



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Agronòmica i del Medi Natural

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica
y del Medio Natural

RECICLAJE ORGÁNICO DE LÁMINAS MULTICAPA
BASADAS EN RECUBRIMIENTOS DOBLES DE
POLIHIDROXIALCANOATO SOBRE SUSTRATO DE
PAPEL

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Agronómica

AUTOR/A: Cortijo González, Claudia

Tutor/a: González Martínez, María Consuelo

Cotutor/a: Torres Giner, Sergio

Director/a Experimental: HERNANDEZ GARCIA, EVA

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022

RECICLAJE ORGÁNICO DE LÁMINAS MULTICAPA BASADAS EN RECUBRIMIENTOS DOBLES DE POLIHIDROXIALCANOATO SOBRE SUSTRATO DE PAPEL

Resumen:

El objetivo de este trabajo es estudiar la compostabilidad de láminas de papel recubiertas, en ambas caras, por films biodegradables de polihidroxi butirato-co-hidroxi valerato (PHBV). Durante trabajos anteriores, se desarrollaron y caracterizaron láminas multicapa de PHBV/papel/PHBV, concluyendo que las mismas son aptas para dar lugar a envases para conservar alimentos o productos desechables en contacto con alimentos. En el presente trabajo se pretende analizar el reciclaje orgánico de estas nuevas láminas multicapa, estudiando el efecto del biopolímero sobre la compostabilidad del papel, mediante la realización de ensayos de biodesintegración en condiciones controladas de temperatura y humedad. Para ello se analizará la compostabilidad de las láminas multicapa de PHBV con papel y se comparará con láminas de papel sin recubrir y films de PHBV sin papel, así como láminas de papel recubiertas con polímeros petroquímicos no biodegradables. Con este estudio se pretende determinar la idoneidad de las nuevas multicapas para aplicaciones sostenibles de envasado de alimentos.

Palabras clave: polihidroxi butirato-co-hidroxi valerato, papel, envases y desechables, conservación de alimentos, economía circular.

Abstract:

The objective of this work is to study the compostability of paper sheets coated, on both sides, with biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) films. During previous works, multilayer sheets of PHBV/paper/PHBV were developed and characterized, concluding that they are suitable to give rise to containers to preserve food or disposable products in contact with food. In the present work it is intended to analyze the organic recycling of these new multilayer sheets, studying the effect of the biopolymer on the compostability of the paper, by carrying out biodesintegration tests under controlled conditions of temperature and humidity. To this end, the compostability of paper multilayers double coated with PHBV will be analyzed and compared with uncoated paper sheets and PHBV films without paper, as well as paper sheets coated with non-biodegradable petrochemical polymers. This study aims to determine the suitability of the new multilayers for sustainable food packaging applications.

Keywords: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), paper, packaging and disposables, food preservation, circular economy.

Autora: Claudia Cortijo González

Tutora: Chelo González Martínez

Cotutor: Sergio Torres Giner

Directora experimental: Eva Hernández García

Valencia, 10 de septiembre 2022

Índice

1. Introducción	1
2. Materiales y métodos	2
2.1. Materiales	2
2.2. Proceso de termosellado.....	3
2.3. Pruebas de compostaje controladas.....	4
2.3.1. Espesor de la lámina.....	4
2.3.2. Biodegradabilidad aeróbica.....	4
2.3.3. Grado de desintegración	4
3. Resultados y discusión	5
4. Conclusiones	11
5. Bibliografía	12

Índice de figuras

Figura 1: (a) Prensa hidráulica utilizada para el proceso de termosellado; (b) Esquema de las multicapas desarrolladas.

Figura 2: Biodegradación de muestras en función del tiempo de la lámina de papel, de las láminas de poli(3-hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato) (PHBV), de tereftalato de polietileno (PET), y de las láminas multicapa de PHBV/Papel/PHBV y PET/Papel/PET.

