

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
ESCUELA POLITÈCNICA SUPERIOR DE ALCOY



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

CAMPUS D'ALCOI

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**Máster Universitario en Ingeniería, Procesado y
Caracterización de Materiales**

**“Encapsulación de aceites esenciales para obtención de films de
PLA funcionales para el sector envase y embalaje”**

Autor:

D. Raúl Cerdá Gandía

Dirigido por:

Dr. David García Sanoguera

Junio 2020

RESUMEN

“Encapsulación de aceites esenciales para obtención de films de PLA funcionales para el sector envase y embalaje”

Los materiales poliméricos utilizados en el sector del envase y embalaje producen gran cantidad de residuos. Una parte de los residuos se llegan a reciclar. Sin embargo, en la mayoría de los casos, el coste del reciclaje es muy elevado debido a la necesidad de separar los distintos polímeros y de limpiarlos antes de proceder a su reciclado. Por esta razón, una parte muy importante de los residuos plásticos del sector del envase y embalaje acaba enterrada en vertedero. Por esta razón, en los últimos años se están desarrollando polímeros biodegradables que después de su vida útil no dejan una huella medioambiental en el entorno.

La investigación pretende abordar la preparación de formulaciones del poliácido láctico (PLA) y de aditivos funcionales de origen natural para la elaboración de films activos, incluyendo films activos multicapa, enfocados al sector del envase y embalaje. Por un lado, se pretenden incorporar a la matriz polimérica principios activos, y por otro lado, encapsular principios activos naturales en estructuras porosas para obtener una liberación controlada. Por ello, se estudiarán algunas nanoestructuras porosas inorgánicas como, halloysitas y diatomitas como potenciales sistemas de atrapamiento de principios activos y su posterior incorporación a la matriz polimérica, y como principio activo se analizará *Salvia rosmarinus*. A través del proceso de extrusión *cast-film* obtendrá la película polimérica funcionalizada con el objetivo que su transferencia a la industria resulte viable.

SUMMARY

“Encapsulation of essential oils to obtain functional PLA films for the packaging sector”

The polymeric materials used in the packaging sector produce a large amount of waste. A part of the waste is recycled. However, in most cases, the cost of recycling is very high due to the need to separate the different polymers and to clean them before recycling. For this reason, a very important part of the plastic waste from the packaging sector ends up buried in a landfill. For this reason, in recent years biodegradable polymers are being developed that after their useful life do not leave an environmental footprint on the environment.

The research aims to address the preparation of formulations of lactic polyacid (PLA) and functional additives of natural origin to produce active films, including multilayer active films, focused on the packaging sector. On the one hand, they are intended to incorporate active ingredients into the polymer matrix and, on the other hand, encapsulate natural active ingredients in porous structures to obtain a controlled release. For this reason, some inorganic porous nanostructures such as halloysites and diatomites will be studied as potential entrapment systems for active ingredients and their subsequent incorporation into the polymer matrix, and *Salvia rosmarinus* will be analyzed as the active ingredient. Through the cast-film extrusion process, you will obtain the functionalized polymeric film so that its transfer to the industry is viable.

RESUM

“Encapsulació d'olis essencials per a obtenció de films de PLA funcionals per al sector envàs i embalatge”

Els materials polimèrics utilitzats en el sector de l'envàs i embalatge produeixen gran quantitat de residus. Una part dels residus s'arriben a reciclar. No obstant això, en la majoria dels casos, el cost del reciclatge és molt elevat a causa de la necessitat de separar els diferents polímers i de netejar-abans de procedir al seu reciclatge. Per aquesta raó, una part molt important dels residus plàstics del sector de l'envàs i embalatge acaba enterrada en abocador. Per aquesta raó, en els darrers anys s'estan desenvolupant polímers biodegradables que després de la seua vida útil no deixen una empremta mediambiental en l'entorn.

La investigació pretén abordar la preparació de formulacions de l'àcid polilàctic (PLA) i d'aditius funcionals d'origen natural per a l'elaboració de films actius, incloent films actius multicapa, enfocats al sector de l'envàs i embalatge. Per una banda, es pretenen incorporar a la matriu polimèrica principis actius, i d'altra banda, encapsular principis actius naturals en estructures poroses per obtindre un alliberament controlat. Per això, s'estudiaran algunes nanoestructures poroses inorgàniques com, halloysitas i diatomita com a potencials sistemes d'atrapament de principis actius i la seva posterior incorporació a la matriu polimèrica, i com a principi actiu s'analitzarà *Salvia rosmarinus*. Mitjançant el procés d'extrusió cast-film obtindrà la pel·lícula polimèrica funcionalitzada amb l'objectiu de seua transferència a la indústria resulti viable.

Tabla de Contenidos

RESUMEN	3
SUMMARY	5
RESUM.....	7
ABREVIATURAS.....	13
LISTADO DE FIGURAS	15
LISTADO DE TABLAS.....	19
I. INTRODUCCIÓN	21
I.1. MATERIALES POLIMÉRICOS.....	23
I.1.1. Polímeros biodegradables.....	26
I.2. IMPACTO MEDIOAMBIENTAL	28
I.3. TECNOLOGÍA DEL ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA).....	31
I.3.1 Síntesis	31
I.3.2 Propiedades	33
I.3.3. Aplicaciones.....	35
I.4. PRINCIPIOS ACTIVOS.....	38
I.4.1 Aceites esenciales	38
I.5. NANOARCILLAS	42
I.5.1 Halloysita	42
I.5.2 Diatomita.....	43
II. OBJETIVOS.....	45
II.1. OBJETIVO GENERAL.....	47
II.2. OBJETIVOS PARTICULARES.	47

III. EXPERIMENTAL	49
III.1. MATERIALES.....	51
III.2. PREPARACIÓN DE MEZCLAS.....	51
III.2.1. Preparación de las cargas.....	51
III.2.2. Mezcla de HNTs y DE funcionalizados con el PLA	56
III.2.3. Mezcla directa del aceite esencial con el PLA	57
III.2.4. Extrusión del material.....	59
III.2.5. Extrusión <i>Cast-film</i>	61
III.3. CARACTERIZACIÓN.....	63
III.3.1. Caracterización Mecánica.....	63
III.3.2. Caracterización Térmica	65
III.3.3. Determinación de la capacidad antioxidante	67
III.3.4. Determinación grado desintegración	68
IV. RESULTADOS.....	71
IV.1. PROPIEDADES MECÁNICAS	73
IV.2. PROPIEDADES TÉRMICAS	77
IV.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	77
IV.2.2. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	80
IV.3. CAPACIDAD ANTIOXIDANTE	83
IV.4. DETERMINACIÓN GRADO DESINTEGRACIÓN	84
V. CONCLUSIONES	87
V.1. Conclusiones	89
VI. APÉNDICES	91
VI.1. REFERENCIAS	93

ABREVIATURAS

E	Módulo elástico
σ_b	Resistencia elástica
Rm	Resistencia máxima
PLA	Ácido poliláctico
PE	Polietileno
PVC	Policloruro de vinilo
PLLA	Poli(L-ácido láctico)
PDLLA	Poli(D-ácido láctico)
GRAS	Generalmente reconocida como segura
FDA	Administración de Alimentos y Medicamentos
HNT	Halloysita
DE	Diatomita
Tm	Temperatura de fusión
Tg	Temperatura de transición vítrea
Tcc	Temperatura de cristalización
TGA	Termogravimetría
DSC	Calorimetría de barrido diferencia
D	Grado de desintegración
R	<i>Rosmarinus Offininalis</i>
DPPH	2,2-difenil-1-picrilhidracilo hidratado

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Representación del proceso de polimerización lineal en 3D y 2D del polietileno (PE) y polipropileno (PP)	24
Figura 2. Representación del proceso de polimerización de polímeros reticulares en 3D y 2D del Fenol-Formaldehido (PF).	24
Figura 3. Representación del proceso de vulcanizado o entrecruzamiento en elastómeros en 3D y 2D.	25
Figura 4. Representación de la estructura química de cada tipo de polímero.	25
Figura 5. Gráfico clasificación de polímeros según su origen y biodegradabilidad.	27
Figura 6. Distribución global de la fabricación de plástico en 2019 (359 millones de toneladas) [8].	29
Figura 7. Representación de la etapa final del plástico post-consumo que se consigue tratar en Europa en 2018. [8]	30
Figura 8. Representación esquemática de la síntesis del ácido láctico. [13]	32
Figura 9. Representación esquemática del monómero de ácido poliláctico	32
Figura 10. Fotografía de diversos tornillos fabricados en PLA para andamiaje óseo. ..	36
Figura 11. Envase de alimentación realizado con PLA	36
Figura 12. Telas fabricadas con PLA en la agricultura.	37
Figura 13. Estructura superficial de la Halloysita	42
Figura 14. Estructura superficial de las tierras de diatomáceas	44
Figura 15. Representación de los materiales a emplear en la primera etapa.	52
Figura 16. Fotografía del proceso de secado del HNTs y DE en un horno convencional	52
Figura 17. a) Fotografía del proceso de agitación mediante ultrasonidos y b) Muestra el vaso precipitado que contiene la mezcla	53
Figura 18. Equipo empleado para realizar el vacío en las muestras.	54

Figura 19. a) Fotografía del proceso de agitación mediante ultrasonidos y b) Muestra de la probeta analítica que contiene la mezcla	55
Figura 20. Resultado de las muestras después de ser agitadas por ultrasonidos y mantenidas en reposo.....	55
Figura 21. a) agitación mecánica mediante CUISICOOK. b) Muestras obtenidas y mezcladas físicamente	57
Figura 22. a) Máquina extrusora de doble husillo suministrada por Dupra SL b) Muestras obtenidas mediante el proceso de extrusión y homogenizadas.....	59
Figura 23. Molino de Silmisa empleado para realizar el granceado o <i>pelletizacion</i>	60
Figura 24. a) Rango de temperaturas utilizadas para extruir el material y poder bobinarlo. b) Maquina extrusora <i>cast-film</i> fabricada por Eutotech S.A.S	61
Figura 25. Resultado de la extrusión <i>cast-film</i> de cada composición	62
Figura 26. a) Máquina universal de ensayos Ibertest Elib. b) Mordazas empleadas para sujetar las probetas.....	63
Figura 27. Representación esquemática de la probeta utilizada para films según la norma UNE-EN ISO 527-3.....	64
Figura 28. Equipo calorimetría diferencial de barrido (DSC) empleado en la obtención de las transiciones térmicas.....	66
Figura 29. Balanza termogravimétrica Linseis	67
Figura 31. Reactor empelado para realizar la biodegradación del material utilizado ..	69
Figura 32. Muestreo de la preparación del proceso de biodegradación del material....	70
Figura 33. Gráfico de barras correspondiente a la variación de las propiedades mecánicas (Resistencia máxima, módulo de Young y alargamiento). a) PLA con sus respectivas mezclas de D y R. b) PLA con sus respectivas mezclas de R. c) PLA con sus respectivas mezclas de H y R.....	76
Figura 34. Curvas calorimétricas obtenidas mediante un calentamiento desde 25°C hasta 250°C. a) PLA con sus respectivas mezclas de D y R. b) PLA con sus respectivas mezclas de R. c) PLA con sus respectivas mezclas de H y R.	78
Figura 35. Curvas TGA del PLA pura y sus respectivas mezclas	80

Figura 36. Curvas DTG del PLA puro y sus respectivas mezclas	81
Figura 37. Gráfico representativo del grado de desintegración del PLA puro y sus respectivas mezclas.....	85

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Comparativa de las propiedades de los materiales más utilizados en el sector del envase con el PLA [14]	33
Tabla 2. Propiedades mecánicas del PLLA a diferentes pesos moleculares. [15]	34
Tabla 3. Propiedades mecánicas del PDLLA a diferentes pesos moleculares. [15].....	34
Tabla 4. Información técnica, organoléptica y físico-química del <i>Rosmarinus Officinalis</i> suministrado por Esencias Martinez Lozano.	40
Tabla 5. Composición química de principios activos del <i>Rosmarinus Officinalis</i> suministrado por Esencias Martinez Lozano.	41
Tabla 6. Composición química de la diatomita en diversos lugares donde se extrae.[35]	43
Tabla 7. Nomenclatura empleada para cada composición en este proyecto.....	58
Tabla 8. Composición que debe contener el reactor	68
Tabla 9. Dimensiones de las probetas a ensayar	69
Tabla 10. Procedimiento a seguir en la degradación del material	70
Tabla 11. Propiedades mecánicas de los films de PLA y sus respectivas mezclas	73
Tabla 12. Resumen de las propiedades térmicas obtenidas por el ensayo DSC de los films del PLA y sus respectivas mezclas.....	79
Tabla 13. Resumen de las propiedades térmicas obtenidas por el ensayo TGA de los films del PLA y sus respectivas mezclas.....	82
Tabla 14. Resumen de las propiedades antioxidantes medidas como la capacidad de secuestrar radicales, obtenidas mediante el método DPPH de los films del PLA y sus respectivas mezclas.	83
Tabla 15. Evolución de la desintegración de las muestras del PLA.	84

I. INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

I. Introducción

I.1. MATERIALES POLIMÉRICOS.

Un polímero es un compuesto químico, natural o sintético que se forma a partir de la polimerización siendo el proceso por el cual pequeñas moléculas (monómeros) se enlazan para construir cadenas moleculares (cadena polimérica). Por lo general, las características generales de un polímero: Bajo punto de fusión, permite procesarlo fácilmente, baja densidad, al ser un material liviano son útiles para la industria como la del automóvil, pobre conductividad eléctrica y térmica, al no ser buenos conductores se emplean como aislantes, por último, poca reactividad química, permite el contacto con alimentos sin riesgo. [1][2]

Los polímeros pueden ser clasificados por varios parámetros. Debido a su origen, se encuentra polímeros naturales están presentes en la naturaleza como tales, forma parte de los seres vivos como la celulosa, almidón, caucho... El otro grupo son los sintéticos, aquellos fabricados en la industria, haciendo reaccionar al monómero correspondiente. Ejemplo: la poliamida.

