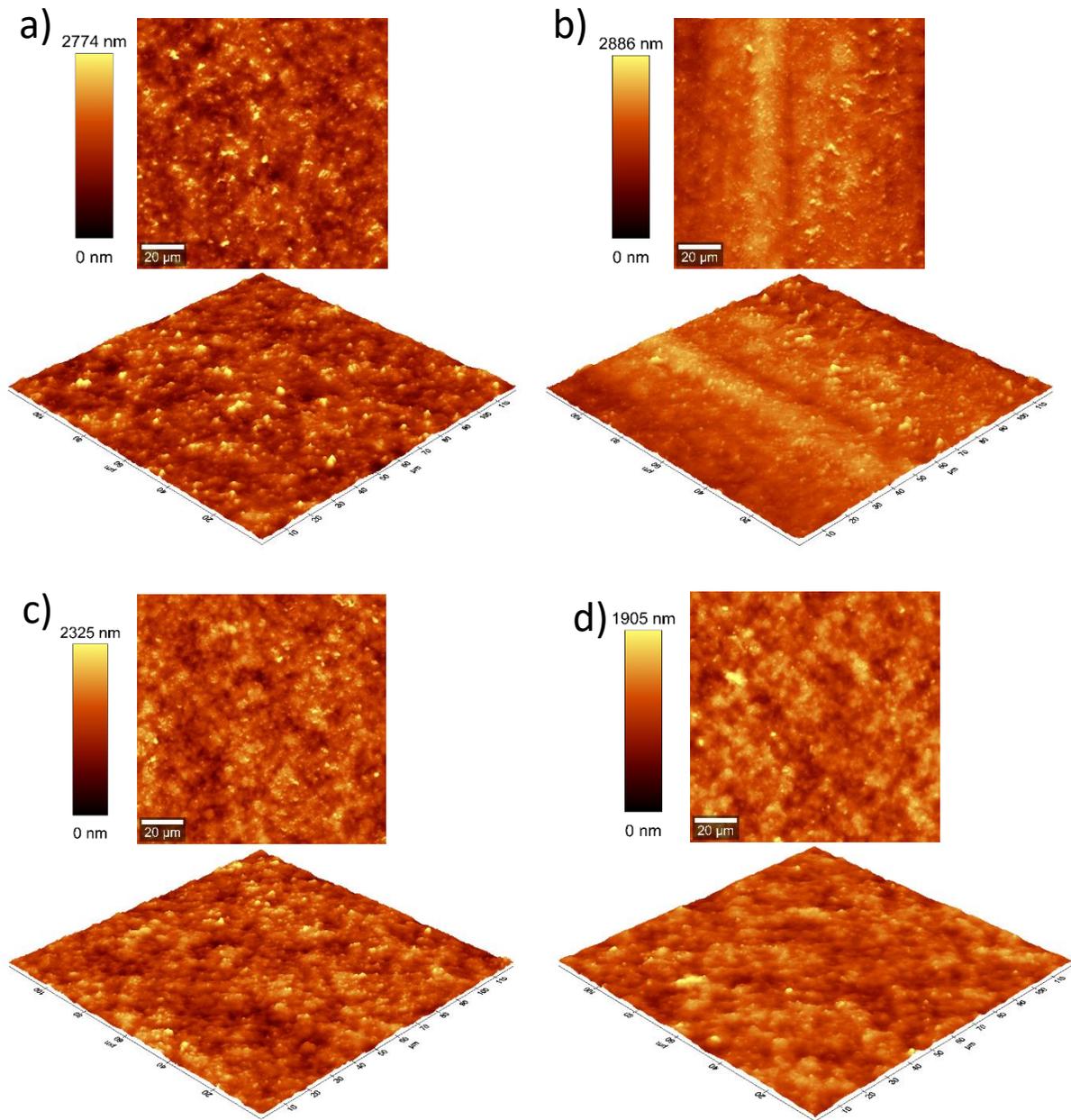


Figura 5.211 Imágenes AFM de las muestras: a) ST50TPS, b) CT50TPS, c) ST60TPS, d) CT60TPS

## Conclusiones

Por medio del análisis de espectroscopía infrarroja se analizó la composición química de dos materiales biopoliméricos para ayudar a comprender el comportamiento mecánico frágil del Ingeo 2003D y la razón de la alta capacidad de deformación del Mater-Bi EF03A0. Se determinaron las condiciones adecuadas de extrusión de ambos biopolímeros para obtener películas con espesores similares a los que se encuentran en el mercado, es decir, alrededor de 50 $\mu$ m y 60 $\mu$ m de espesor.

Al estudiar las propiedades térmicas del material se supo que el PLA debe ser procesado a temperaturas alrededor de 150°C y que es estable térmicamente a temperaturas menores a 340°C, a diferencia de las recomendaciones del proveedor que sugiere ser procesado a 190°C. Mientras que el TPS debe ser procesado a temperaturas cercanas a 175°C, temperaturas que son 30°C más altas que las recomendadas por el proveedor y que es estable térmicamente a temperaturas menores a 208°C.

La aplicación del tratamiento corona debe ser realizada de manera constante sobre la superficie de los biopolímeros. Para las muestras de este trabajo se determinó que la aplicación del tratamiento a 10 [cm/s] es una velocidad adecuada, de igual modo se determinó que la distancia a la que deben estar los electrodos es de 1 a 2 [mm] de la superficie de los biopolímeros.

El ángulo de contacto disminuyó en todas las muestras al ser aplicado el tratamiento corona. En consecuencia, la energía superficial aumentó, haciendo que las superficies fuesen hidrofílicas y se mojaran más. Implicando que el Ingeo 2003D y el Mater-Bi EF03A0 pudiesen adherirse al papel de mejora.