Figura 3: Desintegración de muestras en función del tiempo de la lámina de papel, de las películas de poli(3-hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato) (PHBV), de tereftalato de polietileno (PET), y de las láminas multicapa de PHBV/Papel/PHBV y PET/Papel/PET.

Figura 4: Fotografías tomadas a diferentes tiempos de compostaje de la lámina de papel, de las láminas de poli(3-hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato) (PHBV), de tereftalato de polietileno (PET), y de las láminas multicapa PHBV/Papel/PHBV y PET/Papel/PET.

1. Introducción

El envasado aumenta la calidad y la seguridad de los alimentos, lo que es esencial para evitar su deterioro y reducir el desperdicio de alimentos [1]. El plástico representa, junto con el papel, el material más utilizado para aplicaciones de envasado de alimentos debido a su disponibilidad a gran escala, su bajo coste de producción, su peso ligero, su transparencia, su flexibilidad, sus buenas propiedades de barrera, su facilidad de procesamiento y su gran versatilidad [2]. Sin embargo, a pesar de estas ventajas, los plásticos convencionales presentan los principales inconvenientes de que los polímeros se sintetizan a partir de una fuente no renovable, no son biodegradables y, además, son difíciles de reciclar, especialmente en el caso de las multicapas. Esto los convierte en una fuente importante de generación de residuos, además los plásticos se acumulan fácilmente en el medio ambiente [3]. De hecho, los materiales plásticos pueden tardar entre 100 y 450 años en biodegradarse, dependiendo del tipo de material utilizado, lo que da lugar a la llamada "contaminación blanca" y a la formación de residuos marinos y microplásticos [4]. Además, los microplásticos pueden ser absorbidos por diferentes especies en la cadena alimentaria, lo que supone una preocupación creciente para los hábitats naturales y la salud humana [5].

Por lo tanto, uno de los principales retos actuales es minimizar el impacto medioambiental de los envases de plástico. Desde esta perspectiva, en los últimos años el uso del papel en los envases representa una opción sostenible debido a que es biodegradable y se puede reciclar fácilmente. Sin embargo, el papel carece de resistencia a la humedad y muestra un bajo rendimiento, por lo que actualmente se recubre con materiales plásticos [6]. Así, las estructuras de envases multicapa basadas en papel se han expandido enormemente durante los últimos años, utilizando diferentes tecnologías de recubrimiento para ofrecer varias funcionalidades, como barrera a los gases y a la humedad, hidrofobicidad, protección antimicrobiana, resistencia al rayado, fuerza cohesiva, etc. [7]. Para el recubrimiento del papel se utiliza una gran variedad de materiales poliméricos, como el polipropileno (PP), el polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), el polietileno (PE), el tereftalato de polietileno (PET) y la poliamida orientada biaxialmente (OPA), entre otros, y, lo que es más importante, sus combinaciones en forma de multicapas con poli(etileno-co-alcohol vinílico) (EVOH) de alta barrera [8]. Estas multicapas de plástico aumentan la barrera contra la humedad, el oxígeno, el olor, la grasa, la rigidez, la tenacidad, la procesabilidad, el coste de fabricación, la resistencia química y la estabilidad térmica. Sin embargo, al igual que otros polímeros petroquímicos, no son biodegradables y deben separarse adecuadamente del papel para su reciclaje, ya que de lo contrario la compostabilidad y reciclabilidad del papel pueden verse afectadas [9].