Otro punto para tener en cuenta es la clasificación según su estructura:

Polímeros Lineales, monómeros enlazados entre sí formando una cadena continuada pero finita debido a que solo tienen dos puntos activos (ver Figura 1). Este grupo engloba la totalidad de los materiales más comunes del mercado los termoplásticos.[3]

I. Introducción

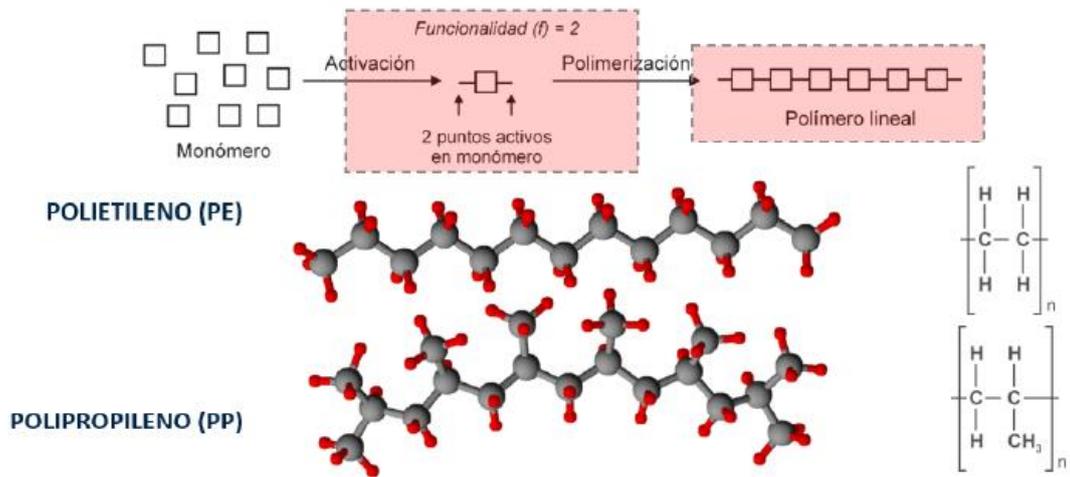


Figura 1. Representación del proceso de polimerización lineal en 3D y 2D del polietileno (PE) y polipropileno (PP)

Por otro lado, los polímeros reticulares, formados por una red tridimensional con peso molecular infinito, esto es debido al monómero posee tres o más puntos activos, de modo que la polimerización ocurre tridimensionalmente. Son denominados materiales termoestables (ver Figura 2). [3]

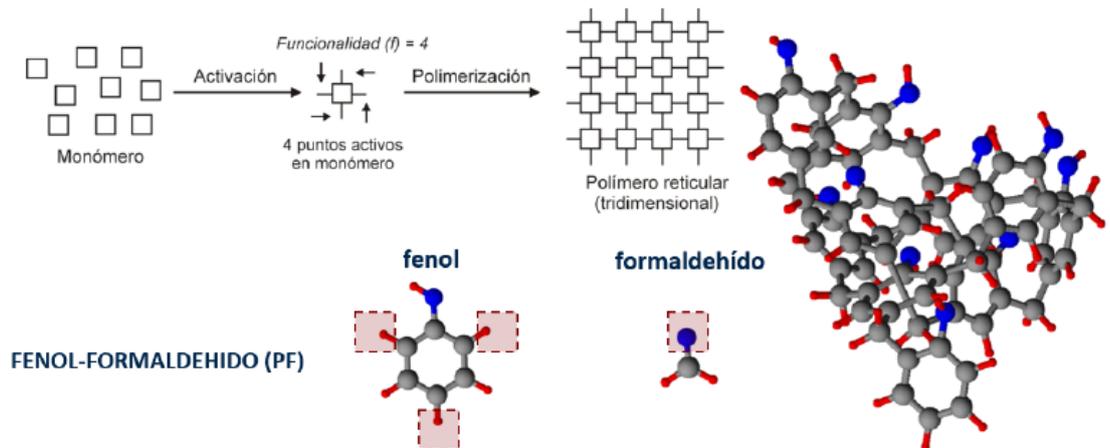


Figura 2. Representación del proceso de polimerización de polímeros reticulares en 3D y 2D del Fenol-Formaldehído (PF).

I. Introducción

Por último, polímeros lineales reticulados, se someten a procesos de entrecruzamiento o vulcanizado para mejorar sus prestaciones ya que poseen bajas propiedades mecánicas. Este grupo hace referencia a los elastómeros (ver figura 3)

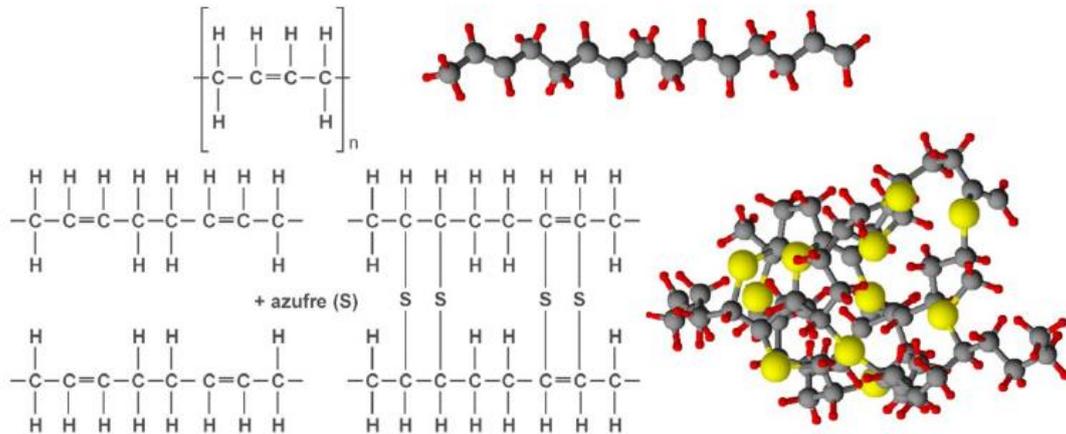


Figura 3. Representación del proceso de vulcanizado o entrecruzamiento en elastómeros en 3D y 2D.

A continuación, se muestra un esquema de la estructura química de cada tipo de polímero, donde se aprecia la diferencia entre ellos debido a su estructuración.



Figura 4. Representación de la estructura química de cada tipo de polímero.

I. Introducción

La clasificación que se ha nombrado anteriormente ha sido según su origen y estructura. También es posible clasificarse por su mecanismo de polimerización o por el comportamiento térmico del propio material.

I.1.1. Polímeros biodegradables.

Para evitar la creciente producción de plástico y los desechos y, por lo tanto, el problema de la contaminación, el proyecto se ha centrado en el desarrollo de materiales de bioenvasado alternativos, derivados de fuentes renovables, que sean biodegradables o compostables. Los biopolímeros se pueden usar para sustituir plásticos no biodegradables con otros materiales más naturales y ecológicos, lo que reduce en gran medida el impacto ambiental y la dependencia del petróleo. [4]

Los plásticos biodegradables se degradan por microorganismos en su entorno natural (suelo, agua) y pueden obtenerse a partir de recursos orgánicos y/o fósiles. Los plásticos de origen biológico están compuestos por recursos renovables como granos, maíz, papas, azúcar de remolacha, caña de azúcar o aceites vegetales. se extraen directamente de los recursos biológicos y naturales y son de naturaleza hidrófila y algo cristalina. Por lo tanto, son biodegradables, de base biológica y pueden clasificarse como: biomasa (almidón, celulosa, proteínas), petroquímicos (PLA, PCL) o aquellos obtenidos por fermentación microbiana (PHA). Por otro lado, existen plásticos de origen sintéticos, al contrario que los plásticos de origen biológico, estos provienen de recursos no renovables (combustibles fósiles), Algunos ejemplos son el policaprolactona (PCL), el polibutileno succinato (PBS), o el polibutileno de tereftalato adipato (PBAT). En general, las propiedades funcionales de los materiales basados en biopolímeros deben adaptarse a los requisitos alimentarios, utilizando diferentes estrategias, como modificaciones físicas o químicas (reticulación) o mezclas con otros componentes, plastificantes o compatibilizadores. [5]

I. Introducción

Los polímeros pueden ser ordenados en 4 grupos según su biodegradabilidad y de su procedencia: materiales degradables de recursos renovables, degradables de recursos no renovables, no degradables de recursos no renovables y de recursos renovables, pero no biodegradable. A continuación, se muestra un eje de coordenadas para representar la clasificación de los polímeros según la biodegradabilidad y su origen. A continuación, se muestra esta clasificación:

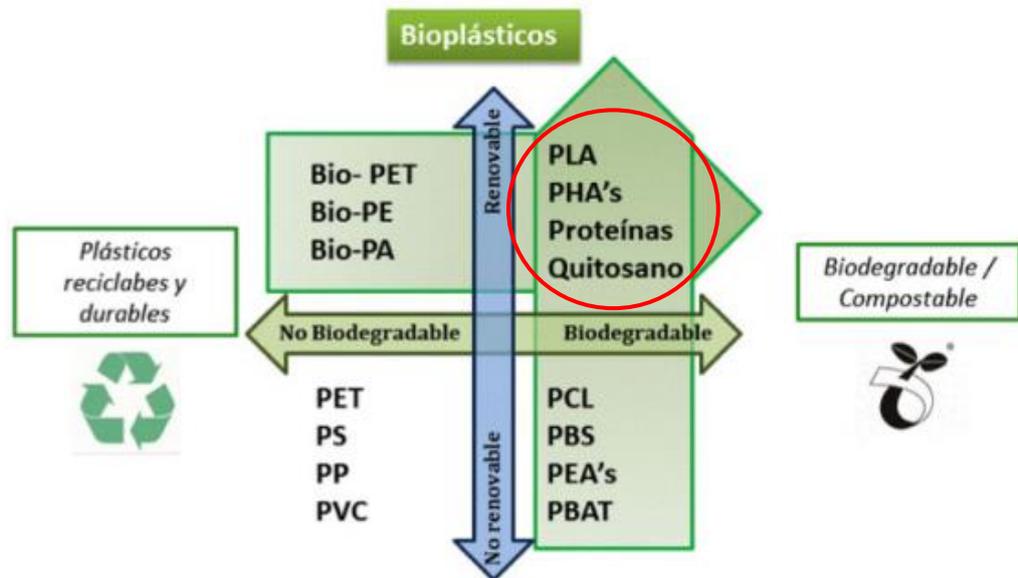


Figura 5. Gráfico clasificación de polímeros según su origen y biodegradabilidad.

En el presente trabajo, se centra en el análisis del primer cuadrante, debido a que se trata de un material biodegradable de origen renovable, y así, poder sustituir en las aplicaciones de envase los polímeros petroquímicos no degradables, en función de su disponibilidad y propiedades

I. Introducción

I.2. IMPACTO MEDIOAMBIENTAL

El desarrollo de los polímeros sintéticos es uno de los grandes avances del siglo XX, aumentando considerablemente las posibilidades de su uso, en la vida cotidiana y en la industria. Se obtienen por el petróleo y pueden crearse para diversas funciones.[6]

De normal general, los polímeros son económicos, resistentes a la oxidación, livianos, inalterables agentes externos, aislantes de corriente eléctrica, versátiles y pueden sustituir a otros materiales como: el metal, la madera...

Debido a sus ventajas de resistencia a la corrosión, al agua y a la descomposición bacteriana, tienen un gran impacto medioambiental por la dificultad de eliminar. Por ejemplo: el PE (Polietileno) puede tardar más de 400 años en descomponerse. [7]

En las últimas décadas, este tema se ha convertido en una cuestión global, especialmente en la contaminación, el uso indebido de los recursos naturales y la degradación del entorno natural.

Uno de los puntos más críticos es el embalaje, se produce grandes toneladas de plástico no degradable que se acumulan en áreas del planeta, causando muchos problemas medioambientales y representando un alto coste de reciclaje. Europa representa el 17% de fabricación de plástico (51 millones de toneladas en 2018). [8]

I. Introducción

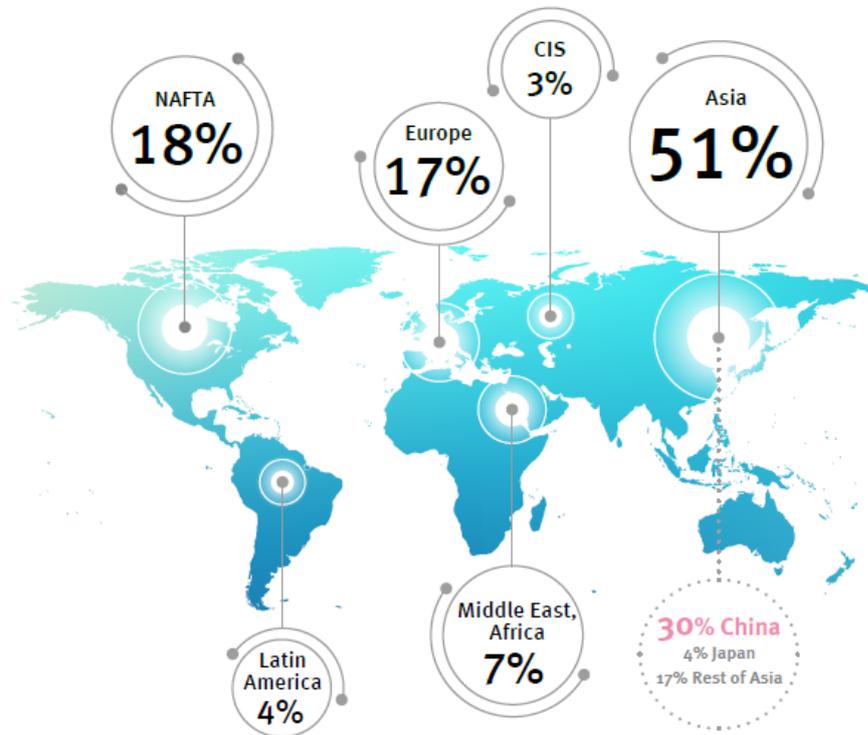


Figura 6. Distribución global de la fabricación de plástico en 2019 (359 millones de toneladas) [8]

De toda la fabricación de plástico en Europa, el 39,9% es dedicada al embalaje. Los materiales que se emplean son: el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el poliestireno (PS). A pesar de los problemas medioambientales, los envases de plástico tienen mucho éxito en el mercado, debido a su gran combinación de flexibilidad, resistencia, transparencia, estabilidad, impermeabilidad y facilidad de esterilización, que los hacen adecuados para el envasado de alimentos. Sin embargo, a pesar de sus buenas propiedades, su uso y acumulación implican serios problemas ambientales y una dependencia de los combustibles fósiles.

I. Introducción

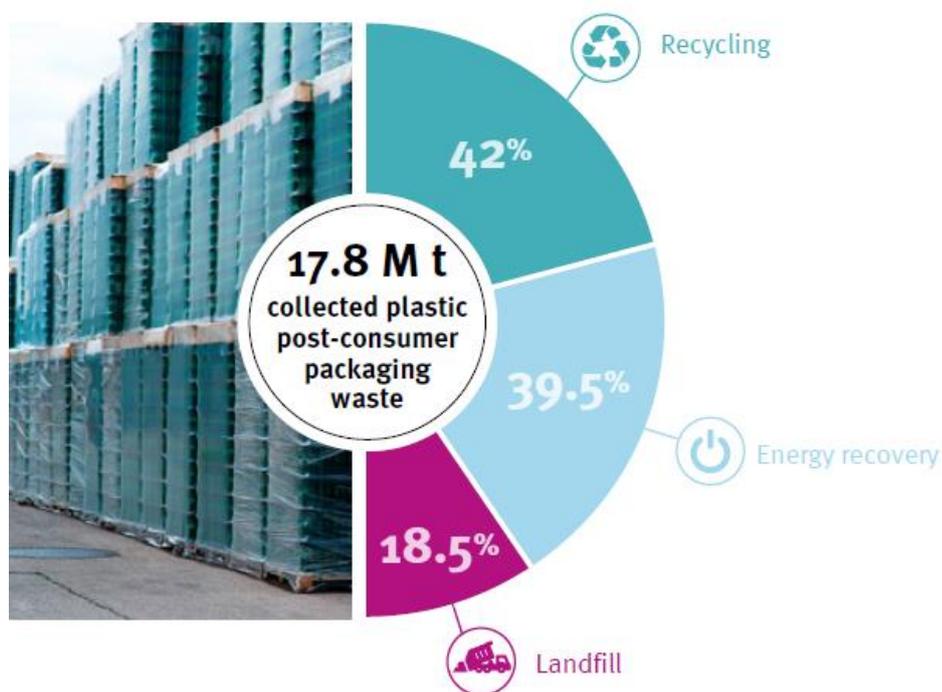


Figura 7. Representación de la etapa final del plástico post-consumo que se consigue tratar en Europa en 2018. [8]

De todo el plástico recogido en Europa; el 42% se recicla, el 39,5 % se emplea para generar energía y el restante 18,5 % acaban en el vertedero, sabiendo que los polímeros que se emplean tardan cientos de años para degradarse, esto supone un impacto medioambiental elevado por la alta acumulación de residuos que se genera.