Al fabricar el material bicapa se determinaron las temperaturas adecuadas de laminado para proteger a ambos sustratos y asegurar su adhesión. Por medio del cálculo del trabajo de adhesión con papel y pruebas de pelado se determinó que el tratamiento corona modifica la superficie de los materiales al punto de aumentar la capacidad de adhesión, la fuerza de adhesión y la distancia a la que falla el material.

Con todos los resultados obtenidos después de la caracterización de los sustratos y los materiales bicapa, se determinó que el material que ofrece la mejor capacidad de adhesión y la mejor resistencia mecánica es el CT50TPS-Papel, es decir, el material bicapa formado por una película de 51.77 $\mu$ m de Mater-Bi EF03A0 con tratamiento corona adherido con papel.

## Trabajos a futuro

Es recomendable que como trabajos a futuro se desarrolle un banco de pruebas con mayor cantidad de electrodos para mejorar la uniformidad del tratamiento sobre las superficies de los biopolímeros, así como estudiar los parámetros de laminación sobre la laminación de los sustratos. De igual manera es recomendable replicar la aplicación del tratamiento corona variando el tiempo al cuál se exponen los biopolímeros a la descarga, con el fin de estudiar si la capacidad adhesiva del Ingeo 2003D puede mejorar aún más.

Respecto a la caracterización de los sustratos es recomendable realizar repeticiones de la calorimetría diferencial de barrido de todas las muestras usando las mismas condiciones pero agregando los 2 pasos de calentamiento y el enfriamiento intermedio. También es recomendable estudiar la interfase de todos los sistemas por microscopía electrónica de barrido.

## Anexo 1. Datos técnicos

### TECHNICAL DATA-SHEET Mater-Bi® EF03A0

#### AVERAGE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES<sup>1</sup>

Property	Unit	Test	Value	Note
<b>THERMAL</b>				
Melting temperature	°C	ASTM D3418	115	raw pellets
<b>RHEOLOGICAL</b>				
Melt Flow Rate (MFR)	g/10'	ASTM D1238	3.0	raw pellets, at 160°C; 5kg
<b>MECHANICAL</b>				
Tensile strength at break	MPa	ASTM D882	37	film thickness 10+12 µm (MD)
Elongation at break	%	ASTM D882	420	film thickness 10+12 µm (MD)
Young modulus	MPa	ASTM D882	250	film thickness 10+12 µm (MD)
<b>OTHER</b>				
Density	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D792	1.29	raw pellets, at 23°C
Water Vapour Transmissison Rate (WVTR)	g/(m <sup>2</sup> ·24h) (g·30µm)/(m <sup>2</sup> ·d)	ASTM E96	460	23°C; 50%ΔRH; film thickness 12 µm
			185	
Tear Resistance	N	ASTM D1922	1750	38°C; 90%ΔRH; film di thickness 12 µm
			700	
Coefficient of Friction (CoF)	adimens.	ASTM D1894	1.3	film thickness 10 µm (MD)
			2.8	film thickness 10 µm (TD)
			0.3	static
			0.3	dynamic

<sup>1</sup> typical properties; not to be construed as product specifications

#### APPLICATIONS

Mater-Bi® EF03A0 is a thermoplastic biodegradable material for film blowing. It is mainly used for the production of organic waste bags.

#### TYPICAL EQUIPMENT & EXTRUSION CONDITIONS (FILM BLOWING)

- EXTRUDER:** Preferably with L/D = 27÷30, equipped with grooved barrel section.
- SCREW:** Screws for LDPE are generally suitable for Mater-Bi. Screws for LLDPE or HDPE may be suitable as well.
- THERMAL PROFILE:** Hopper: water cooled as much as possible (5÷10°C); Grooved feeding section = 90÷130°C; Barrel zones = 135÷145°C; Filter = 140÷150°C; Die head = 135÷145°C.
- DIE HEAD:** Suggested die gap = 1÷1.2mm; avoid sharp deceleration or stagnant melt zones along flow channels.
- BLOW UP RATIO (BUR):** Suggested > 3.2
- DRAW DOWN RATIO (DDR):** Blown film produced by different extrusion lines may exhibit some differences in properties. Before starting an industrial production, properties of blown film, along machine direction (M.D.) and transverse direction (T.D.), should be carefully evaluated in order to identify the best draw down ratio.
- BUBBLE COOLING:** Single or dual lip cooling ring, preferably with Internal Bubble Cooling (IBC) system. Chilled cooling air is recommended, T ≤ 18°C.
- FILTERING:** Screen size depends on filtering demand; reps screen (e.g. type 16/88 – French numbering) are generally enough.

#### GENERAL SUGGESTIONS

**HANDLING:** Mater-Bi® EF03A0, as supplied by Novamont, is ready to use.

Mater-Bi® EF03A0 is moisture sensitive and tends to absorb it (or release it) when exposed to humid (or dry) environments; the original packaging must be opened just before production.

When production is finished, reseal hermetically remaining quantities of Mater-Bi® EF03A0 in its original packaging or other barrier containers. Novamont anyhow recommends to convert all the material, once the original packaging has been opened.

Purge barrel with LDPE (MFI = 2÷4 g/10 min) at start-up and end of production.

Please, refer to the Product Processing Sheet for a correct handling of the molten material and for a safe processing.

**STORAGE:** store Mater-Bi® EF03A0 in a cool and dry warehouse, sealed in its original packaging, away from heat and light. Novamont recommends to convert Mater-Bi® EF03A0 within 6 (six) months from the delivery date.

**REGENERATION:** the addition of regenerated material to the virgin one causes a general reduction of mechanical properties and their conservation in time; nevertheless, if of good quality and introduced up to certain percentages,

#### DISCLAIMER

The information and data contained herein are believed to be accurate and are given in good faith. However, accuracy is not guaranteed for the product referred to herein and Novamont SpA disclaims all liability accordingly, whether in contract, tort or otherwise.