En este contexto, los biopolímeros pueden resolver las principales restricciones y limitaciones medioambientales de la industria de los envases alimentarios [10]. Por un lado, los biopolímeros pueden obtenerse a partir de fuentes naturales y renovables y, por otro, los artículos de envasado resultantes pueden compostarse o biodegradarse en el medio ambiente [11]. Así pues, algunos biopolímeros son muy prometedores como materiales de revestimiento de papel para aplicaciones de envasado de alimentos, incluidos los polisacáridos (quitosano, almidón, compuestos derivados de la lignocelulosa y alginatos), las proteínas (suero de leche, gluten de trigo y zeína) y, sobre

todo, los poliésteres como el ácido poliláctico (PLA), la policaprolactona (PCL) y los polihidroxicanoatos (PHA) [12]. Entre ellos, los PHAs son poliésteres alifáticos semicristalinos que ofrecen la ventaja de ser sintetizados por microorganismos utilizando fuentes renovables, como azúcares y triglicéridos, y además pueden biodegradarse en condiciones naturales [13]. Por lo tanto, los PHAs ofrecen los beneficios clave sobre los polímeros petroquímicos para reducir la huella de carbono y evitar la "contaminación blanca". El poli(3-hidroxiбутirato) (PHB) es el homopolímero y el tipo más común de PHA, que tiene algunas propiedades físicas similares al PP y al PET [14-16]. Sin embargo, la alta cristalinidad del PHB da lugar a un material rígido y quebradizo que también es difícil de procesar debido a su estrecha ventana de procesamiento y su baja estabilidad térmica [17,18]. Por lo tanto, se ha propuesto más recientemente el uso de copolímeros microbianos, por ejemplo, mediante la inserción de unidades de 3-hidroxi valerato (3HV), lo que da lugar a poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) (PHBV) [19]. En particular, se pueden obtener biopolímeros con una amplia gama de propiedades variando el porcentaje de 3HV, ya que la flexibilidad del copolímero aumenta y su punto de fusión disminuye a medida que aumenta la proporción de comonomero [20,21]. Por ejemplo, el copolímero PHBV con contenidos de 3HV superiores al 10 %mol muestra una menor cristalinidad y un procesamiento térmico mucho mayor [22]. Desde el punto de vista mecánico, el PHBV es también más flexible, dúctil y resistente [23]. Por ejemplo, se ha comprobado que un aumento del 3HV de 0 a 28 mol% mejora significativamente el alargamiento a la rotura y la resistencia al impacto en comparación con el PHB [24]. Por lo tanto, el uso de PHBV para recubrir el papel representa una estrategia altamente sostenible para explorar en el campo del envasado de alimentos.

El objetivo general de este trabajo es desarrollar y comprobar la compostabilidad de láminas de papel recubiertas, por ambas caras, con películas de PHBV biodegradables mediante el proceso de termosellado. Para ello, se prepararon las bicapas mediante un proceso de termosellado. A continuación, se analizó la compostabilidad de las láminas de papel para estimar el efecto del PHBV en la biodegradación del papel y su potencial de reciclaje orgánico.

2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

Las láminas de papel con un gramaje de 220 g.m⁻² y un grosor de 290 μm fueron suministradas por Billerudkornäs-CrownBoard Prestige™ (Solna, Suecia). Según el fabricante, este papel deriva de fibras de madera al 100% y es apto para su uso en contacto con alimentos. Se adquirió una película comercial de PHBV con un contenido de 3HV del 8 mol% y un grosor de 10 μm a GoodFellow Cambridge Limited (Huntingdon, Reino Unido) con la referencia BV301010. Este grado también está certificado por el proveedor para su uso en contacto con alimentos. Un film multicapa petroquímico de alta barrera basado en PET y EVOH, con un espesor total de 100 μm, se obtuvo de Cryovac Inc. (Sealed Air Spain, Buñol, España) con la referencia comercial Cryovac® Darfresh® VST300E TOP WEB. Este film está diseñado por el fabricante para bandejas de sellado de PET en aplicaciones de alta barrera.