Debido al alto impacto medioambiental que proporciona el embalaje, se pretende investigar sobre la encapsulación de aceites esenciales para obtención de films de PLA (ácido poliláctico o poliácido láctico) funcionales, y así, beneficiar en gran medida la contaminación al ser un material biodegradable.

I.3. TECNOLOGÍA DEL ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA)

Como se ha comentado en anterioridad el ácido poliláctico conocido como PLA, es un biopolímero termoplástico, que se puede obtener por recursos naturales como el almidón y azúcar. Este presenta propiedades similares a plásticos convencionales como el (PE).

Este material en los últimos años ha tenido un gran crecimiento. Se encuentra en la industria alimenticia, química, farmacéutica, textil, la agricultura, la alimentación, entre otros [9]. Existe una gran proyección para el sector de embalaje en la alimentación y biopolímero presenta buenas propiedades, además se puede procesar fácilmente con los mismos sistemas que los plásticos convencionales.

Otro punto favorable de este material, los productos después de su uso pueden ser degradados en condiciones de compostaje o reciclados mediante un proceso mecánico o químico o reprocesando el material mediante la transformación térmica y la trituración.

I.3.1 Síntesis

El ácido láctico es un compuesto químico de la familia “poliésteres”, los monómeros son producidos por dos vías distintas: síntesis química o fermentación bacteriana (biomasa) [10], siendo esta la más utilizada para obtención del polímero. La síntesis del PLA se puede realizar en 2 vías tradicionales: Policondensación directa, se polimeriza en grandes cantidades para obtener moléculas de PLA de bajo peso molecular, se puede conseguir alto peso molecular con la incorporación de agentes de acoplamiento, por lo tanto, el uso de estos agentes se añade un incremento del coste y complejidad del proceso.[11] Polimerización por apertura de anillo, comprende la purificación, apertura y polimerización para obtener moléculas de alto peso molecular. [12]

I. Introducción

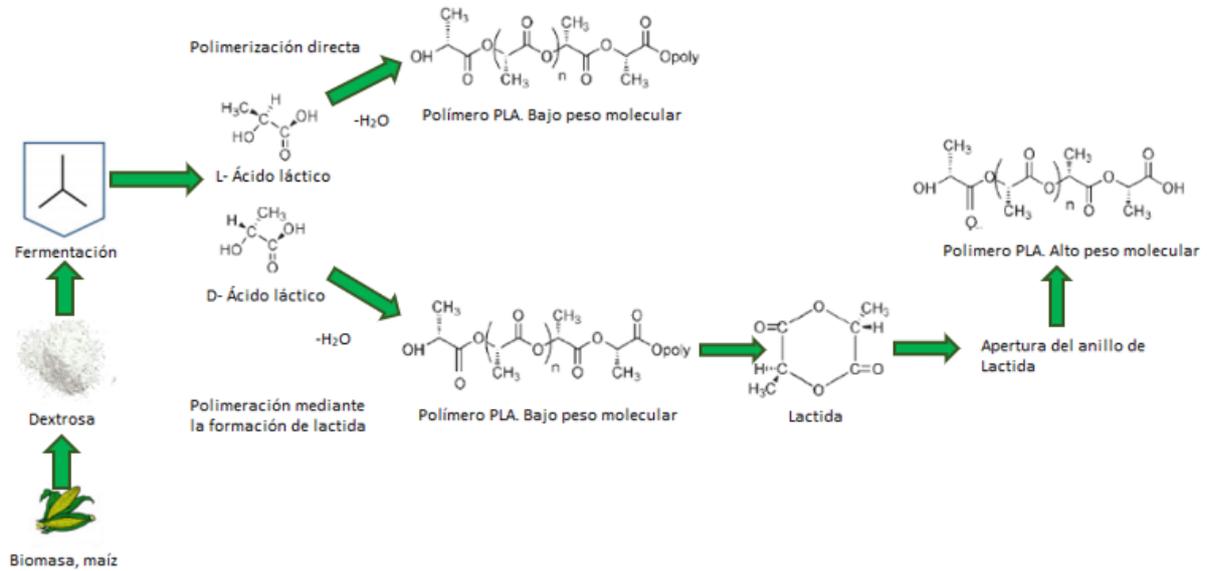


Figura 8. Representación esquemática de la síntesis del ácido láctico.[13]

L (-) Ácido láctico y D (+) Ácido láctico, son el resultado de la fermentación de la biomasa, siendo esta, la estructura química responsable de la obtención de ácido láctico (PLA). La estructura química del monómero del ácido poliláctico repetitiva es la siguiente:[12][10]

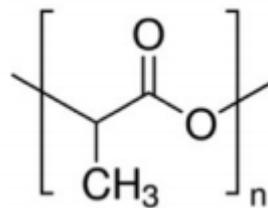


Figura 9. Representación esquemática del monómero de ácido poliláctico

I. Introducción

I.3.2 Propiedades

Las propiedades mecánicas dependen de la composición química del polímero, la estructura de la cadena principal, las fuerzas de enlace, las posibles impurezas que pueda tener, etc.

El PLA comercial es una mezcla de los dos estereoisómeros Poli(L-ácido láctico) (PLLA) y Poli(D-ácido láctico) (PDLA) o con copolímero obtenido por la polimerización de los dos tipos de lactidas (L y D). Depende de la proporción tiene unas propiedades u otras. Empleando en la proporción más del 90% de L-PLA, aumenta el punto de fusión y la cristalinidad del material. En cambio, si se mezcla D y L, se obtiene un polímero amorfo. La temperatura de procesamiento está entre 60 - 125 °C, depende de la proporción de D o L ácido láctico en el polímero.[14] Una de las limitaciones que tiene el PLA son las bajas propiedades térmicas provoca que el polímero sea frágil a temperatura ambiente, se han estudiado diferentes tipos de copolimerización y plastificación para mejorar este problema.[15] Las propiedades mecánicas del PLA tienen más resistencia y módulo de Young (E) en comparación con los materiales comunes, como se puede observar en la Tabla I.1 .

Tabla 1. Comparativa de las propiedades de los materiales más utilizados en el sector del envase con el PLA [14]

Polímero	Fuerza de Tensión (Mpa)	Módulo de Tensión (Gpa)	Temperatura Máx. Usada (°C)
LDPE	6.2 - 17.2	0.14 - 0.19	65
HDPE	20 - 37.2		121
PET	68.9	2.8 - 4.1	204
PS	41.3 - 51.7	3.1	78
PA	62 - 82.7	1.2 - 2.8	-
PP	33 - 37.9	1.1 - 1.5	121
PLA (L+)	40 - 60	3 - 4	50 - 60

I. Introducción

Como se ha comentado anteriormente es importante comentar la influencia del peso molecular en las propiedades mecánicas del material, se comparte una tabla con diferentes pesos moleculares de PLLA y PDLA.

Tabla 2. Propiedades mecánicas del PLLA a diferentes pesos moleculares. [15]

Sample	PLLA I		PLLA II		PLLA III	
Annealing at 105°C	No	Yes	No	Yes	No	Yes
Molecular weight (M_v , Da)	23,000	20,000	58,000	47,000	67,000	71,000
T_m (°C)	178	178	179	180	181	178
Crystallinity (%)	9	70	9	52	3	45
Tensile properties						
Yield strength (MPa)	–	–	68	68	70	70
Tensile strength (MPa)	59	47	58	59	59	66
Yield elongation (%)	–	–	2.3	2.2	2.2	2.0
Elongation at break (%)	1.5	1.3	5.0	3.5	7.0	4.0
Elastic modulus (MPa)	3550	4100	3750	4050	3750	4150
Flexural properties						
Flexural strength (MPa)	64	51	100	113	106	119
Maximum strain (%)	2.0	1.6	4.1	4.8	4.7	4.6
Elastic modulus (MPa)	3650	4200	3600	4150	3650	4150
Impact resistance						
Izod, notched (kJ/m ²)	1.9	3.2	2.5	7.0	2.6	6.6
Izod, unnotched (kJ/m ²)	13.5	18.0	18.5	34.0	19.5	35.0
Heat resistance						
HDT (°C)	57	66	–	–	55	61
Vicat penetration (°C)	60	157	59	163	59	165
Hardness						
Rockwell hardness (scale H)	85	84	83	84	88	88

Tabla 3. Propiedades mecánicas del PDLA a diferentes pesos moleculares. [15]

Sample	PDLA I	PDLA II	PDLA III
Molecular weight (M_v , Da)	47,500	75,000	114,000
Tensile properties			
Yield strength (MPa)	49	53	53
Tensile strength (MPa)	40	44	44
Yield elongation (%)	1.7	1.4	1.5
Elongation at break (%)	7.5	4.8	5.4
Elastic modulus (MPa)	3650	4050	3900
Flexural properties			
Flexural strength (MPa)	84	86	88
Maximum strain (%)	4.8	4.1	4.2
Elastic modulus (MPa)	3500	3550	3600
Impact resistance			
Izod, notched (kJ/m ²)	1.8	1.7	1.8
Izod, unnotched (kJ/m ²)	13.5	14.0	15.0
Heat resistance			
HDT (°C)	51	50	50
Vicat penetration (°C)	52	53	52
Hardness			
Rockwell hardness (scale H)	78	72	76

I. Introducción

Como se puede observar en las tablas anteriores, hay una diferencia clara entre las muestras cristalinas con las de amorfas, esta diferencia viene dada por la distribución espacial de los grupos químicos de las cadenas poliméricas. Tanto PLLA como PDLLA las propiedades de tracción y flexión no hay una variación significativa con el aumento del peso molecular.

En cuanto a la resistencia al impacto, tiene un gran impacto en la cristalinidad, cuanto menor es el % por un enfriamiento rápido menor resistencia de impacto y en el peso molecular, cuanto mayor peso molecular más resiste el material [16]. Estos dos efectos se deben tener en cuenta cuando se vaya a procesar el material y al uso que se quiere dar.

En definitiva, el PLA al ser un material biodegradable y altamente versátil se caracteriza por su alto módulo elástico y alta dureza en comparación con otros materiales de su mismo uso.

I.3.3. Aplicaciones

PLA es destacable por las buenas propiedades de biocompatibilidad y biodegradabilidad, es por ello por lo que han aumentado considerablemente las aplicaciones del PLA a nivel industrial. Los sectores donde está presente este material son la medicina, embalaje, textil, automoción y con gran auge en la fabricación de productos a partir de la impresión 3D. A continuación, se comentan algunas aplicaciones: [9]

I. Introducción

Industria médica y farmacéutica

El PLA, se emplea actualmente en diversas aplicaciones biomédicas por su biodegradabilidad y bioabsorbilidad es un candidato ideal para implantes en el hueso o en el tejido (cirugía ortopédica, oftalmología, ortodoncia, lanzamiento controlado de medicamentos contra el cáncer), y para suturas (cirugía del ojo, cirugía del pecho y abdomen).[9]



Figura 10. Fotografía de diversos tornillos fabricados en PLA para andamiaje óseo.

Industria de embalaje

Es una alternativa sostenible a los productos derivados de la industria petroquímica, ya que es un material biodegradable. Debido a la demanda y el aumento de producción de este material su coste ha ido reduciéndose. Se utiliza para vasos desechables, bebidas frías, bolsas y envases tipo almeja para empaque de alimentos.[2][17]



Figura 11. Envase de alimentación realizado con PLA

I. Introducción

Industria del textil

El PLA está presente en un gran abanico de usos en la industria del textil, al presentar unas características muy atractivas. Son más hidrofílicos que el PET, son más livianos al tener más densidad, alta resistencia al moldeado y doblado. Estos polímeros tienden a ser estables a luz ultravioleta. Las aplicaciones que destaca: prendas de vestir, productos femeninos de higiene, telas resistentes a la radiación UV, para el uso exterior (toldos, cubiertas...)[18][19]



Figura 12. Telas fabricadas con PLA en la agricultura.

Tendencias en investigación

En la actualidad, las investigaciones se centran en disminuir el costo de la producción del polímero, a través del uso de desechos. También, evaluar la estabilidad microbiana y compatibilidad de envases realizados por PLA en contacto con alimentos.[9]

I.4. PRINCIPIOS ACTIVOS

La necesidad de utilizar materiales ambientalmente amigables como sustitución de los materiales convencionales no degradables derivados de fuentes no renovables de origen fósil, como el PLA. Este material presenta ciertas propiedades que de una u otra manera impiden su aplicabilidad de forma directa (baja resistencia mecánica, niveles altos de hidrofiliadad, alta susceptibilidad a condiciones ambientales, entre otros) por lo que se vuelve necesario desarrollar formulaciones que compensen algunas de las desventajas incorporando refuerzos, aditivos, etc. [20]

La actividad antioxidante y antimicrobiana de envases obtenidos a partir de biopolímeros puede ser otorgada a través de la incorporación de principios activos de origen natural, tales como los aceites esenciales de uso culinario o medicinal y en cuya estructura molecular se encuentran potentes componentes capaces de inhibir o impedir el desarrollo de las reacciones químicas encargadas de la oxidación y desarrollo de patógenos en los alimentos [21], [22]. Es por ello, se pretende incorporar a la matriz polimérica activos naturales, y, por otro lado, encapsular principios activos naturales en estructuras porosas para obtener una liberación controlada.[23] Se va emplea como principios activos aceite esenciales y como sistema de atrapamiento se explora la viabilidad de nanoarcillas (nanoestructuras porosas) tales como: diatomitas y halloysitas

I.4.1 Aceites esenciales

En la industria alimentaria ha aumentado el interés del uso de aditivos naturales con propiedades antioxidantes y antimicrobianas que no tengan ningún efecto negativo en la salud humana. [24] Los aceites esenciales son extraídos de las plantas y especias, una de las características fundamentales que tienen son las buenas propiedades antimicrobianas y antioxidantes, los que les convierte en aditivos interesantes en este sector de la industria. Además, la mayoría de ellos son generalmente reconocidos como seguros (GRAS) por la FDA de los EE. UU., Así como por la legislación europea [25] para materiales destinados a estar en contacto con alimentos [26]. El orégano, el tomillo, el romero, el clavo, la salvia y la menta son algunos de los aceites esenciales que se han

I. Introducción

utilizado para mejorar las características sensoriales y extender la vida útil de los alimentos.

Los aceites esenciales son concentrados de materia prima vegetal, no grasos, aromáticos, volátiles y ligeros obtenidos directamente de las plantas, raíces, flores, hojas... Se obtienen por la destilación o extracción y son importantes en la industria cosmética, farmacéutica y alimentaria.

Cada aceite puede contener 100 compuestos químicos diferentes, que pueden ser: aldehídos, fenoles, óxidos, alcoholes, cetonas...