Issue/Rev.: 1.0 28-11-2016



**NOVAMONT Novamont SpA** • Via Fauser, 8 I-28100 Novara • Phone:+39.0321.699611 • Fax:+39.0321.699601 • www.novamont.com

regenerated material can determine a very low decrease of film properties. Please, get in touch with Novamont technical assistance for further information.

Scraps not reused in-line, addressed to the regeneration process, must be stored into barrier containers in order to preserve the original moisture content.

Mixing together scraps of different Mater-Bi® grades is not recommended.

Converters are invited to verify the properties of their products depending on storage and in-use conditions.

**CERTIFICATES**

Mater-Bi® EF03A0 has got following certificates:

Ok Compost® Cert. No. O 16-2141-A	 
Seedling Logo® Cert. No. 7W2053	

For Mater-Bi® EF03A0 the declaration of compliance to the Commission Regulation (EU) 10/2011 (PIM), on plastic materials and articles intended to come into contact with food, is available.

**DISCLAIMER**

The information and data contained herein are believed to be accurate and are given in good faith. However, accuracy is not guaranteed for the product referred to herein and Novamont SpA disclaims all liability accordingly, whether in contract, tort or otherwise.

*Issue/Rev.: 1.0 28-11-2016*

## Ingeo™ Biopolymer 2003D Technical Data Sheet

### For Fresh Food Packaging and Food Serviceware

Ingeo biopolymer 2003D, a NatureWorks LLC product, is a thermoplastic resin derived from annually renewable resources and is specifically designed for use in fresh food packaging and food serviceware applications. Ingeo biopolymer 2003D is a transparent general purpose extrusion grade that is used naturally or as part of a formulated blend. This is a high molecular weight biopolymer grade that processes easily on conventional extrusion equipment. Extruded roll stock is readily thermoformable. See table at right for properties.

Typical Material & Application Properties <sup>(1)</sup>		
Physical Properties	Ingeo 2003D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	6	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Strength @ Break, psi (MPa)	7,700 (53)	D882
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	8,700 (60)	D882
Tensile Modulus, kpsi (GPa)	500 (3.5)	D882
Tensile Elongation, %	6.0	D882
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Shrinkage is similar to PET <sup>(2)</sup>		
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

(2) Refer to Ingeo biopolymer Sheet Extrusion Processing Guide

#### Applications

Potential applications for Ingeo biopolymer 2003D include:

- Dairy containers
- Food serviceware
- Transparent food containers
- Hinged-ware
- Cold drink cups

#### Processing Information

Ingeo biopolymer 2003D is easily processed on conventional extrusion equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. More detailed recommendations and processing requirements are found in the Ingeo biopolymer sheet extrusion processing guide, the purging technical data sheet, and the drying and crystallizing processing guide, all of which can be found at [www.natureworkslc.com](http://www.natureworkslc.com).

#### Machine Configuration

Ingeo biopolymer 2003D will process on conventional extrusion machinery with the following equipment: General purpose screw with L/D ratios from 24:1 to 32:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended.

#### Process Details

##### Startup and Shutdown

Ingeo biopolymer 2003D is not compatible with a wide variety of commodity resins, and special purging sequences should be followed:

Processing Temperature Profile <sup>(1)</sup>		
Melt Temperature	410°F	210°C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temperature	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Adapter	390°F	200°C
Die	375°F	190°C
Screw Speed	20-100 rpm	

(1) These are starting points and may need to be optimized.

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low viscosity, general purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo biopolymers into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Once Ingeo biopolymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high viscosity polystyrene or polypropylene.

#### Drying

In-line drying may be required. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions for crystallized granules are 2 hours at 195°F (90°C) or to a dew point of -40°F (-40°C), airflow rate of greater than 0.5 cfm/lbs per hour

## **Ingeo Biopolymer 2003D Technical Data Sheet**

of resin throughput. The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly reseal any unused material. Pellets that have been exposed to the atmosphere for extended time periods will require additional drying time. Amorphous regrind must be crystallized prior to drying, to assure efficient and effective drying.

### **Food Packaging Status**

---

#### **U.S. Status**

On January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at

<http://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/packagingfcs/notifications/default.htm>

This grade of Ingeo biopolymer may therefore be used in food packaging materials and, as such, is a permitted component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal, Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 186 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced Ingeo biopolymer formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use.

#### **European Status**

This grade of Ingeo biopolymer complies with Plastics Regulation 10/2011 as amended. No SML's for the above referenced grade exist in Plastics Regulation 10/2011 as amended. NatureWorks LLC would like to draw your attention to the fact that the EU- Plastics Regulation 10/2011, which applies to all EU-Member States, includes a limit of 10 mg/dm<sup>2</sup> of the overall migration from finished plastic articles into food. In accordance with Plastics Regulation 10/2011 the migration should be measured on finished articles placed into contact with the foodstuff or appropriate food simulants for a period and at a temperature which are chosen by reference to the contact conditions in actual use, according to the rules laid down in Plastics Regulation 10/2011.

Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed specific and overall migration requirements.

This grade as supplied meets European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on

packaging and packaging waste heavy metal content as described in Article 11.

Should you need further clarification, contact NatureWorks LLC.

### **Bulk Storage Recommendations**

---

The resin silos recommended and used by NatureWorks LLC are designed to maintain dry air in the silo and to be isolated from the outside air. This design would be in contrast to an open, vented to atmosphere system that we understand to be a typical polystyrene resin silo. Key features that are added to a typical (example: polystyrene) resin silo to achieve this objective include a cyclone and rotary valve loading system and some pressure vessel relief valves. The dry air put to the system is sized to the resin flow rate out of the silo. Not too much dry air would be needed and there may be excess instrument air (-30°F dew point) available in the plant to meet the needs for dry air. Our estimate is 10 scfm for a 20,000 lb/hr rate resin usage. Typically, resin manufacturers specify aluminum or stainless steel silos for their own use and avoid epoxy-lined steel.