El nitrato de magnesio ($Mg(NO_3)_2$) y el pentóxido de fósforo (P_2O_5) fueron proporcionados por Panreac Química SLU (Castellar del Vallés, Barcelona, España). Para las pruebas de biodegradabilidad se utilizó compost maduro (Abonos Naturales Hnos. Aguado S.L., Toledo, España), vermiculita (Leroy Merlin Valencia, España) y celulosa microcristalina (CMC) (Sigma Aldrich, Madrid, España), esta última se utilizó como material de referencia. Otros componentes utilizados en la prueba de desintegración fueron aceite de germen de maíz refinado (Koipe, Córdoba, España), serrín (Productos de limpieza Adrián, Valencia, España), sacarosa (Azucarera Ebro, Madrid, España), pienso para conejos (Super Feed S.L, Madrid, España), urea (Urea Prill Foods 2022, 11, 243 3 de 15 46%, Antonio Tarazona S.L., Silla, Valencia, España), y almidón de maíz (Roquette Laisa, Benifaió, Valencia, España).

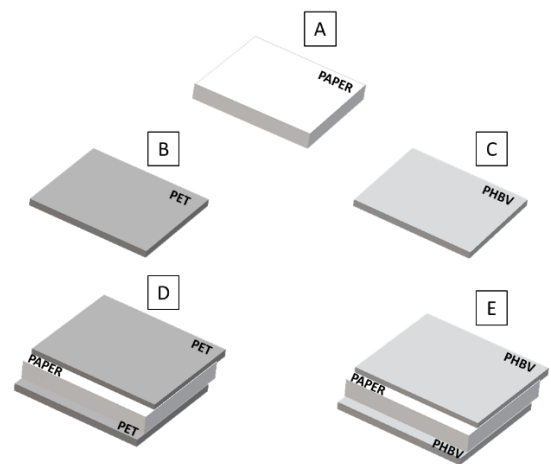
2.2. Proceso de termosellado

Antes de preparar las muestras, las láminas de papel se secaron en una estufa de vacío (TEM-TJP Selecta, SA, Barcelona, España) a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h y posteriormente se almacenaron en un desecador con P_2O_5 (0% HR) a $25\text{ }^\circ\text{C}$ hasta su procesamiento.

Las láminas de papel se recubrieron por ambas caras con películas de PHBV mediante un proceso de termosellado. Para ello, las láminas de papel comercial y las películas de PHBV se cortaron en tamaños de $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$. A continuación, se colocó una lámina de papel entre dos capas de PHBV y se sometió a un proceso de termosellado en una prensa hidráulica (Modelo LP20, Engineering Labtech, Samutprakarn, Tailandia). Basándose en estudios anteriores, el proceso de termosellado se realizó a $140\text{ }^\circ\text{C}$ y 8 s, manteniendo la presión constante a 20 bar. Finalmente, las multicapas resultantes se enfriaron a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$). El mismo proceso se llevó a cabo con las películas de PET a $160\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 s y a una presión de 20 bares, ya que estas condiciones eran las óptimas proporcionadas por el fabricante para el termosellado de las películas. La Figura 1 muestra el equipo empleado y el diseño de las multicapas.



(a)



(b)

Figura 1: (a) Prensa hidráulica utilizada para el proceso de termosellado; (b) Esquema de las multicapas desarrolladas.

Las multicapas de PHBV/papel/PHBV y PET/papel/PET resultantes, así como las láminas de papel sin recubrimiento, se almacenaron en un desecador con P₂O₅ a 25 °C durante 15 días antes de analizar su composición. Este acondicionamiento se realizó tanto para ajustar la humedad de las muestras a condiciones de sequedad como para reducir el posible efecto del envejecimiento físico del PHBV.

2.3. Pruebas de compostaje controladas

2.3.1. Espesor de la lámina

El espesor de la lámina se midió con un micrómetro digital (modelo Palmer, Comecta S.A., Barcelona, España, precisión de 0,001 mm). El espesor se midió en diez puntos aleatorios, utilizando ocho muestras para cada formulación.