Generalmente los aceites esenciales se pueden clasificar por los siguientes criterios:

Según su consistencia, pueden ser: fluidas, bálsamos y oleorresinas. Las esencias fluidas son líquidos volátiles a temperatura ambiente. Los bálsamos son de consistencia espesa y poco volátiles. Por último, oleorresinas, son líquidos muy viscosos o sustancias semisólidas.[27]

Según a su origen, se clasifican en naturales obtenidos directamente de las plantas, artificiales se obtienen a través de procesos de enriquecimiento de la misma esencia con varios componentes y sintéticos son elaborados por la combinación de sus múltiples componentes a través de síntesis química.[28]

Desde el punto de vista químico, se clasifican en: monoterpenoides ricos en monoterpenos (albahaca, salvia...), ricos en sesquiterpenos, son aceites sesquiterpenoides (pino, junípero...) y ricos en fenilpropanos son los aceites esenciales fenilpropanoides (clavo, canela...).

De toda la variedad de aceites esenciales existentes se ha seleccionado para este proyecto es *Rosmarinus Officinalis* debido a que se trata una planta autóctona de la zona de mediterráneo donde es fácil obtener y por sus buenas propiedades. Una de sus propiedades más importantes es la de antioxidante, es capaz de impedir la iniciación del proceso de radicales libres e interrumpir el proceso de oxidación. Por otro lado, presenta muy buenas propiedades antimicrobianas [29]

I. Introducción

Para realizar la investigación, este aceite se obtiene de la empresa, Esencias Martinez Lozano S.A. Las propiedades y la composición del *Rosmarinus Officinalis* son las siguientes:

Tabla 4. Información técnica, organoléptica y fisicoquímica del *Rosmarinus Officinalis* suministrado por Esencias Martinez Lozano.

INFORMACIÓN TÉCNICA	
CAS	8000-25-7
EINECS / ELINCS	283-291-9 / 84604-14-8
FEMA	¿2992?
INCI NAME	Rosmarinus Officinalis Leaf Oil

INFORMACIÓN ORGANOLEPTICA	
Aspecto	Líquido transparente
Color	De amarillo a amarillo pálido
Olor	Característico, silvestre, cineólico, más o menos alcanforado

INFORMACIÓN FISICO-QUIMICA	
Densidad	0.892 - 0.910
Refracción	1.464 - 1.472
Rotación	(-5° / +8°)
Punto de inflamación	43° C

I. Introducción

Tabla 5. Composición química de principios activos del *Rosmarinus Officinalis* suministrado por Esencias Martínez Lozano.

Componente	NORMA
a-PINENE + a-THUYENE	18 - 26
CAMPHENE	8 - 13
b-MYRCENE	2,5 - 5
LIMONENE	2,5 - 5,5
1-8- CINEOLE	17 - 25
p-CYMENE	1 - 2
CAMPHRE	12,5 - 22
ACETATE DE BORNYLE	0,4 - 2,5
a-TERPINEOL	1 - 3,5
BORNEOL	2 - 4

Como se ha visto en anterioridad es fundamental emplear estos principios activos para mejorar las propiedades antioxidantes y antimicrobianas del PLA, es por ello por lo que es necesario emplear nanoarcillas para su encapsulamiento y liberarlo de forma controlada, para ello se va a centrar en dos tipos: halloysitas y diatomeas.

I.5. NANOARCILLAS

I.5.1 Halloysita

Halloysita, es un mineral de arcilla de aluminosilicatos se puede encontrar depositados en muchos países. Sus componentes principales son aluminio, silicio e hidrógeno. Los HNT se pueden clasificar generalmente en dos grupos: hidratados con una estructura cristalina o deshidratados, esta deshidratación viene dado por la capacidad que tienen los nanotubos en almacenar moléculas de agua en su interior. [30]

Generalmente, las dimensiones de los nanotubos suelen estar comprendida de 100 a 2000 nm de longitud, de 1 a 30 nm de diámetro interior y de 30 a 50 nm de diámetro exterior.[31]

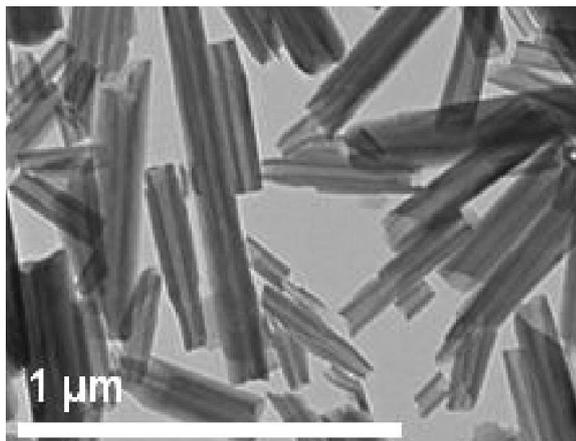


Figura 13. Estructura superficial de la Halloysita.

Los nanotubos de HNT pueden cargarse con moléculas bioactivas u otros aditivos para la liberación controlada o sostenida de estos aditivos. Los resultados de diversos estudios muestran que los HNT son sustratos ideales para realizar este proceso de liberación.[30]

Precisamente esta característica es idónea para poder encapsular los principios activos del aceite esencial utilizado y poder liberarlo de forma controlada, y así, otorgarle al PLA la propiedad antioxidante y antimicrobiana.[32]

I. Introducción

I.5.2 Diatomita

La diatomita es una roca sedimentaria silícea, formada por restos fosilizados (esqueletos) denominado frústula [33]. Esto viene dado por la sedimentación de algas acuáticas unicelulares. Se divide en dos categorías de procedencia de agua dulce, se encuentra en minas de lagos secos y se caracteriza por su bajo contenido de sílice cristalina, y de agua salada, es útil para utilizarlo como filtros debido a que tiene un alto contenido de sílice cristalina y es muy poroso.[34]

Su composición química está constituida sobre todo por Sílice puede variar de 68% hasta 92% dependiendo de la zona y de la extracción de esta. También está constituida por otros componentes como se puede observar en la siguiente tabla:

Tabla 6. Composición química de la diatomita en diversos lugares donde se extrae.[35]

COMPUESTO	USA		KENIA	DINAMARCA	ESPAÑA	MEXICO	CHINA
	Lompoc CA	Nevada	Soysambu	Meler	Albacete	Jalisco	Jillin
SiO ₂	89.7	89.82	84.5	67.8	88.6	91.2	90.07
Al ₂ O ₃	3.72	2.32	3.06	10.3	0.62	3.2	1.98
Fe ₂ O ₃	1.09	0.84	1.86	6.85	0.2	0.7	0.67
TiO ₂	0.1	0.11	0.17	1.21	0.05	0.16	0.09
P ₂ O ₅	0.1	0.01	0.04	0.21	-	0.05	0.06
CaO	0.3	0.44	1.8	1.35	3.0	0.19	0.39
MgO	0.55	0.47	0.39	1.64	0.81	0.42	0.28
Na ₂ O	0.31	0.67	1.19	0.46	0.5	0.13	0.22
K ₂ O	0.41	0.19	0.91	1.47	0.39	0.24	0.35
PPC	3.7	5.4	6.08	7.91	5.2	3.6	6.3
Total	99.98	100.27	100.0	99.20	99.37	99.89	100.41

Las tierras diatomeas presentan muy buenas características de absorción [36] debido a su alta porosidad y área superficial, baja conductividad y son materiales muy livianos. Estas propiedades comentadas provocan que este material sea de gran interés en la industria por su gran alto porcentaje de absorción y su baja densidad que lo utilizan como cargas para liberal aditivos u otros componentes de forma controlada. El tamaño de estas varía de 1µm hasta 100 µm, a continuación, se muestra una imagen de la forma que tienen y sus dimensiones:

I. Introducción

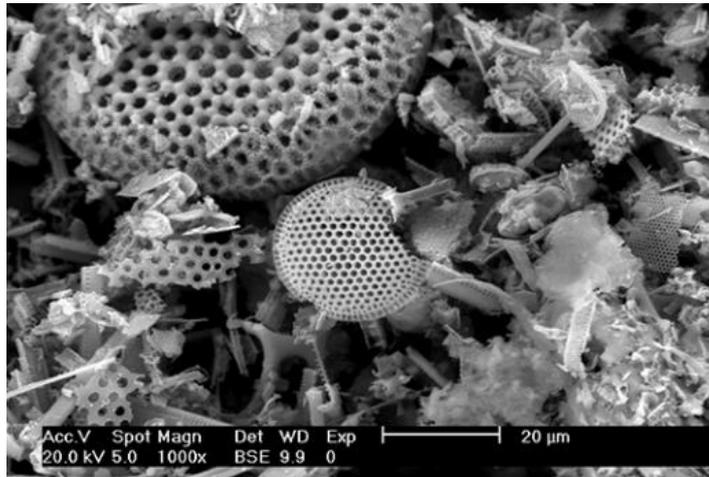


Figura 14. Estructura superficial de las tierras de diatomáceas.

Las características anteriores hacen idóneo emplear este material para encapsular el aceite esencial y liberarlo de forma controlada en el PLA, es por ello, que en este trabajo se va a emplear como material de carga *Halloysite* y *diatomite* para poder compararlos entre sí y el efecto que tiene cuando es mezclado con el PLA.

II. OBJETIVOS

OBJETIVOS

II. Objetivos

II.1. OBJETIVO GENERAL.

El objetivo principal de este trabajo es la encapsulación de aceites esenciales para la obtención de films de PLA funcionales para el sector envase y embalaje. El proyecto se abordará a partir de la caracterización y procesado de dicho material.

II.2. OBJETIVOS PARTICULARES.

Para la consecución de este objetivo general se establecen los siguientes objetivos particulares:

Caracterización de los polímeros biodegradables que, por procesabilidad, coste y propiedades, pueden ser utilizados en el sector del envase y embalaje en forma de film. El material que se va a analizar es ácido poliláctico (PLA).

Obtención y caracterización completa de films con distintas cargas y porcentaje de aceite esencial.

Determinación de la capacidad antioxidante de los films en contacto con alimentos

Análisis de biodegradabilidad de cada polímero respecto la carga y aceite esencial correspondiente.

III. EXPERIMENTAL

EXPERIMENTAL

III. Experimental

III.1. MATERIALES.

En el presente trabajo se ha empleado ácido poliláctico Ingeo™ 2003D otorgado por Natureworks (Minnesota, EEUU), se le añade como principio activo, *Rosmarinus Officinalis* suministrado por Esencias Martinez Lozano S.A (Murcia, España) y por último se ha empleado como carga y atrapamiento del aceite esencial Nanoarcillas: Halloysita (HNT) y Diatomita (DE)

III.2. PREPARACIÓN DE MEZCLAS.

La preparación de las mezclas viene constituida en primer lugar en la preparación de las cargas utilizadas (Halloysitas y Diatomita) para realizarlos funcionalizados con el aceite esencial (aceite de romero). Posterior a ello, comienza la mezcla “manual” con el PLA, por una parte, las cargas funcionalizadas con el PLA, y por la otra, el aceite esencial directamente con el PLA. Con el fin de conseguir una mezcla más homogénea se emplea el proceso de extrusión para cada composición, una vez está el material granceado se procede a reprocesarlo mediante el cast-film para obtener los films de cada composición.

III.2.1. Preparación de las cargas.

La funcionalización de los nanotubos de halloysitas (HNTs) y de Diatomita (DE) es un proceso que se compone de las siguientes etapas:

III.2.1.1. Pretratamiento de los HNTs y Diatomitas

Se prepara en un recipiente de aluminio 50 g de cada material, para ello se emplea una balanza METTLER TOLEDO AG245. En la siguiente imagen se muestra el proceso H pertenece a HNTs y DE (Diatomitas)

III. Experimental



Figura 15. Representación de los materiales a emplear en la primera etapa.

Con el fin de eliminar la humedad que pueda contener el material, se introduce en un horno (DIGITHEAT 36L 2001242, J.P. Selecta s.a) a 150 °C durante 3 horas. [37]



Figura 16. Fotografía del proceso de secado del HNTs y DE en un horno convencional

III.2.1.2. Preparación de la mezcla aceite esencial con HNTs y Diatomitas

Para 50g de HNTs y Diatomitas, es necesario preparar en un vaso precipitado 187,5 ml de etanol con 62,5 ml de aceite de romero para cada uno, se comienza a agitar de forma manual durante 30 minutos para asegurarse que esté bien mezclado.[38]

III. Experimental

Después se procede a mezclar el principio activo con HNTs y Diatomeos, para ello, se remueve de forma manual con unas aspas durante 10 minutos y seguido de una agitación por ultrasonidos durante 20 minutos y a una potencia del 85% de su capacidad para cada una [37][39][40], se utiliza el equipo BANDELIN SONOPULS. A continuación, se muestra la figura 17.

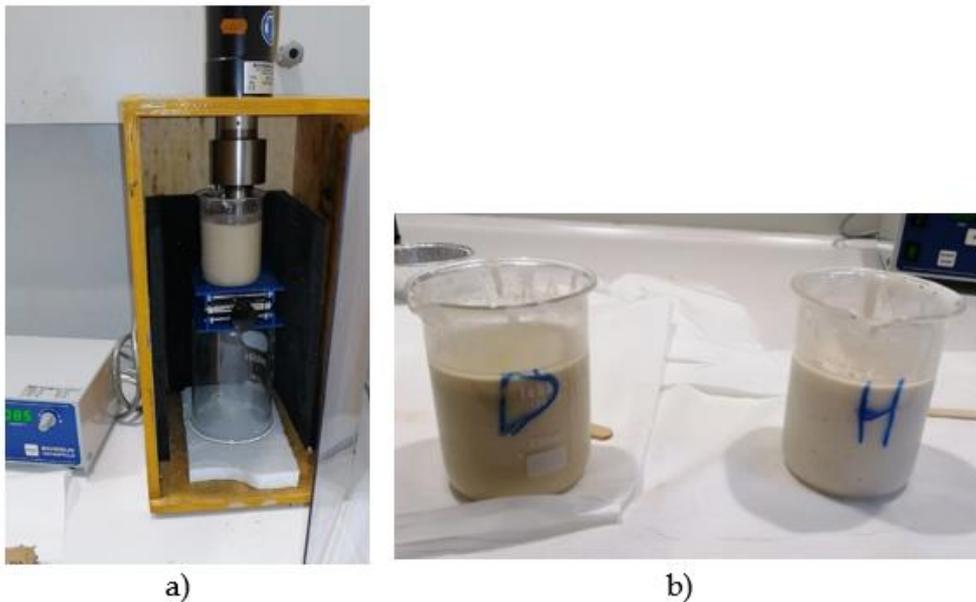


Figura 17. a) Fotografía del proceso de agitación mediante ultrasonidos y b) Muestra el vaso precipitado que contiene la mezcla

Una vez está totalmente homogenizado, comienza la siguiente fase de encapsulamiento del aceite en las HNTs y Diatomitas.

III. Experimental

III.2.1.3. Aplicación de vacío

Posterior a la homogenización por ultrasonidos es necesario generar vacío para poder encapsular el principio activo en las nanoarcillas. Es necesario el uso de una bomba de vacío convencional junto con un calderín para evitar que pueda entrar líquido en dicha bomba. El vacío es generado durante 1 hora para cada muestra.[31]



Figura 18. Equipo empleado para realizar el vacío en las muestras.