## Ingeo Biopolymer 2003D Technical Data Sheet

### Safety and Handling Considerations

---

Safety Data Sheets (SDS) for Ingeo biopolymers are available from NatureWorks. SDS's are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations. SDS's are updated regularly; therefore, please request and review the most current SDS's before handling or using any product.

*The following comments apply only to Ingeo biopolymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.*

### Hazards and Handling Precautions

---

Ingeo biopolymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Pellets or beads may present a slipping hazard.

No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling Ingeo biopolymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication.

Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator.

Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 175°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient for most conditions. Local exhaust ventilation is recommended for melt operations. Use safety glasses (or goggles) to prevent exposure to particles, which could cause mechanical injury to the eye. If vapor exposure causes eye discomfort, improve localized fume exhausting methods or use a full-face respirator.

The primary thermal decomposition product of PLA is acetaldehyde, a material also produced during the thermal degradation of PET. Thermal decomposition products also include carbon monoxide and hexanal, all of which exist as gases at normal room conditions. These species are highly flammable, easily ignited by spark or flame, and can also

auto ignite. For polyesters such as PLA, thermal decomposition producing flammable vapors containing acetaldehyde and carbon monoxide can occur in almost any process equipment maintaining PLA at high temperature over longer residence times than typically experienced in extruders, fiber spinning lines, injection molding machines, accumulators, pipe lines and adapters. As a rough guideline based upon some practical experience, significant decomposition of PLA will occur if polymer residues are held at temperatures above the melting point for prolonged periods, e.g., in excess of 24 hours at 175°C, although this will vary significantly with temperature.

### Combustibility

---

Ingeo biopolymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

### Disposal

---

DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER. For unused or uncontaminated material, the preferred option is to recycle into the process otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although additional evaluation is required. Disposal must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

### Environmental Concerns

---

Generally speaking, lost pellets, while undesirable, are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by wildlife, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the environment.

### Product Stewardship

---

NatureWorks has a fundamental duty to all those that use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, and then take

## **Ingeo Biopolymer 2003D Technical Data Sheet**

appropriate steps to protect the environment and the health of our employees and the public.

### **Customer Notice**

NatureWorks encourages its customers and potential users of its products to review their applications from the

standpoint of human health and environmental quality. To help ensure our products are not used in ways for which they were not intended or tested, our personnel will assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your sales representative can arrange the proper contacts. NatureWorks literature should be consulted prior to the use of the company's products.

### **NOTICE:**

No freedom from infringement of any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. No information in this publication can be considered a suggestion to infringe patents.

The technical information, recommendations and other statements contained in this document are based upon tests or experience that NatureWorks believes are reliable, but the accuracy or completeness of such information is not guaranteed. Many factors beyond NatureWorks control can affect the use and performance of a NatureWorks product in a particular application, including the conditions under which the product is used and the time and environmental conditions in which the product is expected to perform. Since these factors are uniquely within the user's knowledge or control, it is essential that the user evaluate the NatureWorks product to determine whether it is fit for a particular purpose and suitable for the user's method of application. In addition, because use conditions are outside of NatureWorks control and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is solely responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace, use and disposal practices are in compliance with applicable laws and regulations. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document.

NATUREWORKS MAKES NO WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE INFORMATION CONTAINED HEREIN OR ITS PRODUCTS, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO ANY WARRANTY AS TO ACCURACY OR COMPLETENESS OF INFORMATION, OR ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE.

**NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS:** Unless specifically agreed to in writing by NatureWorks, NatureWorks LLC will not knowingly sell or sample any product into any of the following commercial or developmental applications (i) components of or packaging for tobacco products, (ii) components of products intended for human or animal consumption, (iii) any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues, (iv) as a critical component in any medical device that supports or sustains human life, (v) in any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women, (vi) in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction, (vii) in microbeads, including those used in personal care/cosmetic applications, or (viii) to manufacture bottles or bottle pre-forms in North America.

For additional information please contact NatureWorks via our [website](#) on the tab called [FAQ's](#) or by clicking [here](#).

 NatureWorks  
15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345

## Bibliografía

- [1] Stoica, M., Marian Antohi, V., Laura Zlati, M., & Stoica, D. (2020). The financial impact of replacing plastic packaging by biodegradable biopolymers - A smart solution for the food industry. *Journal of Cleaner Production*, 277, 124013. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124013>
- [2] Asgher, M., Qamar, S. A., Bilal, M., & Iqbal, H. M. N. (2020). Bio-based active food packaging materials: Sustainable alternative to conventional petrochemical-based packaging materials. *Food Research International*, 137, 109625. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109625>
- [3] De Geyter, N., & Morent, R. (2014). Cold plasma surface modification of biodegradable polymer biomaterials. In *Biomaterials for Bone Regeneration: Novel Techniques and Applications*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9780857098104.2.202>
- [4] Santos, A. M. P., & Melo, E. de A. (2020). Application of edible biopolymer coatings to extend the storage life of fresh fruits and vegetables. In *Biopolymer Membranes and Films*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818134-8.00020-1>
- [5] Anukiruthika, T., Sethupathy, P., Wilson, A., Kashampur, K., Moses, J. A., & Anandharamakrishnan, C. (2020). Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 19(3), 1156–1186. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12556>
- [6] Popovic', S. Z., Lazic', V. L., Hromiš, N. M., Šuput, D. Z., & Bulut, S. N. (2018). for Food Shelf-Life Prolongation. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811449-0/00008-6>
- [7] Fabbri, P., & Messori, M. (2017). Surface Modification of Polymers: Chemical, Physical, and Biological Routes. In *Modification of Polymer Properties*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44353-1.00005-1>
- [8] González, O., & Trujillo, M. (2020). Efecto del acabado superficial en la adhesión del poli (ácido láctico) sobre papel. XXVI Congreso Internacional Anual de La SOMIM. <http://somim.org.mx/memorias/memorias2020/indice.html>
- [9] Mozetič, M. (2019). Surface Modification to Improve Properties of Materials. *Materials*, 12(3), 441. <https://doi.org/10.3390/ma12030441>
- [10] Sundriyal, P., Pandey, M., & Bhattacharya, S. (2020). Plasma-assisted surface alteration of industrial polymers for improved adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 101(April), 102626. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102626>
- [11] Vandencastele, N., & Reniers, F. (2010). Plasma-modified polymer surfaces: Characterization using XPS.