2.3.2. Biodegradabilidad aeróbica

La biodegradabilidad aeróbica de las películas se determinó en condiciones de compostaje midiendo la cantidad de CO₂ generada según la norma ISO 14855. El compost maduro se mezcló con vermiculita (proporción compost/vermiculita: 3:1) para evitar la compactación del compost y asegurar un buen acceso de oxígeno. Para este análisis, se utilizaron como reactores frascos de vidrio (2L) que contenían dos frascos de PP (60 mL): uno de los frascos contenía 3 g de compost seco mezclado con 1 g de vermiculita y una cantidad de muestra (previamente cortada en cuadrados de 2 mm²) equivalente a 50 mg de carbono, mientras que el otro frasco contenía agua desionizada para asegurar una HR del 100%. Los biorreactores se cerraron y se incubaron durante 45 días a 58 ± 2 °C. Se utilizó como referencia un reactor que sólo contenía compost y otro que contenía CMC mezclado con el compost. El porcentaje de CO₂ generado dentro de los reactores se midió por triplicado utilizando un analizador de CO₂ a lo largo del proceso de biodegradación. El porcentaje de biodegradación se calculó mediante la siguiente ecuación (1), suponiendo que todo el carbono de la muestra se convertía en CO₂:

$$B(\%) = \frac{\sum CO_{2S} - \sum CO_{2B}}{CO_2^{ThS}} \times 100 \quad (1)$$

Donde $\sum CO_{2S}$ es la cantidad acumulada de CO₂ producida en el biorreactor de muestra y $\sum CO_{2B}$ es la cantidad acumulada de CO₂ producida en el biorreactor de blanco.

2.3.3. Grado de desintegración

La desintegración en condiciones simuladas de compostaje se llevó a cabo a 58 ± 2 °C y 55% de HR, para garantizar unas condiciones termófilas controladas, tal y como indica la norma ISO 20200. Las muestras de película de 25 mm × 25 mm se colocaron en bolsas individuales de malla (tamaño de los agujeros de la malla de 1 × 1 mm) y se enterraron en un compost de suelo controlado hecho de serrín (40 % en peso), pienso para conejos (30 % en peso), compost maduro (10 % en peso), almidón de maíz (10 % en peso), sacarosa (5 % en peso), aceite de semillas de maíz (4 % en peso) y urea (1 % en peso). Las muestras se desenterraron periódicamente de la instalación de compostaje. Las bolsas de malla que contenían las muestras se limpiaron suavemente con un cepillo suave para eliminar los residuos de compost adheridos y se pesaron con una balanza

analítica. En el momento inicial y a lo largo del estudio, se pesaron los reactores y, si era necesario, se añadió agua desionizada para restablecer la masa inicial, tal como especifica la norma ISO 20200. Se extrajeron del reactor bolsas de malla, cada una con un cuadrado de muestra, a diferentes tiempos de control para realizar el análisis morfológico visual. La pérdida de peso durante la desintegración se calculó mediante la ecuación (2):

$$\text{Pérdida de peso (\%)} = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Donde W_0 es el peso seco inicial de la muestra y W_t es el peso de la muestra después de un tiempo de enterramiento t . Todas las pruebas se realizaron por triplicado para garantizar la fiabilidad.

3. Resultados y discusión

Según la norma ISO 17088, el compostaje es el tratamiento aeróbico de las partes plásticas biodegradables de los residuos de envases que consumen oxígeno y producen, en condiciones controladas y mediante microorganismos, biomasa, compuestos inorgánicos, CO_2 y agua. Además, este proceso deben realizarlo sin dejar residuos visibles distinguibles o tóxicos. Por lo tanto, la evaluación de la compostabilidad incluye tres fases: desintegración, biodegradación y ecotoxicidad [25]. Aunque para los envases de papel el reciclaje podría resultar económica y energéticamente más favorable que el compostaje, en algunos casos puede no ser práctico debido a los excesivos requisitos de clasificación y limpieza [26]. Por lo tanto, la compostabilidad de estructuras multicapa de papel puede ser relevante desde un punto de vista sostenible de la gestión de residuos, especialmente en situaciones en las que el reciclaje no es factible.