III.2.1.5. Post tratamientos de los HNTs y DE funcionalizados

Una vez realizado el vacío y se elimina el etanol/aceite sobrante se procede a introducirlo en una probeta analítica cada muestra para repetir el proceso de homogenización por ultrasonidos. En este caso, se realiza durante 15 minutos a una potencia de 78 % de su capacidad empleando el mismo equipo.[38]

III. Experimental

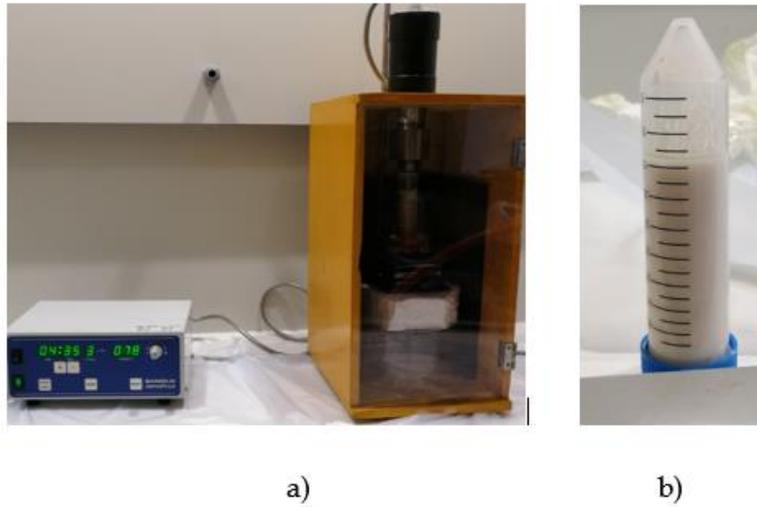


Figura 19. a) Fotografía del proceso de agitación mediante ultrasonidos y b) Muestra de la probeta analítica que contiene la mezcla

Una vez transcurrido el tiempo de cada muestra, se elimina de forma manual el líquido sobrante, ver figura I.1. A posteriori, se procede a secar el precipitado en el horno a 80°C durante 12 horas, para poder extraer el etanol sobrante de la mezcla.[39]

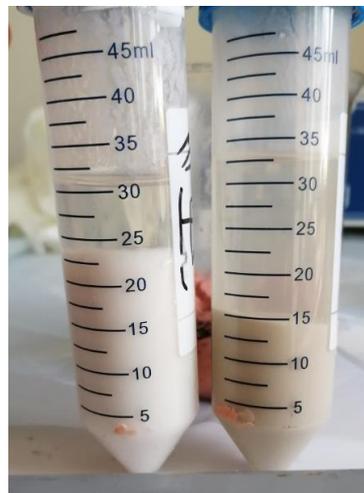


Figura 20. Resultado de las muestras después de ser agitadas por ultrasonidos y mantenidas en reposo.

III. Experimental

III.2.2. Mezcla de HNTs y DE funcionalizados con el PLA

Se realiza la mezcla del PLA con las Halloysitas y diatomeas funcionalizados, para ello, se emplea la balanza METTLER TOLEDO AG245. La composición utilizada para realizar la granza es la siguiente:

-HNTs

PLA + 1% en peso HNTs funcional + 1,25% en peso de *Rosmarinus Officinalis*, la denominación será PLA_H1%_R1,25%

PLA + 3% en peso HNTs funcional + 3,75% en peso de *Rosmarinus Officinalis*, la denominación será PLA_H3%_R3,75%

PLA + 5% en peso HNTs funcional + 6,25% en peso de *Rosmarinus Officinalis*, la denominación será PLA_H5%_R6,25%

-DE

PLA + 1% en peso DE funcional + 1,25% en peso de *Rosmarinus Officinalis*, la denominación será PLA_DE1%_R1,25%

PLA + 3% en peso DE funcional + 3,75% en peso de *Rosmarinus Officinalis*, la denominación será PLA_DE3%_R3,75%

PLA + 5% en peso DE funcional + 6,25% en peso de *Rosmarinus Officinalis*, la denominación será PLA_DE5%_R6,25%

Para realizar una correcta mezcla se utilizó CUISICOOK y se depositó el material dentro de bolsas plásticas.

III. Experimental

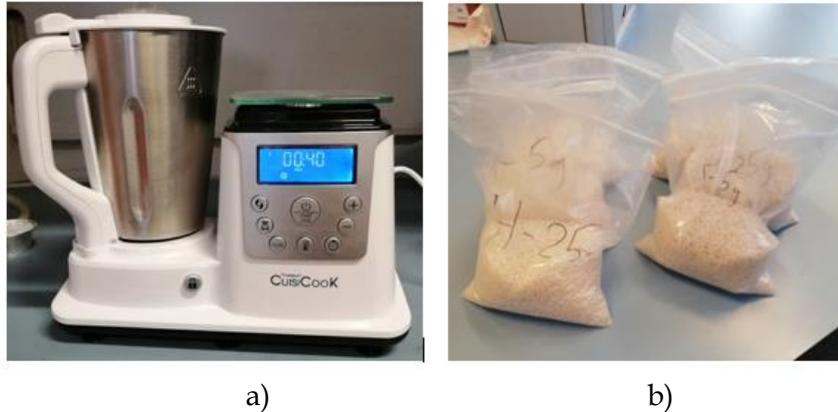


Figura 21. a) agitación mecánica mediante CUISICOOK. b) Muestras obtenidas y mezcladas físicamente

III.2.3. Mezcla directa del aceite esencial con el PLA

La última mezcla es el aceite romero con el PLA de forma directa sin emplear ningún otro material. El proceso que se emplea es el mismo que anterior. La composición es la siguiente:

PLA + 0,5% en peso de *Rosmarinus Officinalis*, la denominación será PLA_ R0,5%

PLA + 1% en peso de *Rosmarinus Officinalis*, la denominación será PLA_ R1%

PLA + 3% en peso de *Rosmarinus Officinalis*, la denominación será PLA_ R3%

A continuación, se muestra un resumen de todas las mezclas que se realizan, en total son 9.

III. Experimental

Tabla 7. Nomenclatura empleada para cada composición en este proyecto

Mezclas realizadas	Nomenclatura en el proyecto
PLA + 1% HNTS + 1,25% <i>Rosmarinus Officinalis</i>	PLA_H 1%_R 1,25%
PLA + 3% HNTS + 3,75% <i>Rosmarinus Officinalis</i>	PLA_H 3%_R 3,75%
PLA + 5% HNTS + 6,25% <i>Rosmarinus Officinalis</i>	PLA_H 5%_R 6,25%
PLA + 1% DE + 1,25% <i>Rosmarinus Officinalis</i>	PLA_DE 1%_R 1,25%
PLA + 3% DE + 3,75% <i>Rosmarinus Officinalis</i>	PLA_DE 3%_R 1,25%
PLA + 5% DE + 6,25% <i>Rosmarinus Officinalis</i>	PLA_DE 5%_R 6,25%
PLA + 0,5 % <i>Rosmarinus Officinalis</i>	PLA_R 0,5%
PLA + 1% <i>Rosmarinus Officinalis</i>	PLA_R 1%
PLA + 3% <i>Rosmarinus Officinalis</i>	PLA_ R 3%

III. Experimental

III.2.4. Extrusión del material

Una vez se tenga la mezcla de cada composición, se procede a mejorar la homogenización, para ello se emplea el proceso de extrusión. La extrusora empleada es de doble husillo co-rotante de 30 mm de diámetro suministrada por Dupra SL (Castalla, España). El perfil de temperatura es el siguiente: 185 °C, 190°C, 195°C y 200°C, desde la tolva de alimentación hasta boquilla, la velocidad de rotación de los husillos es de 20 r.p.m.



a)



b)

Figura 22. a) Máquina extrusora de doble husillo suministrada por Dupra SL b) Muestras obtenidas mediante el proceso de extrusión y homogenizadas

III. Experimental

Una vez se obtienen los materiales homogenizados por el procesado, se realiza el “pelletización” o granceado del material para poder reprocesarlo en la máquina inyectora de films. Se emplea el molino Silmisa.



Figura 23. Molino de Silmisa empleado para realizar el granceado o *pelletizacion*

III. Experimental

III.2.5. Extrusión *Cast-film*

Una vez se obtiene el material granceado y totalmente homogenizado mediante la extrusión y trituración, visto anteriormente, se procede a realizar un reprocesado de extrusión, en este caso, se emplea la extrusora *Cast-film* fabricada por Eutotech S.A.S (San Martino in Riu, Italia). El perfil de temperaturas es de 200 hasta 205°C.



On	CIL1	CIL2	CIL3	C/F	TUBO	CANO	ANT	POST
Pv °C	209	205	205	199	199	200	203	204
Sp °C	205	205	205	200	200	200	205	205
P %	19.6	11.4	14.4	31.9	16.1	36.7	43.5	14.1
Abs A	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

a)



b)

Figura 24. a) Rango de temperaturas utilizadas para extruir el material y poder bobinarlo. b) Maquina extrusora *cast-film* fabricada por Eutotech S.A.S

III. Experimental

En la figura 25 se muestra los diferentes films obtenidos mediante el proceso anterior para cada composición reflejado en el punto [III.2.3](#)



Figura 25. Resultado de la extrusión *cast-film* de cada composición

III.3. CARACTERIZACIÓN

Al obtenerse el film de cada composición mediante diferentes técnicas y una correcta homogenización, se procede a caracterizar cada una de las composiciones, en total son 10. Se divide en 3 bloques de caracterización: Ensayos mecánicos, térmicos, morfológicos y de migración.

III.3.1. Caracterización Mecánica

Es un ensayo que tiene por objetivo definir la resistencia elástica (σ_b), máxima (R_m), el módulo de Young (E) y el alargamiento porcentual (ϵ), cuando se le somete unas fuerzas uniaxiales. Se requiere una máquina capaz de alcanzar la fuerza suficiente para producir la fractura de la probeta, controlar la velocidad de aumento de fuerzas y registrar las fuerzas, que se aplican y los alargamientos.

El equipo que se ha empleado para obtener los parámetros esenciales para determinar las propiedades mecánicas es la máquina universal de ensayos Ibertest Elib 30 de SAE Ibertest (Madrid, España). Los ensayos se han realizado con una célula de 5kN a temperatura ambiente. Este ensayo sigue la norma ISO 527-2:2012.

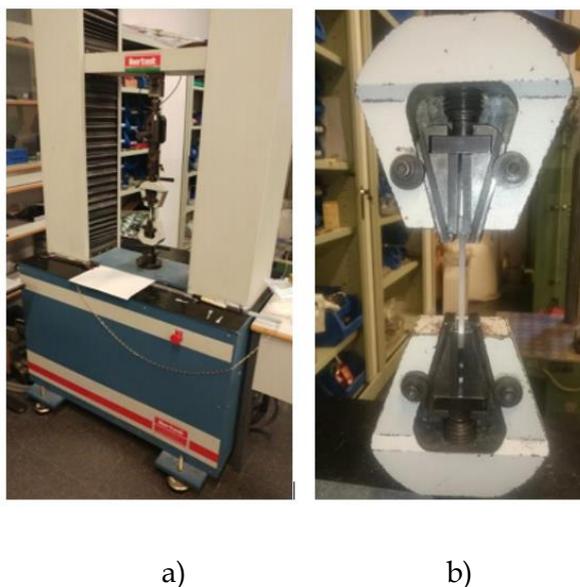


Figura 26. a) Máquina universal de ensayos Ibertest Elib. b) Mordazas empleadas para sujetar las probetas.

III. Experimental

Al tratarse de films es necesario seguir la norma UNE-EN ISO 527-3/2/50 para preparar las probetas. La forma recomendada es una bande de 10 mm a 25 mm de anchura, 150 m de longitud, con dos marcas paralelas en la parte central a una distancia de 50 mm entre ellas. Ver figura 27 de la forma que obtiene y te las especificaciones:

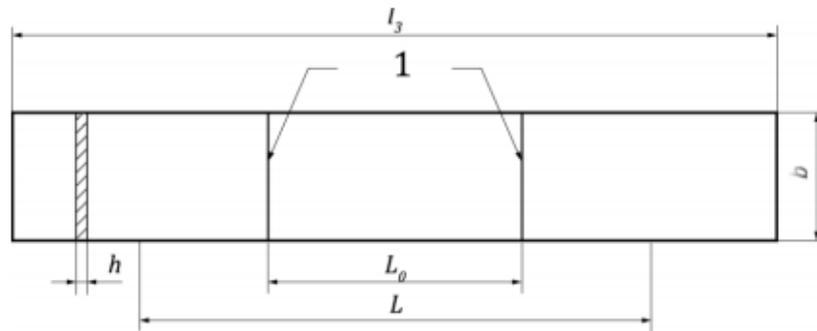


Figura 27. Representación esquemática de la probeta utilizada para films según la norma UNE-EN ISO 527-3

Leyenda

- 1 Marcas
- b Anchura: 10 mm a 25 mm
- h Espesor: ≤ 1 mm
- L_0 Distancia entre marcas: $50 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$
- L Distancia inicial entre mordazas $100 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$
- l_3 Longitud total: $\geq 150 \text{ mm}$

III. Experimental

III.3.2. Caracterización Térmica

III.3.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Este ensayo permite determinar la cantidad de calor que desprende o absorbe un material, cuando es calentada a una temperatura o enfriamiento constante durante un tiempo, permite obtener las transiciones térmicas [41].

En el campo de la ciencia de Materiales es una técnica muy importante debido a su elevado grado de sensibilidad, rapidez de análisis y sencillez de trabajo.

El funcionamiento de este equipo se basa por la diferencia de entalpía de la muestra con la de referencia. Cuando la entalpía es negativa significa que ha absorbido calor, es una transición endotérmica, esta transición refleja la temperatura de fusión (T_m). Sin embargo, cuando la entalpía es positiva libera calor es por lo que se comporta como una transición exotérmica y este refleja la temperatura de cristalinidad (T_{cc}). Por último, la transición vítrea (T_g) se distingue por un salto de la línea base derivada por un cambio de ordenación de las cadenas poliméricas. Tanto la transición endotérmica como la exotérmica, permite calcular el % de cristalinidad a partir del área encerrada en estas transiciones. La fórmula que se emplea es la siguiente:

$$\%X_C = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^\circ * (1 - \omega)} * 100$$

Siendo:

ΔH_m	Entalpía de fusión (J/g)
ΔH_{cc}	Entalpía de cristalización (J/g)
ΔH_{cc}°	Entalpía de fusión teórica para un polímero completamente cristalino. El PLA adquiere un valor de 93 (J/g)
$(1 - \omega)$	Fracción de peso

III. Experimental

Este ensayo se ha empleado la norma UNE EN ISO 11357 y el equipo empleado es Mettler-Toledo DSC 821. (Schwerzenbach, Suiza). Puede trabajar con nitrógeno o con aire, trabaja en un rango de temperatura de -50°C hasta 700°C con un error del $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ en la medida.



Figura 28. Equipo calorimetría diferencial de barrido (DSC) empleado en la obtención de las transiciones térmicas

El programa térmico que se ha empleado para el ensayo es de una sola etapa de 25°C hasta 280°C a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en flujo de aire. Los pesos de las probetas están comprendidas entre 6 - 8 mg y se han utilizado crisoles estándar.

III.3.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Es una técnica que permite muy utilizada para analizar las reacciones de descomposición de materiales, es decir, pierde masa a partir del aumento de la temperatura. Mediante este análisis se puede estudiar los procesos físicos o químicos que experimenta dicho material a partir del aumento de la temperatura.