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 178–179(C), 394–408.

<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.12.003>

[12] Vargas, J. A. (2015). Análisis e implementación del proceso de fabricación para una película biodegradable empleada en empaques multicapa. Universidad Nacional Autónoma de México.

[13] George, S. (2020). Plastics we cannot live without. In *Plastic Waste and Recycling*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817880-5.00017-7>

[14] Geyer, R. (2020). Production, use, and fate of synthetic polymers. In *Plastic Waste and Recycling*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817880-5.00002-5>

[15] Murakami, S., Oguchi, M., Tasaki, T., Daigo, I., & Hashimoto, S. (2010). Lifespan of commodities, part I: The creation of a database and its review. *Journal of Industrial Ecology*, 14(4), 598–612. <https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2010.00250.x>

[16] Kennedy, C. A., Stewart, I., Facchini, A., Cersosimo, I., Mele, R., Chen, B., Uda, M., Kansal, A., Chiu, A., Kim, K. G., Dubeux, C., La Rovere, E. L., Cunha, B., Pincetl, S., Keirstead, J., Barles, S., Pusaka, S., Gunawan, J., Adegbile, M., ... Sahin, A. D. (2015). Energy and material flows of megacities. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(19), 5985–5990. <https://doi.org/10.1073/pnas.1504315>

112

[17] Shruti, V. C., Pérez-Guevara, F., Roy, P. D., Elizalde-Martínez, I., & Kuttralam-Muniasamy, G. (2020). Identification and characterization of single use oxo/biodegradable plastics from Mexico City, Mexico: Is the advertised labeling useful? *Science of the Total Environment*, 739, 140358. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140358>

[18] Gabbott, S., Key, S., Russell, C., Yonan, Y., & Zalasiewicz, J. (2020). The geography and geology of plastics. In *Plastic Waste and Recycling*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817880-5.00003-7>

[19] Borges-Ramírez, M. M., Mendoza-Franco, E. F., Escalona-Segura, G., & Osten, J. R. von. (2020). Plastic density as a key factor in the presence of microplastic in the gastrointestinal tract of commercial fishes from Campeche Bay, Mexico. *Environmental Pollution*, 267. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115659>

[20] Steensgaard, I., Syberg, K., Rist, S., Hartmann, N., Boldrin, A., & Hansen, S. F. (2017). From macro- to microplastics - Analysis of EU regulation along the life cycle of plastic bags. *Environmental Pollution*, 224, 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.02.007>

[21] Ayeleru, O. O., Dlova, S., Akinribide, O. J., Ntuli, F., Kupolati, W. K., Marina, P. F., Blencowe, A., & Olubambi, P. A. (2020). Challenges of plastic waste generation and management in sub-

- Saharan Africa: A review. *Waste Management*, 110, 24–42. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.017>
- [22] Dilkes-Hoffman, L. S., Pratt, S., Lant, P. A., & Laycock, B. (2018). The role of biodegradable plastic in solving plastic solid waste accumulation. In *Plastics to Energy: Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813140-4.00019-4>
- [23] Ashter, S. A. (2016). Commercial Applications of Bioplastics. *Introduction to Bioplastics Engineering*, 227–249. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-39396-6.00009-9>
- [24] Luyt, A. S., & Malik, S. S. (2018). Can biodegradable plastics solve plastic solid waste accumulation? In *Plastics to Energy: Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813140-4.00016-9>
- [25] Zimmermann, L., Dombrowski, A., Völker, C., & Wagner, M. (2020). Are bioplastics and plant-based materials safer than conventional plastics? *In vitro toxicity and chemical composition*. *Environmental International*, 145(August), 106066. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106066>
- [26] Razza, F., Cerutti, A. K., Farachi, F., Tosin, M., & Innocenti, F. D. (2017). Soil Degradable Bioplastics for a Sustainable Modern Agriculture. *February*, 169–185. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-54130-2>
- [27] Niaounakis, M. (2015). Definitions of Terms and Types of Biopolymers. In *Biopolymers: Applications and Trends*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-35399-1.00001-6>
- [28] Curran, M. A. (2010). Biobased Materials. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. <https://doi.org/10.1002/0471238961.biobcurr.a01>
- [29] Pascault, J. P., Höfer, R., & Fuertes, P. (2012). Mono-, Di-, and Oligosaccharides as Precursors for Polymer Synthesis. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 10 Volume Set (Vol. 10). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00254-5>
- [30] Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis, n.d.
- [31] Rudnik, E. (2008). Compostable polymer materials — definitions, structures and methods of preparation. *Compostable Polymer Materials*, 10–36. <https://doi.org/10.1016/b978-008045371-2.50004-4>
- [32] Avérous, L. (2008). Polylactic acid: Synthesis, properties and applications. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 433–450. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00021-1>
- [33] Stefaniak, K., & Masek, A. (2021). Green copolymers based on poly(Lactic acid)—short review. *Materials*, 14(18). <https://doi.org/10.3390/ma14185254>
- [34] Villa Zabala, C. C. (2020). An

Overview on Starch Structure and Chemical Nature. 3–9. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-42542-5\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-42542-5_2)

[35] Carvalho, A. J. F. (2008). Starch: Major sources, properties and applications as thermoplastic materials. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 321–342. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00015-6>