En cuanto a las características del compost empleado en este estudio como inóculo en las pruebas de biodegradación y desintegración, éste mostró un contenido inicial de materia orgánica (VS) del $90\% \pm 0,9\%$, expresado como sólidos volátiles respecto a los sólidos secos. El contenido de sólidos secos totales (SD) fue del $79\% \pm 1,3\%$ mientras que el valor del pH fue de 8,1, medido según la norma ISO 14855. A continuación, la Figura 2 muestra los resultados del proceso de biodegradación aeróbica de los films y láminas en condiciones de compostaje controlado, siguiendo el método adaptado de la norma europea EN ISO 14855-1: 2012. Este ensayo se basa en la medición del CO_2 generado en el proceso de biodegradación, que se considera proporcional al porcentaje de degradación química que tiene lugar en las muestras orgánicas. Para ello, las muestras fueron sometidas a condiciones ambientales de compostaje a escala de laboratorio a una temperatura de 58 ± 2 °C durante un periodo total de tiempo de 45 días. Adicionalmente, la celulosa microcristalina, es decir, la CMC, también fue ensayada en las mismas condiciones y utilizada como referencia positiva. Finalmente, se estimó la cantidad máxima teórica de CO_2 que puede resultar de la biodegradación de las muestras a partir de su contenido teórico de carbono.

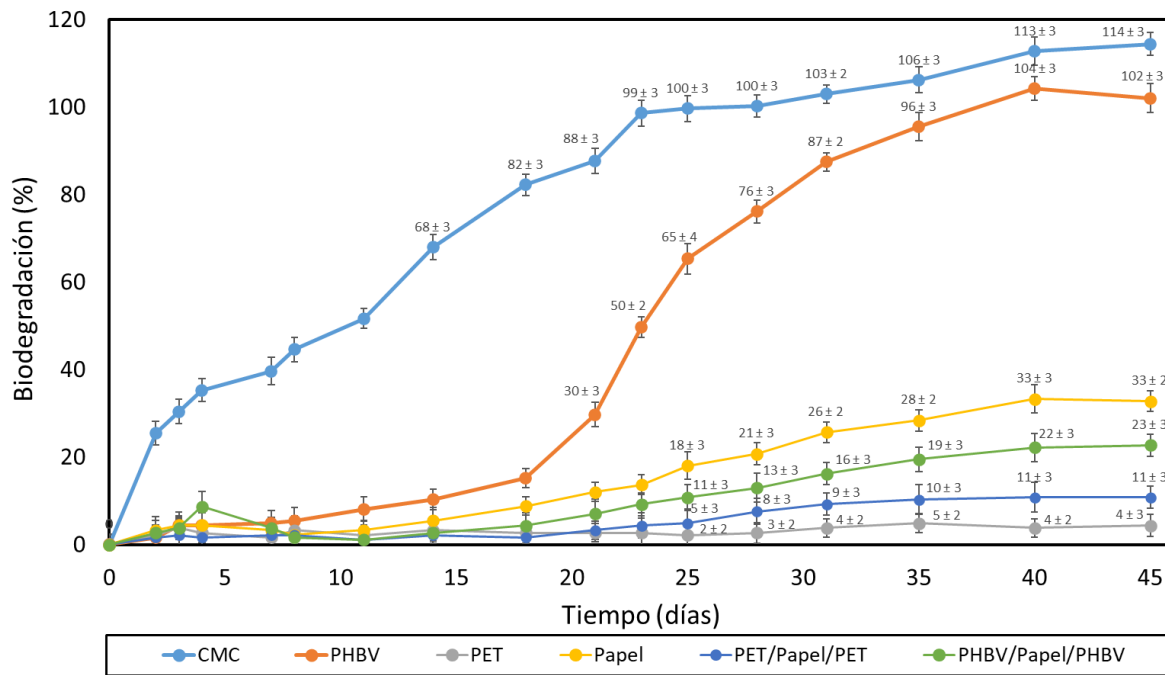


Figura 2: Biodegradación de muestras en función del tiempo del film de celulosa microcristalina (CMC), lámina de papel, lámina de poli(3-hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV), lámina de tereftalato de polietileno (PET) y de las láminas multicapa de PHBV/Papel/PHBV y PET/Papel/PET.