En este estudio se ha utilizado una balanza termogravimétrica Linseis TGA PT1000 (Selb, Alemania) y emplea la norma UNE-EN ISO 11358-1. El ensayo se ha realizado a una temperatura inicial de 40°C hasta 800°C a una velocidad de

III. Experimental

calentamiento de 20°C/min, con una atmosfera de aire. El peso de las muestras está comprendido entre 5 - 10 mg de muestra y se utilizan para su análisis celdas de alúmina de 90 µL.



Figura 29. Balanza termogravimétrica Linseis

III.3.3. Determinación de la capacidad antioxidante

Para la determinación de la capacidad antioxidante de los films se realiza un ensayo de migración específica en un simulante alimentario graso (Simulante D1: 50% etanol y 50% agua). Para ello, se utilizan trozos de films de dimensiones 15 mm x 15 mm y se introducen en botes cerrados conteniendo 4,5 mL del Simulante D1 durante 10 días a 40 °C en una estufa. La actividad antioxidante se determina mediante la disminución de la absorbancia del radical 2,2-difenil-1-picrilhidracilo hidratado (DPPH) en un espectrofotómetro UV (Varian Cary). Para ello, se añade 0,3 mL de una disolución etanólica de DPPH 2 mM a 2,7 mL de muestra de simulante D1. La absorbancia a 518 nm se determina 15 minutos después de iniciada la reacción y los resultados se expresan como la capacidad de secuestrar radicales (CSRL, %), según la fórmula:

$$CSRL (\%) = \frac{Abs_{Control} - Abs_{Muestra}}{Abs_{Control}} * 100$$

III. Experimental

Donde $Abs_{Control}$ es la absorbancia de DPPH en una muestra de etanol puro y $Abs_{Control}$ es la absorbancia de DPPH en una muestra de simulante D1 después de estar 10 días en contacto con el alimento o de una dilución de la misma.

III.3.4. Determinación grado desintegración

Este ensayo permite obtener el grado de desintegración del material plásticos bajo condiciones de compostaje simulado en un laboratorio, este proceso se lleva a cabo por la EN ISO 20200.

Es necesario emplear un reactor que este aireado para realizar el compostaje, este consta de una mezcla de residuos vegetales, ocasionalmente asociados a otro material orgánico y que tiene un contenido de minerales limitados. La composición de este residuo se describe en la tabla 8

Tabla 8. Composición que debe contener el reactor

Material	Masa seca %
Serrín	40
Alimento para conejos	30
Compost maduro	10
Almidón de maíz	10
Sacarosa	5
Aceite de maíz	4
Urea	1
Total	100
NOTA 1 Se debe utilizar serrín de madera no tratada. Es preferible utilizar madera de árboles de hoja caduca. El serrín se debe tamizar en un tamiz de 5 mm, antes de utilizarlo.	
NOTA 2 El alimento para conejos debe ser un producto comercial a base de alfalfa (<i>Medicago sativa</i>) y harina vegetal. Si se utiliza un producto con una composición diferente, ésta debe indicarse en el informe del ensayo. El contenido en proteína del alimento para conejos debe ser aproximadamente del 15% y el contenido en celulosa de aproximadamente el 20%.	

III. Experimental

Según la norma, el reactor de compostaje que se emplea es una caja de polipropileno con una tapa que asegura la hermeticidad con las siguientes medidas 30 cm x 20 cm x 10 cm (largo, ancho, alto). En la parte central de los laterales se debe realizar un orificio de 5 mm de diámetro para facilitar el intercambio de gases del recipiente con el exterior.



Figura 31. Reactor empelado para realizar la biodegradación del material utilizado

Los fragmentos del ensayo se deben secar en un horno a 40 ± 2 °C antes de ser colocados en el reactor. Las dimensiones de estos fragmentos deben estar comprendidos en:

Tabla 9. Dimensiones de las probetas a ensayar

Espesor del material de ensayo	Dimensiones de los fragmentos mm
< 5 mm	25 × 25 × espesor original
> 5 mm	15 × 15 × espesor (de 5 mm a 15 mm)

Para este proyecto es necesario emplear 2 reactores debido a la cantidad de muestras que hay y el procedimiento a seguir es el descrito en la tabla 10. Esto permite airear la masa de compostaje mientras tenga suficiente contenido de agua/humedad. En cada periodo, es necesario pesa el reactor para comprobar la diferencia de peso respecto a la inicial, si es necesario, se puede añadir agua destilada siguiendo las pautas de la tabla 10.

III. Experimental

Tabla 10. Procedimiento a seguir en la degradación del material

Duración desde el comienzo del ensayo días	Operación
0	Se registra la masa inicial del reactor
1, 2, 3, 4, 7, 9, 11, 14	Se pesa el reactor y, si fuera necesario, se añade agua para restituir la masa inicial. Se mezcla la materia de compostaje
8, 10, 16, 18, 21, 23, 25, 28	Se pesa el reactor y, si fuera necesario, se añade agua para restituir la masa inicial. No se mezcla la materia de compostaje
30, 45	Se pesa el reactor y, si fuera necesario, se añade agua para restituir la masa al 80% de la masa inicial. Se mezcla la materia de compostaje
Entre 30 y 60, dos veces por semana	Se pesa el reactor y, si fuera necesario, se añade agua para restituir la masa al 80% de la masa inicial. Se mezcla la materia de compostaje
60 y en adelante, dos veces por semana	Se pesa el reactor y, si fuera necesario, se añade agua para restituir la masa al 70% de la masa inicial. Se mezcla la materia de compostaje

Para realizar un análisis del compost es necesario emplear un tamiz en el material, donde se examina la fracción que no pasa a través de este. Es necesario limpiar y secar cada vez que se extrae el tamiz para examinarlo.



Figura 32. Muestreo de la preparación del proceso de biodegradación del material

El material que se recupera del proceso de tamizado se considera material no desintegrado. En cambio, el material que atraviesa es material degradado. El cálculo del grado de desintegración se realiza de la siguiente forma:

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

Donde

m_i Masa seca inicial del material

m_r Masa seca del material recuperado

IV. RESULTADOS

RESULTADOS

IV. RESULTADOS

IV.1. PROPIEDADES MECÁNICAS

Mediante el ensayo de tracción explicado en el punto [III.3.1](#) se obtiene las propiedades mecánicas de resistencia máxima, alargamiento y módulo elástico, entre otras. En la tabla 11 se puede apreciar la evolución de las propiedades para cada composición del PLA

Tabla 11. Propiedades mecánicas de los films de PLA y sus respectivas mezclas

	Resistencia máxima, σ_b (MPa)	Módulo elástico, E_t (MPa)	Alargamiento, $\% \epsilon_b$ (%)
PLA	38,54 ± 6,37	370,39 ± 82,50	2,28 ± 0,13
PLA_DE 1%_R 1,25%	46,94 ± 0,88	484,52 ± 06,16	4,85 ± 0,41
PLA_DE 3%_R 3,75%	39,16 ± 1,47	529,00 ± 56,80	1,58 ± 0,23
PLA_DE 5%_R 6,25%	29,74 ± 2,48	367,42 ± 24,48	4,28 ± 0,79
PLA_R 0,5%	38,66 ± 3,69	460,75 ± 74,74	1,83 ± 0,19
PLA_R 1%	38,41 ± 4,17	509,34 ± 33,76	1,22 ± 0,24
PLA_R 3%	23,21 ± 1,39	312,06 ± 35,58	3,58 ± 0,74
PLA_H 1%_R 1,25%	28,79 ± 2,05	376,88 ± 41,06	3,12 ± 0,38
PLA_H 3%_R 3,75%	35,98 ± 4,64	470,12 ± 83,74	2,74 ± 0,49
PLA_H 5%_R 6,25%	26,02 ± 2,89	294,30 ± 58,64	2,91 ± 0,39

El PLA virgen es un material bastante frágil con un alargamiento del 2,28 %. Este hecho, junto a su módulo elástico de 370 MPa y una resistencia máxima de 38,54 MPa son los responsables de la fragilidad de este.

Se puede apreciar en las mezclas de PLA_DE 1%_R 1,25% y PLA_DE 3%_R 3,75% un aumento de las propiedades mecánicas de resistencia máxima y módulo elástico respecto al PLA puro, debido al efecto del DE ya que actúa en este caso como un refuerzo, ya que incrementa tanto el módulo elástico como la resistencia máxima a la rotura. Por lo general, cuanto se añade refuerzo para beneficiar las propiedades mecánicas, se consigue un aumento en la rigidez del material y por defecto viene influenciado la reducción del alargamiento, provocando que el material sea más frágil [45]. En cambio, la composición de PLA_DE 5%_R 6,25% se reduce considerablemente las propiedades mecánicas, puede venir influenciado por el aceite esencial por la débil interacción de las cadenas moleculares del PLA y por el efecto plastificante del aceite.

IV. RESULTADOS

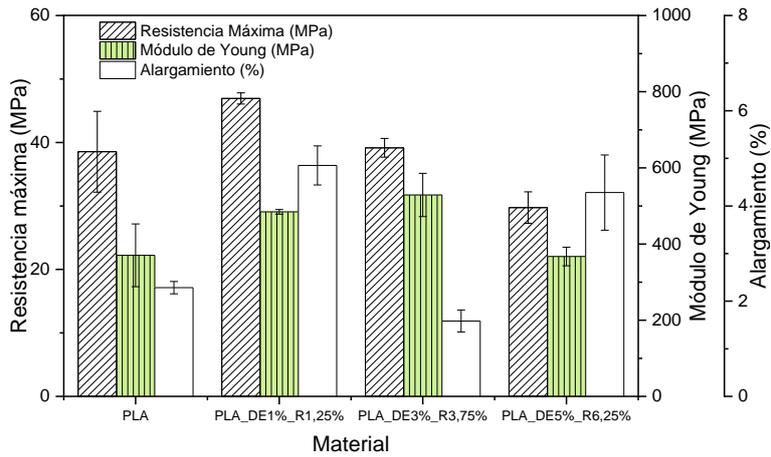
Por otro lado, las composiciones de aceite de romero añadida en la matriz del PLA, se puede observar un incremento en el módulo de Young de 24% respecto a la composición de R0,5% y de 37,5% al de R1%. En cambio, cuando se añade un 3% de peso en la matriz polimérica, disminuye considerablemente las propiedades mecánicas: 40% la resistencia máxima, 16% del módulo de Young y un aumento de la deformación de 57% respecto al PLA puro. Esta reducción de la rigidez del material y aumento de la flexibilidad viene determinada por el aceite esencial ya que puede estar comportándose como plastificante e interactuando débilmente en las cadenas poliméricas. Se puede afirmar y corroborar en la literatura que cuanto mayor es el porcentaje de adición de aceite esencial, en este caso de aceite de romero, puede comportarse como plastificante e interactuar débilmente con las cadenas poliméricas proporcionando al material mayor deformación, pero menor rigidez [51], [52].

La adición de las halloysitas y del aceite esencial no presenta efectos positivos en las propiedades mecánicas. La composición con las propiedades más pobres es la de PLA_H 5%_R 6,25% con una diferencia de resistencia máxima de 12,52 MPa, módulo de Young de 75,7 MPa y el alargamiento aumenta un 1,31 %. La composición de PLA_H 3%_R 3,75%, es la mezcla con la que se obtienen mejores resultados y esto se debe al efecto de las halloysitas ya que interaccionan con las cadenas poliméricas del PLA y mejoran la rigidez del material, pero aumentan la fragilidad del material. En el caso de la última mezcla PLA_H 1%_R 1,25%, la variación de las propiedades mecánicas es insignificante. Esto indica, que es necesario aplicar más porcentaje de halloysita para mejorar las prestaciones.

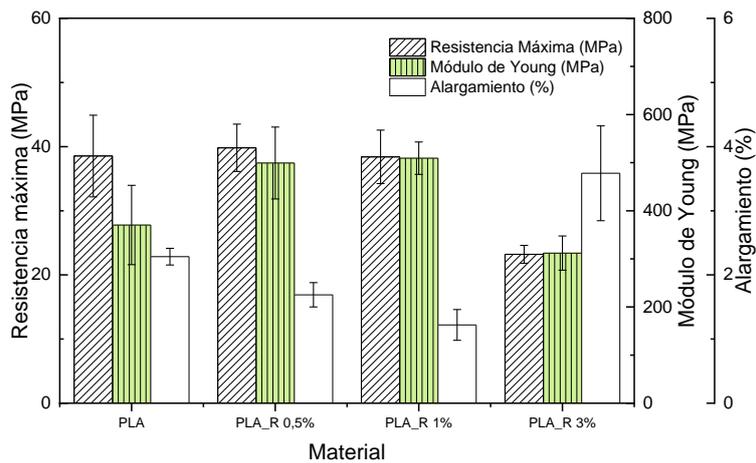
En todas las composiciones se puede apreciar que con el aumento del porcentaje en peso del aceite de romero influye en las propiedades mecánicas. Esto puede venir influenciado por la disminución de la interacción entre las cadenas poliméricas. Esta débil interacción conduce a una reducción significativa de las propiedades [43]. Por otro lado, también puede venir influenciado por la falta de adhesión de la carga con la matriz polimérica [44] para comprobar si hay buena interacción, se debería realizar el ensayo de Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).

IV. RESULTADOS

En la figura 33 se muestra un gráfico de barras de las propiedades mecánicas nombradas en anterioridad: resistencia máxima, módulo de Young y del alargamiento, donde se muestra la evolución de cada propiedad en función de cada composición.

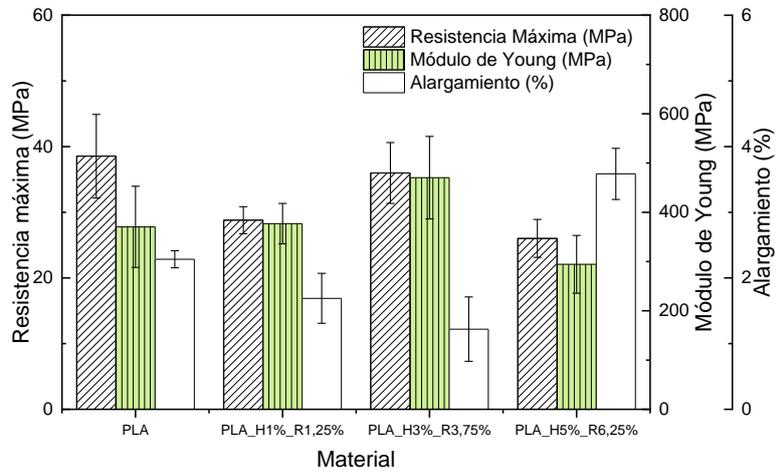


a)



b)

IV. RESULTADOS



c)

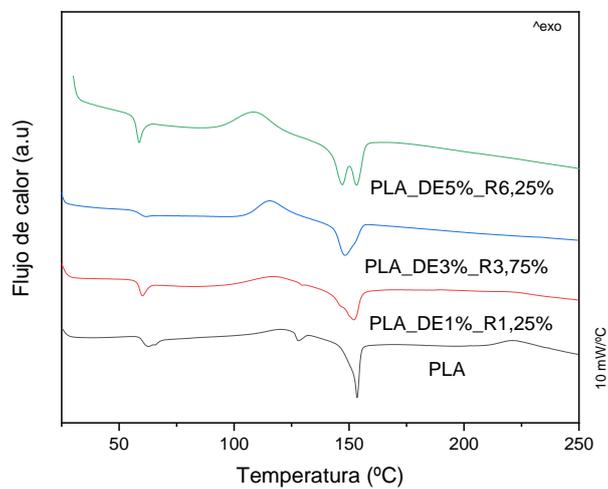
Figura 33. Gráfico de barras correspondiente a la variación de las propiedades mecánicas (Resistencia máxima, módulo de Young y alargamiento). a) PLA con sus respectivas mezclas de D y R. b) PLA con sus respectivas mezclas de R. c) PLA con sus respectivas mezclas de H y R.