[36] Pérez, S., Baldwin, P. M., & Gallant, D. J. (2009). Structural Features of Starch Granules I. In *Starch* (Third Edit). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-746275-2.00005-7>

[37] Mendes, J. F., Paschoalin, R. T., Carmona, V. B., Sena Neto, A. R., Marques, A. C. P., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C., Medeiros, E. S., & Oliveira, J. E. (2016). Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydrate Polymers*, 137(June 2018), 452–458. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.093>

[38] Lara, B. R. B., Araújo, A. C. M. A., Dias, M. V., Guimarães, M., Santos, T. A., Ferreira, L. F., & Borges, S. V. (2019). Morphological, mechanical and physical properties of new whey protein isolate/polyvinyl alcohol blends for food flexible packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 19(June 2018), 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.11.010>

[39] Luo, X., Li, J., & Lin, X. (2012). Effect of gelatinization and additives on morphology and thermal behavior of

corn starch/PVA blend films. *Carbohydrate Polymers*, 90(4), 1595–1600.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.07.036>

[40] Yan, Q., Hou, H., Guo, P., & Dong, H. (2012). Effects of extrusion and glycerol content on properties of oxidized and acetylated corn starch-based films. *Carbohydrate Polymers*, 87(1), 707–712. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.048>

[41] Zhang, G., Wu, D., Xie, W., Wang, Z., & Xu, C. (2018). Green poly( $\beta$ -hydroxybutyrate)/starch nanocrystal composites: Tuning the nucleation and spherulite morphology through surface acetylation of starch nanocrystal. 77–88. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.079>

[42] Zhang, Y., Rempel, C., & Liu, Q. (2014). Thermoplastic Starch Processing and Characteristics-A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 54(10), 1353–1370. <https://doi.org/10.1080/10408398.2014.1636156>

[43] Oficial, D., Comisi, D. E. L. A., Europeo, P., Europea, A., Alimentaria, S., Directiva, L., Directiva, E., & Reglamento, E. (2011). 15.1.2011.

[44] DeLassus, P. (2002). Barrier Polymers. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0201181804051201.a01.pub2>

[45] Wang, L. (2019). Effect of Regrind Content on PP-EVOH Sheets Properties and Effect of Orientation on Permeability

- of EVOH Multilayer Films Effect of Regrind Content on PP-EVOH Sheets Properties and Effect of Orientation on Permeability of EVOH Multilayer Films.
- [46] Robertson, L. G. (2011). Food Packaging and Shelf Life. In L. G. Robertson (Ed.), CRC PressTaylor & Francis Group (1st Editio). CRC PressTaylor & Francis Group.
- [47] Siracusa, V. (2012). Food packaging permeability behaviour: A report. *International Journal of Polymer Science*, 2012(i). <https://doi.org/10.1155/2012/302029>
- [48] Zeman, S., & Kubík, L. (2012). Evaluation of Oxygen Permeability of Polyethylene Films. *Technical Sciences / University of Warmia and Mazury in Olsztyn*, nr 15(2)(15), 331–345.
- [49] Wypych, G. (2018). Polymer Modification To Improve Adhesion. *Handbook of Adhesion Promoters*, 6, 93–99. <https://doi.org/10.1016/b978-1-927885-29-1.50008-0>
- [50] Chalmers, J. M. (2000). Infrared Spectroscopy in Analysis of Polymers and Rubbers. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2015>
- [51] Siesler, H. . W., & Holland-moritz, K. (1976). Applied Spectroscopy Reviews Infrared Spectroscopy of Polymers. *Applied Spectroscopy Reviews*, 11(1), 1–55.
- [52] Morris, B. A. (2017a). Introduction. In *The Science and Technology of Flexible Packaging* (pp. 3–21). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-24273-8.00001-0>
- [53] Butler, T. I., & Morris, B. A. (2016). PE-Based Multilayer Film Structures. In *Multilayer Flexible Packaging: Second Edition*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37100-1.00017-X>
- [54] Morris, B. A. (2017b). Introduction, history of packaging. In *The Science and Technology of Flexible Packaging* (pp. 3–21). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-24273-8.00001-0>
- [55] Langhe, D., & Ponting, M. (2016). Introduction to Multilayered Films. In *Manufacturing and Novel Applications of Multilayer Polymer Films* (pp. 1–15). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-37125-4.00001-0>
- [56] Dixon, J. (2011). Packaging Materials: 9. MULTILAYER PACKAGING FOR FOOD AND BEVERAGES. In ILSI Europe. <https://doi.org/D/2011/10.996/23> ISBN
- [57] Mount, E. M. (2016). Coextrusion Equipment for Multilayer Flat Films and Sheets. In *Multilayer Flexible Packaging: Second Edition*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37100-1.00007-7>
- [58] Bhushan, B. (2001). Surface Roughness Analysis and Measurement Techniques Bharat. *Modern Tribology Handbook*, 1, 49–120. <https://doi.org/10.1201/9780849377877>
- [59] Dorn, L. (1994). Adhesive Bonding

- Terms and Definitions. TALAT Lecture 4701, 1–20. <http://core.materials.ac.uk/repository/aa/talat/4701.pdf>
- [60] Lee, L.-H. (Ed.). (1991). *Fundamentals of Adhesion*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2073-7>
- [61] da Silva, L. F. M., Öchsner, A., & Adams, R. D. (2018). *Handbook of Adhesion Technology: Second Edition*. In *Handbook of Adhesion Technology: Second Edition (Vols. 1–2)*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-55411-2>
- [62] Roussak, O. V., & Gesser, H. D. (2013). *Applied Chemistry*. *Applied Chemistry*, 219–232. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4262-2>
- [63] Fried, J. R. (2014). *Polymer Science and Technology (3rd edition)*. Pearson. <https://www.pearson.com/us/higher-education/program/Fried-Polymer-Science-and-Technology-3rd-Edition/PGM312153.html>
- [64] Paul, C. W., Sharak, M. L., & Blumenthal, M. (1999). *Green Adhesives*. In *Adhesives Age (Vol. 42, Issue 7)*. <https://doi.org/10.1002/9781119655053>
- [65] Mittal, K. L., & Pizzi, A. (2002). *Adhesion Promotion Techniques Technological Applications (K. L. Mittal & A. Pizzi (Eds.); 1st ed.)*. Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/9781482289879>
- [66] Mittal, K. L. (2015). *Progress in Adhesion and Adhesives*. In *Progress in Adhesion and Adhesives*. Wiley Blackwell. <https://doi.org/10.1002/9781119162346>
- [67] Hegemann, D., Brunner, H., & Oehr, C. (2003). Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 208(1–4), 281–286. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)00644-X](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00644-X)
- [68] Izdebska-Podsiadły, J., & Dörsam, E. (2017). Effects of argon low temperature plasma on PLA film surface and aging behaviors. *Vacuum*, 145, 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.09.001>
- [69] Shaw, D., West, A., Bredin, J., & Wagenaars, E. (2016). Mechanisms behind surface modification of polypropylene film using an atmospheric-pressure plasma jet. *Plasma Sources Science and Technology*, 25(6). <https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/6/065018>
- [70] Gupta, B., Saxena, S., Grover, N., & Ray, A. R. (2010). Plasma-treated yarns for biomedical applications. *Technical Textile Yarns*, 452–494. <https://doi.org/10.1533/9781845699475.2.452>
- [71] Wolf, R. A. (2010). Plastic surface modification: Surface treatment and adhesion. In *Plastic Surface Modification:*

Surface Treatment and Adhesion.  
<https://doi.org/10.3139/9783446430648>

[72] Izdebska, J. (2015). Corona Treatment. In *Printing on Polymers: Fundamentals and Applications* (Issue 2014). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37468-2.00008-7>

[73] Abourayana, H., Dobbyn, P., & Dowling, D. (2018). Enhancing the mechanical performance of additive manufactured polymer components using atmospheric plasma pre-treatments. *Plasma Processes and Polymers*, 15(3), 1700141. <https://doi.org/10.1002/ppap.201700141>

[74] Pankaj, S. K., Bueno-Ferrer, C., Misra, N. N., Milosavljević, V., O'Donnell, C. P., Bourke, P., Keener, K. M., & Cullen, P. J. (2014). Applications of cold plasma technology in food packaging. *Trends in Food Science and Technology*, 35(1), 5–17. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2013.10.009>

[75] Rocca-Smith, J. R., Karbowski, T., Marcuzzo, E., Sensidoni, A., Piasente, F., Champion, D., Heinz, O., Vitry, P., Bourillot, E., Lesniewska, E., & Debeaufort, F. (2016a). Impact of corona treatment on PLA film properties. *Polymer Degradation and Stability*, 132(2016), 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.020>

[76] ASTM Committee D14. (2010). ASTM D3167: Standard Test Method for

Peel Resistance of Adhesives ( T-Peel Test ). *Annual Book of ASTM Standards*, 10(Reapproved 2017), 14–16.

[77] Heidemann, H. M., Dotto, M. E. R., Laurindo, J. B., Carciofi, B. A. M., & Costa, C. (2019). Cold plasma treatment to improve the adhesion of cassava starch films onto PCL and PLA surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 580(August). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123739>

[78] Liston, E. M., Martinu, L., & Wertheimer, M. R. (1993). Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: A critical review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 7(10), 1091–1127.

<https://doi.org/10.1163/156856193X00600>

[79] Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., & Rosa, M. D. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science and Technology*, 19(12), 634–643. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.07.003>

[80] Pankaj, S. K., Bueno-Ferrer, C., Misra, N. N., O'Neill, L., Jiménez, A., Bourke, P., & Cullen, P. J. (2014). Characterization of polylactic acid films for food packaging as affected by dielectric barrier discharge atmospheric plasma. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 21, 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2013.10.007>

[81] Standard Guide for Determination of Thickness of Plastic Film Test

- Specimens. (n.d.). Retrieved September 23, 2022, from <https://www.astm.org/d6988-21.html>
- [82] Kong, Y., & Hay, J. N. (2002). The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. *Polymer*, 43(14), 3873–3878. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00235-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00235-5)
- [83] Jia, S., Yu, D., Zhu, Y., Wang, Z., Chen, L., & Fu, L. (2017). Morphology, crystallization and thermal behaviors of PLA-based composites: Wonderful effects of hybrid GO/PEG via dynamic impregnating. *Polymers*, 9(10). <https://doi.org/10.3390/polym9100528>
- [84] American Society for Testing and Materials. ASTM. (2010). Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, method D882-10. *Annual Book of ASTM Standards*, 87(Reapproved), 3–5. <https://doi.org/10.1520/D0882-10.2>
- [85] Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test). (n.d.). Retrieved September 23, 2022, from <https://www.astm.org/d1876-08r15e01.html>
- [86] Standard Test Method for Corona-Treated Polymer Films Using Water Contact Angle Measurements. (n.d.). Retrieved September 23, 2022, from <https://www.astm.org/d5946-17.html>
- [87] WiTec. (n.d.). Chapter 6. Data Analysis (pp. 92–95)
- [88] Chieng, B. W., Ibrahim, N. A., Yunus, W. M. Z. W., & Hussein, M. Z. (2014). Poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) polymer nanocomposites: Effects of graphene nanoplatelets. *Polymers*, 6(1), 93–104. <https://doi.org/10.3390/polym6010093>
- [89] Li, S., Zhao, S., Hou, Y., Chen, G., Chen, Y., & Zhang, Z. (2020). Polylactic Acid (PLA) Modified by Polyethylene Glycol (PEG) for the Immobilization of Lipase. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 190(3), 982–996. <https://doi.org/10.1007/s12010-019-03134-7>
- [90] Mofokeng, J. P., Luyt, A. S., Tábi, T., & Kovács, J. (2012). Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 25(8), 927–948. <https://doi.org/10.1177/0892705711423291>
- [91] Abdul Ghani, S. W., Abu Bakar, A., & Samsudin, S. A. (2013). Mechanical properties of chitosan modified montmorillonite filled tapioca starch nanocomposite films. *Advanced Materials Research*, 686(February 2015), 145–154. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.686.145>
- [92] Mendes, J. F., Paschoalin, R. T., Carmona, V. B., Sena Neto, A. R., Marques, A. C. P., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C., Medeiros, E. S., & Oliveira, J. E. (2016). Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydrate Polymers*, 137(June 2018), 452–458. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.>