IV.2. PROPIEDADES TÉRMICAS

IV.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

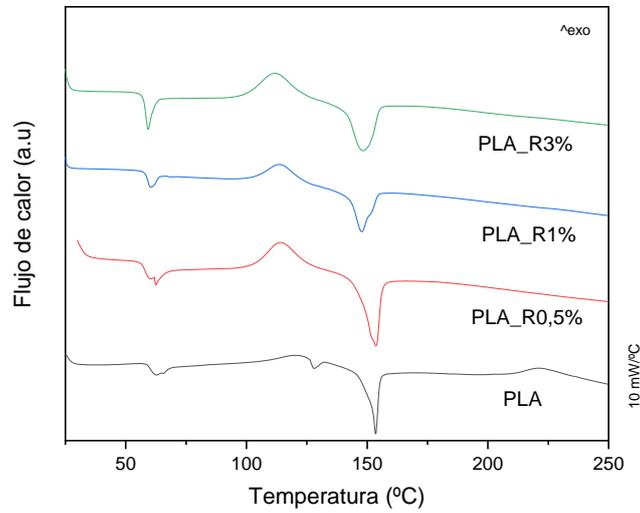
Este ensayo permite identificar la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización en frío (T_{cc}) y temperatura de fusión (T_m). Además, se puede calcular el grado de cristalinidad a partir de la diferencia de entalpías de las transiciones térmicas que sufre el material, para poder extraer este valor se emplea la fórmula explicada en el punto [III.3.2.1](#)

En la figura 34 se representa un gráfico comparativo de diferentes curvas extraídas mediante la técnica del DSC del PLA y sus respectivas mezclas del PLA. La transición vítrea se identifica a partir de un salto de línea de base, la temperatura de cristalización se aprecia como una transición exotérmica. En cambio, la temperatura de fusión es representado por una transición endotérmica.

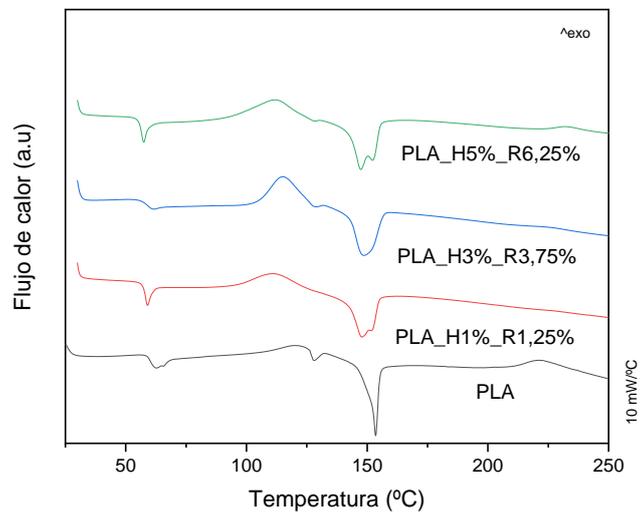


a)

IV. RESULTADOS



b)



c)

Figura 34. Curvas calorimétricas obtenidas mediante un calentamiento desde 25°C hasta 250°C. a) PLA con sus respectivas mezclas de D y R. b) PLA con sus respectivas mezclas de R. c) PLA con sus respectivas mezclas de H y R.

IV. RESULTADOS

En la tabla 12, se muestra un resumen de las propiedades térmicas obtenidas mediante DSC, se presenta valores de T_g , T_{cc} , entalpía de cristalización, temperatura de fusión, entalpía de fusión y grado de cristalización para el PLA puro y sus respectivas mezclas.

Tabla 12. Resumen de las propiedades térmicas obtenidas por el ensayo DSC de los films del PLA y sus respectivas mezclas.

	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J / g)	T_m (°C)	ΔH_m (J / g)	% X_c (%)
PLA	60,29	123,49	9,50	153,52	20,70	12,04
PLA_DE 1%_R 1,25%	58,92	118,10	10,98	152,07	22,67	13,23
PLA_DE 3%_R 3,75%	59,27	115,30	17,37	148,22	22,94	7,05
PLA_DE 5%_R 6,25%	57,69	108,56	12,81	145,00	28,44	22,41
PLA_R 0,5%	58,08	113,98	18,74	153,58	27,34	9,48
PLA_R 1%	59,08	113,94	21,22	147,84	29,44	9,30
PLA_R 3%	58,37	111,63	20,68	148,16	26,03	6,77
PLA_H 1%_R 1,25%	58,08	111,28	16,64	147,66	27,83	12,67
PLA_H 3%_R 3,75%	59,09	115,15	21,53	148,72	22,84	1,42
PLA_H 5%_R 6,25%	56,58	111,98	26,66	147,42	27,75	1,18

A medida que aumenta el porcentaje de adición de aceite de romero y de las distintas partículas adicionadas favorece el inicio de las transiciones térmicas. Esta disminución de las temperaturas viene determinada por el aceite esencial utilizado ya que provoca la inestabilidad térmica en la matriz polimérica y aumenta la movilidad de la estructura cristalina [49].

Respecto al porcentaje de cristalinidad se aprecia una reducción de su valor con el aumento del aceite esencial. Esto viene dado por la débil interacción del aceite de romero en las cadenas poliméricas proporcionando un comportamiento más amorfo en el material y con ello una influencia en sus propiedades mecánicas. Donde hay una reducción considerable del grado de cristalinidad es en las mezclas del PLA_H 3%_R 3,75% y PLA_H 5%_R 6,25%, con valores de cristalinidad de 1,42 y de 1,18, esta gran diferencia respecto al PLA puro viene por la rapidez de enfriamiento que ha sufrido el material en el proceso de extrusión y esto incide considerablemente en sus propiedades mecánicas, haciendo que se comporte el material como amorfo, ya que no se ha permitido la reordenación de las cadenas poliméricas.

IV. RESULTADOS

IV.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se realiza el estudio para conocer el inicio de la degradación y el punto de máxima velocidad de degradación. La figura 35 se muestra el gráfico del TGA del PLA puro respecto a sus respectivas mezclas. Por otro lado, en la figura 36 muestra la derivada del TGA (DTG).

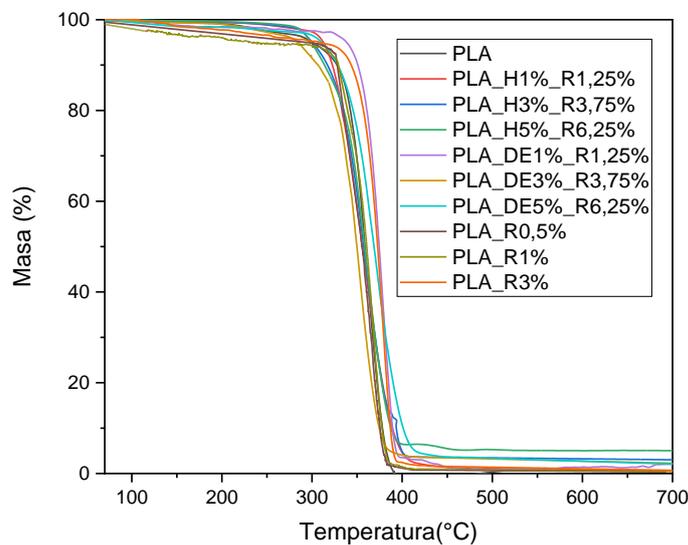


Figura 35. Curvas TGA del PLA pura y sus respectivas mezclas

Esta curva se divide en 3 fases: la primera se refleja como una curva horizontal donde la masa se encuentra constante o tiene pequeñas variaciones de peso respecto a la temperatura, la segunda fase se muestra un cambio brusco de la pendiente debido a la pérdida de masa respecto a la evolución de la temperatura y la última fase, se muestra ligeras variaciones de peso con tendencia a volverse constante [47]

Como se aprecia en las curvas del TGA, se muestra una estabilidad hasta 250°C. Por lo general, en esta fase no tiene una pérdida de masa como tal y se atribuye a cambios físicos. Alrededor de 330°C es cuando comienza la segunda fase, donde aumenta considerablemente la velocidad de descomposición debido a la rotura de las cadenas

IV. RESULTADOS

poliméricas y formación de volátiles.[48]. La última etapa, muestra una leve variación de masa derivada por la descomposición de las cenizas.

En las mezclas de aceite esencial añadida directamente en la matriz polimérica, se observa una pequeña disminución en el peso del PLA por debajo de 200°C debido a la evaporación del aceite de romero en cada mezcla. Aun así, los termogramas del TGA muestra que las mezclas son estables por debajo de 200°.

En el caso de la DTG, la máxima velocidad de degradación está comprendida entre 325°C hasta 425 °C. Para todas las muestras ensayadas los valores están entre 353 y 378°C, representa la temperatura donde se produce una mayor variación de peso respecto a la temperatura

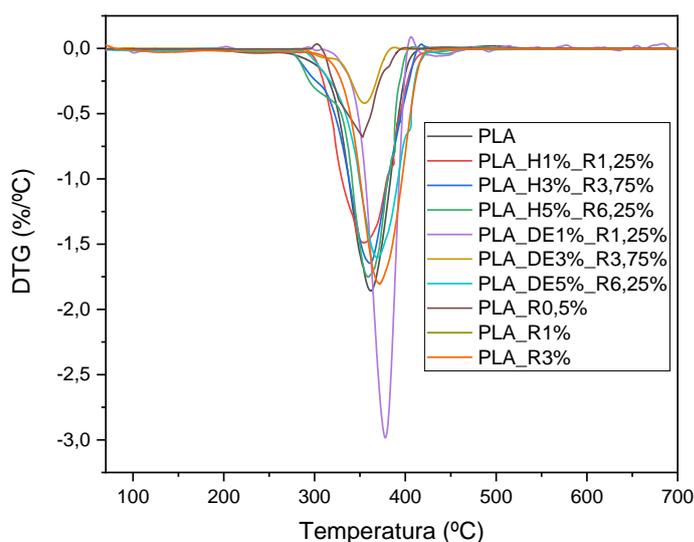


Figura 36. Curvas DTG del PLA puro y sus respectivas mezclas

En la tabla 13, se muestra un resumen de los valores obtenidos de las gráficas anteriores. Dicha tabla contempla: el inicio de la degradación, siendo $T_{5\%}$, La temperatura final de degradación, siendo $T_{90\%}$ y la máxima velocidad de degradación viene reflejada por el pico de la derivada (DTG) y se representa como $T_{m\acute{a}x}$.

IV. RESULTADOS

Tabla 13. Resumen de las propiedades térmicas obtenidas por el ensayo TGA de los films del PLA y sus respectivas mezclas.

Material	T _{5%} (°C)	T _{90%} (°C)	T _{máx} (°C)
PLA	323	378	366
PLA_DE 1%_R 1,25%	338	389	378
PLA_DE 3%_R 3,75%	284	373	360
PLA_DE 5%_R 6,25%	310	400	358
PLA_H 1%_R 1,25%	312	389	354
PLA_H 3%_R 3,75%	300	393	361
PLA_H 5%_R 6,25%	298	388	359
PLA_R 0,5%	293	375	353
PLA_R 1%	231	377	362
PLA_R 3%	308	386	372

Cabe destacar, que cuanto mayor porcentaje se añade, puede afectar a la estabilidad de térmica del material e iniciarse antes la degradación del material como se puede apreciar en la tabla anterior, aun así, esta pequeña variación no incide en la funcionalidad del material ya que se trata de variaciones mínimas comparadas con el PLA puro. De forma general, la incorporación de halloysitas y diatomeas proporcionan estabilidad térmica al material provocando un retardo en el inicio de la degradación debido a las interacciones con las cadenas poliméricas.

IV.3. CAPACIDAD ANTIOXIDANTE

Para corroborar la capacidad activa antioxidante de los materiales se realizan estudios de la migración de componentes activos desde los films hacia un simulante alimentario graso durante un periodo de 10 días. Los resultados se expresan como la capacidad de secuestrar radicales DPPH (CSRL%), y se resumen en la Tabla 14. Se puede observar que los materiales exhiben propiedades antioxidantes. En el caso de las muestras en las que se añade el aceite esencial directamente a la matriz polimérica, cuanto mayor porcentaje se añade de aceite de romero se observa mayor capacidad antioxidante alcanzando una CSRL superior al 30% en el caso de la muestra con mayor cantidad de aceite de romero (3% en peso). Los mayores potenciales antioxidantes se observan en los materiales en los que la adición del aceite de romero es encapsulada en DE y H. Sin embargo, a diferencia de la adición directa del aceite de romero a la matriz polimérica, en el caso de la adición de la tierra de diatomeas y la halloysita, se observa mayor capacidad antioxidante a los porcentajes más bajos de adición (1% en peso de DE o H se observa CSRL entre 35% y 45%), y a medida que aumenta el porcentaje de carga se observa una reducción de los valores de CSRL. Esta mayor capacidad antioxidante en los materiales con menor adición de carga puede deberse a que a estas concentraciones las cargas se encuentran homogéneamente dispersas en la matriz polimérica y, de esta manera, su capacidad de liberación sostenida se ve favorecida.

Tabla 14. Resumen de las propiedades antioxidantes medidas como la capacidad de secuestrar radicales, obtenidas mediante el método DPPH de los films del PLA y sus respectivas mezclas.

Material	CSRL (%)
PLA	-
PLA_R 0,5	12,7 ± 1,0
PLA_R 1%	22,1 ± 2,6
PLA_R 3%	32,9 ± 0,3
PLA_DE 1%_R 1,25%	43,3 ± 3,3
PLA_DE 3%_R 3,75%	28,8 ± 1,6
PLA_DE 5%_R 6,25%	27,6 ± 0,7
PLA_H 1%_R 1,25%	37,3 ± 0,7
PLA_H 3%_R 3,75%	22,4 ± 0,3
PLA_H 5%_R 6,25%	43,8 ± 6,5

IV. RESULTADOS

IV.4. DETERMINACIÓN GRADO DESINTEGRACIÓN

Uno de los puntos más críticos en el sector del envase es el residuo que se genera, por esa razón, se procede analizar los resultados obtenidos del PLA con sus respectivas mezclas, donde se sigue el procedimiento establecido en el punto [III.3.4](#). Durante el transcurso del ensayo de desintegración, se fueron extrayendo muestras para observar la evolución estructural y determinar el porcentaje de reducción de la muestra.

La adición de la tierra de diatomeas afecta a la apariencia inicial de las películas, a medida que aumenta este porcentaje más oscurecido es. En cambio, cuanto mayor es el porcentaje de halloysita presenta un color más rosado como se puede observar en la tabla 15. A partir del día 7, comienza a fracturarse en fragmentos las composiciones con mayor porcentaje de tierra de diatomeas, halloysita y de aceite esencial. En cambio, para bajos porcentajes de adición en la matriz y el PLA puro en sí, se observa el inicio de la fracturación en fragmentos 7 días después. Las muestras comienzan a oscurecer su tonalidad de color a partir del día 14.

Tabla 15. Evolución de la desintegración de las muestras del PLA.

Días	PLA	PLA_DE1%_R1,25%	PLA_DE3%_R3,75%	PLA_DE5%_R6,25%	PLA_H1%_R1,25%	PLA_H3%_R3,75%	PLA_H%_R6,25%	PLA_R0,5%	PLA_R1%	PLA_R3%
0										
7										
14										
21										
28										

IV. RESULTADOS

A pesar de que las mezclas comiencen antes a fracturarse, los valores obtenidos son casi similares al PLA. Esto indica; con porcentajes bajos de adición de aceite esencial, halloysita y diatomitas, no tiene un impacto negativo en la desintegración del PLA. En el caso que se aumente dicho porcentaje, sí que se aprecia un pequeño aumento de la desintegración como se puede observar en la figura 37. En definitiva, la adición de estos compuestos no altera la desintegración del material y se comporta prácticamente de la misma forma.

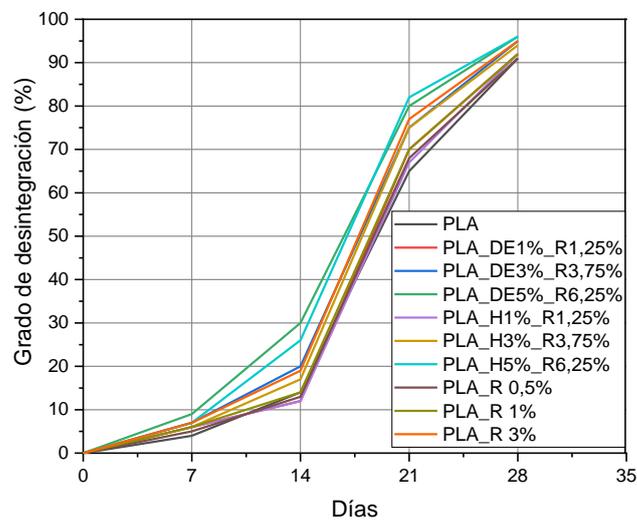


Figura 37. Gráfico representativo del grado de desintegración del PLA puro y sus respectivas mezclas.

V. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

V.1. Conclusiones

En el ensayo de tracción que se realizó en los filamentos se pudo determinar que la adición del aceite de romero encapsulado en DE y H con el PLA en bajos porcentajes, aumenta ligeramente las propiedades mecánicas resistentes del material. En cambio, con el aumento de porcentaje de la carga y de aceite romero, se observa una reducción de dichas propiedades mecánicas resistentes presentando el material y comportamiento más dúctil incrementando ligeramente su alargamiento a rotura. Esto indica que en bajos porcentajes de aceite esencial las partículas adicionadas incrementen la rigidez y la resistencia del material, pero el aceite en mayores cantidades se comporta como una adición plastificante.

También puede venir influenciado esta reducción de propiedades resistentes por la falta de adhesión de las partículas con la matriz del PLA, se debería de comprobar con el ensayo de Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).

En la caracterización térmica se ha podido demostrar que las mezclas con cargas reforzantes no producen cambios significativos en la estabilidad térmica. En cambio, la adición directa del aceite de romero en la matriz del PLA, se refleja inestabilidad mediante una disminución más pronunciada de las transiciones térmicas.

Las mezclas con aceite de romero encapsulando en DE y H adicionadas al 1% en peso fueron las que demostraron mayor capacidad antioxidante. La menor capacidad antioxidante observada a mayores concentraciones de carga y/o para las muestras en que el aceite de romero es adicionado directamente puede deberse a la falta de adhesión de las partículas con la matriz del PLA a mayores concentraciones (3% y 5% en peso) y a la evaporación del aceite de romero durante el proceso, respectivamente.

La determinación del grado de desintegración muestra que la incorporación de estas cargas y el principio activo no altera la biodegradabilidad del material, siendo casi similares los valores obtenidos.

VI. APÉNDICES

APÉNDICES

VI. APÉNDICES

VI.1. REFERENCIAS

- [1] F. L. S. R. E. M. Mijares, "Introducción a la ciencia de los polímeros," vol. 1, 2015.
- [2] M. P. Arrieta, J. López, A. Hernández, and E. Rayón, "Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications," *Eur. Polym. J.*, vol. 50, no. 1, pp. 255–270, 2014
- [3] R. Balart, J. López, L. Sánchez, and A. Nadal, "Introducción a la ciencia e ingeniería de polímeros," pp. 42–56, 2001.
- [4] D. Zapata, R. Pujol, and F. Coda, "Polímeros biodegradables: una alternativa de futuro a la sostenibilidad del medio ambiente," *Técnica Ind.*, vol. 297, pp. 76–80, 2012,
- [5] S. Los, B. J. Almagro Torres, and A. Labeaga Viteri, "Polímeros biodegradables. Importancia y potenciales aplicaciones," *Files.Bartolomevazquezbernal. ...*, pp. 1–50, 2018.
- [6] S. García, "REFERENCIAS HISTÓRICAS Y EVOLUCIÓN DE LOS PLÁSTICOS," 2009.
- [7] D. B. Perelló, "Influencia de la presencia de materiales plásticos biodegradables en la recuperación de residuos de envases y embalajes," 2018.
- [8] PlasticsEurope, "Plastics - the Facts 2019," 2019.
- [9] G. Herryman Munilla, Maribel; Blanco Carracedo, "Ácido láctico y poliláctico: Situación actual y tendencias," *ICIDCA Sobre los Deriv. la Caña Azúcar*, vol. 39, no. 1, pp. 49–59, 2005.

VI. APÉNDICES

- [10] R. T. De Silva, P. Pasbakhsh, K. L. Goh, S. P. Chai, and J. Chen, "Synthesis and characterisation of poly (lactic acid)/halloysite bionanocomposite films," *J. Compos. Mater.*, vol. 48, no. 30, pp. 3705–3717, 2014.
- [11] M. S. Singhvi, S. S. Zinjarde, and D. V. Gokhale, "Polylactic acid: synthesis and biomedical applications," *J. Appl. Microbiol.*, vol. 127, no. 6, pp. 1612–1626, 2019.
- [12] P. VanWouwe, M. Dusselier, E. Vanleeuw, and B. Sels, "Lactide Synthesis and Chirality Control for Polylactic acid Production," *ChemSusChem*, vol. 9, no. 9, pp. 907–921, 2016.
- [13] R. Auras, B. Harte, and S. Selke, "An overview of polylactides as packaging materials," *Macromol. Biosci.*, vol. 4, no. 9, pp. 835–864, 2004.
- [14] L. Serna C., A. Rodríguez de S., and F. Albán A., "Ácido Poliláctico (PLA): Propiedades y Aplicaciones," *Ing. y Compet.*, vol. 5, no. 1, p. 16, 2011.
- [15] R. Auras, L. Loong-Tak, Susan E.M SELKE, and HIDETO TSUJI, *Poly(lactic acid) : Synthesis, structures, properties, processing, and applications*. 2010.
- [16] S. Morales and A. Eduardo, "Modificación de las propiedades del ácido Poliláctico (PLA)," pp. 1–97, 2013.
- [17] D. Thesis, "Active films for food packaging based on poly(lactic) acid and starch," no. September, 2017.
- [18] J. Brozek, "Polylactic Acid - Material for biodegradable Apparel and Industrial Textiles," *Chem. List.*, pp. 291–297, 2015.
- [19] M. Pritchard, R. W. Sarsby, and S. C. Anand, *Textiles in civil engineering. Part 2 - natural fibre geotextiles*. 2000.
- [20] L. Atarés and A. Chiralt, "Essential oils as additives in biodegradable films

VI. APÉNDICES

- and coatings for active food packaging," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 48, pp. 51-62, 2016..
- [21] B. Bozin, N. Mimica-Dukic, I. Samojlik, and E. Jovin, "Antimicrobial and antioxidant properties of Rosemary and Sage (*Rosmarinus officinalis* L. and *Salvia officinalis* L., Lamiaceae) essential oils," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 55, no. 19, pp. 7879-7885, 2007.
- [22] P. Tongnuanchan and S. Benjakul, "Essential Oils: Extraction, Bioactivities, and Their Uses for Food Preservation," *J. Food Sci.*, vol. 79, no. 7, pp. 1231-1249, 2014.
- [23] S. Salmieri *et al.*, "Antimicrobial nanocomposite films made of poly(lactic acid)-cellulose nanocrystals (PLA-CNC) in food applications – part B: effect of oregano essential oil release on the inactivation of *Listeria monocytogenes* in mixed vegetables," *Cellulose*, vol. 21, no. 6, pp. 4271-4285, 2014.
- [24] J. M. Alves-Silva, S. M. Dias dos Santos, M. E. Pintado, J. A. Pérez-álvarez, J. Fernández-López, and M. Viuda-Martos, "Chemical composition and in vitro antimicrobial, antifungal and antioxidant properties of essential oils obtained from some herbs widely used in Portugal," *Food Control*, vol. 32, no. 2, pp. 371-378, 2013.
- [25] "REGLAMENTO (CE) N o 1935/2004 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO."
- [26] Y. Ruiz-Navajas, M. Viuda-Martos, E. Sendra, J. A. Perez-Alvarez, and J. Fernández-López, "In vitro antibacterial and antioxidant properties of chitosan edible films incorporated with *Thymus moroderi* or *Thymus piperella* essential oils," *Food Control*, vol. 30, no. 2, pp. 386-392, 2013.

VI. APÉNDICES

- [27] A. P. Longaray Delamare, I. T. Moschen-Pistorello, L. Artico, L. Atti-Serafini, and S. Echeverrigaray, "Antibacterial activity of the essential oils of *Salvia officinalis* L. and *Salvia triloba* L. cultivated in South Brazil," *Food Chem.*, vol. 100, no. 2, pp. 603–608, 2007.
- [28] Y. Lu and L. Y. Foo, "Antioxidant activities of polyphenols from sage (*Salvia officinalis*).pdf," *Food Chem.*, vol. 75, pp. 197–202, 2011.
- [29] Z. Kabouche, N. Boutaghane, S. Laggoune, A. Kabouche, Z. Ait-Kaki, and K. Benlabed, "Comparative antibacterial activity of five Lamiaceae essential oils from Algeria," *Int. J. Aromather.*, vol. 15, no. 3, pp. 129–133, Jan. 2005.
- [30] M. Du, B. Guo, and D. Jia, "Newly emerging applications of halloysite nanotubes: A review," *Polym. Int.*, vol. 59, no. 5, pp. 574–582, 2010.
- [31] M. H. Lee and H. J. Park, "Preparation of halloysite nanotubes coated with Eudragit for a controlled release of thyme essential oil," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 46, pp. 1–7, 2015.
- [32] G. Biddeci *et al.*, "Halloysite nanotubes loaded with peppermint essential oil as filler for functional biopolymer film," *Carbohydr. Polym.*, vol. 152, pp. 548–557, 2016.
- [33] R. Calvert and V. Schaack Bros, "DIATOMACEOUS EARTH."
- [34] A. C. de Greiff, "Evaluación de las propiedades físicas y reológicas de asfaltos al utilizar las tierras diatomáceas, subproducto de la industria de las grasas como agentes modificadores," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 12 Suppl 1, no. 9, pp. 1–29, 2005.
- [35] J. G. F. Cutipa, "Estudio del comportamiento mecánico de una mezcla termo conformado con material reciclado (Polietileno de alta densidad) con

VI. APÉNDICES

- diatomita para pisos como material alternativo en la construcción," 2015.
- [36] L. A. Fonseca-Páez, K. L. Roa-Bohórquez, E. Vera-López, and G. Peña-Rodríguez, "Microstructure, physical and mechanical properties of kaolin-diatomite composite reinforced with CaCo₃," *DYNA*, vol. 86, no. 210, pp. 323–332, 2019.
- [37] M. Krepker, R. Shemesh, Y. Danin Poleg, Y. Kashi, A. Vaxman, and E. Segal, "Active food packaging films with synergistic antimicrobial activity," *Food Control*, vol. 76, pp. 117–126, 2017.
- [38] M. H. Lee, H. S. Seo, and H. J. Park, "Thyme Oil Encapsulated in Halloysite Nanotubes for Antimicrobial Packaging System," *J. Food Sci.*, vol. 82, no. 4, pp. 922–932, 2017.
- [39] E. Torres, V. Fombuena, A. Vallés-Lluch, and T. Ellingham, "Improvement of mechanical and biological properties of Polycaprolactone loaded with Hydroxyapatite and Halloysite nanotubes," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 75, pp. 418–424, 2017.
- [40] E. Abdullayev and Y. Lvov, "Halloysite clay nanotubes as a ceramic 'skeleton' for functional biopolymer composites with sustained drug release," *J. Mater. Chem. B*, vol. 1, no. 23, pp. 2894–2903, 2013.
- [41] S. SURINACH, M. BARO, S. BORDAS, N. CLAVAGUERA, and M. CLAVAGUERA-MORA, "La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la ciencia de materiales," *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 31, no. 1, pp. 11–17, 1992.
- [42] J. A. M. Gago, "LA MICROSCOPIA PARA EL ESTUDIO DE MATERIALES Y LÁMINAS DELGADAS."
- [43] K. Limpisophon, M. Tanaka, and K. Osako, "Characterisation of gelatin-

VI. APÉNDICES

- fatty acid emulsion films based on blue shark (*Prionace glauca*) skin gelatin.”
- [44] I. Cacciotti, S. Mori, V. Cherubini, and F. Nanni, “Eco-sustainable systems based on poly(lactic acid), diatomite and coffee grounds extract for food packaging,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 112, pp. 567–575, Jun. 2018.
- [45] Y. Qin, W. Li, D. Liu, M. Yuan, and L. Li, “Development of active packaging film made from poly (lactic acid) incorporated essential oil,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 103, pp. 76–82, Feb. 2017.
- [46] G. L. Gavril *et al.*, “Influence of medicinal and aromatic plants into risk assessment of a new bioactive packaging based on polylactic acid (PLA),” *Food Chem. Toxicol.*, vol. 132, p. 110662, Oct. 2019.
- [47] A. W. Coats and J. P. Redfern, “Thermogravimetric Analysis A Review*.”
- [48] D. M. Price, D. J. Hourston, and F. Dumont, “Thermogravimetry of Polymers,” in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006, pp. 8094–8105.
- [49] P. B. Rim and J. P. Runt, “Melting Point Depression in Crystalline/Compatible Polymer Blends,” *Macromolecules*, vol. 17, no. 8, pp. 1520–1526, 1984.
- [50] M. Peinado, “Estudio De La Biodegradabilidad Y Desintegración De Películas a Base De Almidón Y Pva Que Incorporan Diferentes Sustancias Antimicrobianas,” p. 51, 2015,
- [51] D. Liu, H. Li, L. Jiang, Y. Chuan, M. Yuan, and H. Chen, “Characterization of Active Packaging Films Made from Poly(Lactic Acid)/Poly(Trimethylene Carbonate) Incorporated with Oregano Essential Oil,” *Molecules*, vol. 21, no. 6, p. 695, May 2016.

VI. APÉNDICES

- [52] G. Kavoori, A. Rahmatollahi, S. Mohammad Mahdi Dadfar, and A. Mohammadi Purfard, "Effects of essential oil on the water binding capacity, physico-mechanical properties, antioxidant and antibacterial activity of gelatin films," *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 57, no. 2, pp. 556-561, Jul. 2014.