10.093

[93] Ruggero, F., Carretti, E., Gori, R., Lotti, T., & Lubello, C. (2020). Monitoring of degradation of starch-based biopolymer film under different composting conditions, using TGA, FTIR and SEM analysis. *Chemosphere*, 246, 125770.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125770>

[94] Sickler, B., & Tempo Labs Materials Research Laboratory UCSB. (n.d.). Interpreting DSC Data. 11.

[95] Hammer, a. (2011). *Thermosets, Thermal analysis of polymers. Part 3: DSC of.* 1–24

[96] Han, F., Gao, C., Liu, M., Huang, F., & Zhang, B. (2013). Synthesis, optimization and characterization of acetylated corn starch with the high degree of substitution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 59, 372–376. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2013.04.080>

[97] Zhang, B., Cui, D., Liu, M., Gong, H., Huang, Y., & Han, F. (2012). Corn porous starch: Preparation, characterization and adsorption property. *International Journal of Biological Macromolecules*, 50(1), 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.11.002>

[98] Li, M., Jia, Y., Shen, X., Shen, T., Tan, Z., Zhuang, W., Zhao, G., Zhu, C., & Ying, H. (2021). Investigation into lignin modified PBAT/thermoplastic starch composites: Thermal, mechanical, rheological and water absorption properties. *Industrial Crops and Products*, 171(30), 113916.

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113916>

[99] Ghanbari, A., Tabarsa, T., Ashori, A., Shakeri, A., & Mashkour, M. (2018). Preparation and characterization of thermoplastic starch and cellulose nanofibers as green nanocomposites: Extrusion processing. *International Journal of Biological Macromolecules*, 112, 442–447.

<https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2018.02.007>

[100] Liu, X., Wang, Y., Yu, L., Tong, Z., Chen, L., Liu, H., & Li, X. (2013). Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions. *Starch - Stärke*, 65(1–2), 48–60. <https://doi.org/10.1002/STAR.201200198>

[101] Fu, Y., Wu, G., Bian, X., Zeng, J., & Weng, Y. (2020). Biodegradation Behavior of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT), Poly(Lactic Acid) (PLA), and Their Blend in Freshwater with Sediment. *Molecules*, 25(17). <https://doi.org/10.3390/molecules25173946>

[102] Farah, S., Anderson, D. G., & Langer, R. (2016). Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 367–392. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>

[103] Paspali, A., Bao, Y., Gawne, D. T., Piestert, F., & Reinelt, S. (2018). The influence of nanostructure on the mechanical properties of 3D printed

- polylactide/nanoclay composites. *Composites Part B: Engineering*, 152(March), 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.07.005>
- [104] Palai, B., Biswal, M., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2019). In situ reactive compatibilization of polylactic acid (PLA) and thermoplastic starch (TPS) blends; synthesis and evaluation of extrusion blown films thereof. *Industrial Crops and Products*, 141, 111748. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2019.111748>
- [105] Mościcki, L., Mitrus, M., Wójtowicz, A., Oniszczyk, T., Rejak, A., & Janssen, L. (2012). Application of extrusion-cooking for processing of thermoplastic starch (TPS). *Food Research International*, 47(2), 291–299. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2011.07.017>
- [106] Aldas, M., Ferri, J. M., Lopez-Martinez, J., Samper, M. D., & Arrieta, M. P. (2020). Effect of pine resin derivatives on the structural, thermal, and mechanical properties of Mater-Bi type bioplastic. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(4), 48236. <https://doi.org/10.1002/APP.48236>
- [107] Puglia, D., Tomassucci, A., & Kenny, J. M. (2003). Processing, properties and stability of biodegradable composites based on mater-bi© and cellulose fibres. *Polymers for Advanced Technologies*, 14(11–12), 749–756. <https://doi.org/10.1002/PAT.390>
- [108] Markovičová, L., Zatkalíková, V., Kojnoková, T., Gaňa, D., & Liptáková, T. (2020). The physical – mechanical properties of low-density polyethylene films. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 726(1), 012008. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/726/1/012008>
- [109] Overview of materials for Low Density Polyethylene (LDPE), Film Grade. (n.d.). Retrieved May 30, 2022, from [https://www.matweb.com/search/data\\_sheet\\_print.aspx?matguid=9ff98d958a714b2a8a00990a929d6f14](https://www.matweb.com/search/data_sheet_print.aspx?matguid=9ff98d958a714b2a8a00990a929d6f14)
- [110] Hebbar, R. S., Isloor, A. M., & Ismail, A. F. (2017). Contact Angle Measurements. In *Membrane Characterization*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00012-7>
- [111] Slepíčka, P., Malá, Z., Rimpelová, S., Slepíčková Kasálková, N., & Švorčík, V. (2015). Plasma treatment of the surface of poly(hydroxybutyrate) foil and non-woven fabric and assessment of the biological properties. *Reactive and Functional Polymers*, 95, 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.08.010>
- [112] Slepíčková Kasálková, N., Slepíčka, P., Sajdl, P., & Švorčík, V. (2014). Surface changes of biopolymers PHB and PLLA induced by Ar<sup>+</sup> plasma treatment and wet etching. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 332, 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.02.031>