Se pudo observar que tanto el CMC como el PHBV se biodegradaron completamente después de aproximadamente 28 y 40 días, respectivamente. Además, estas dos muestras presentaron perfiles sigmoides, que son característicos de las pruebas respirométricas y en las que se pueden distinguir tres fases muy diferenciadas [27]. En el caso particular de la película de PHBV, la muestra presentó un periodo log inicial de 2-15 días, seguido de una fase de biodegradación que se prolongó hasta los días 35-40, y que terminó con una fase de estabilización a partir de los 40 días. La biodegradación del PHBV es esencialmente un proceso enzimático, en el que las exoenzimas de las bacterias y los hongos o las enzimas unidas a la membrana, como las proteasas, las lipasas y las esterases, que están presentes en el suelo de compostaje, hidrolizan las cadenas de biopolíester en sus correspondientes monómeros (hidroxiácidos) [28]. En este proceso, los microorganismos primero colonizan la superficie del biopolímero y luego secretan despolimerasas. Estas últimas hidrolizan los enlaces de éster, dando lugar a cadenas de bajo peso molecular capaces de atravesar las membranas bacterianas externas semipermeables que luego pueden ser metabolizadas. Se observó además que el CMC, después de 45 días, alcanzó un porcentaje de biodegradación de ~114%, lo que se atribuye a un efecto "cebado" que es una sobreestimación del CO₂ liberado que ocurre cuando el inóculo de compost en el reactor que contiene las muestras genera más CO₂ que el inóculo de compost control sin muestra [29]. Este efecto se ha atribuido a la estimulación de la mineralización de la materia orgánica que tiene lugar tras la adición de materia orgánica fácilmente descomponible [30]. Además, como era de esperar, la lámina multicapa de PET no mostró signos de biodegradación, con un porcentaje de sólo el 2-5%, ya que estos polímeros no son biodegradables. En relación con las láminas de papel, se puede observar que estas muestras se biodegradaron mostrando un perfil más

plano, sin embargo, ninguna de ellas alcanzó un valor del 100% tras 45 días de compostaje. En concreto, el papel sin recubrimiento alcanzó un nivel de biodegradación cercano al 33%, mientras que los papeles recubiertos con PHBV y PET mostraron valores de biodegradación del 23% y 11%, respectivamente. En todos los casos, se alcanzó la llamada fase de estabilización (*plateau*), aunque mostrando una pequeña pendiente ascendente perceptible en las curvas. Esto significa que se espera que la biodegradación continúe de forma progresiva y paulatina en las mismas condiciones, degradando el carbono orgánico restante. Sin embargo, según lo establecido por la norma, ninguno de los papeles superó el límite de biodegradación del 70% después de 45 días, cuando se detuvo el ensayo. De esta forma, a las muestras de papel analizadas en este trabajo no se las puede considerar biodegradables en las condiciones aquí ensayadas. Esto fue más notorio en el caso de la lámina de PET/Papel/PET debido a la mencionada no biodegradabilidad de las láminas de polímero petroquímico. Por lo tanto, de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, es aconsejable no permitir que estas últimas muestras entren en plantas de compostabilidad junto a material orgánico y envases compostables. Estos resultados coinciden con el estudio realizado por López-Álvarez et al. [31], quienes demostraron que diferentes tipos de papel no alcanzaron el mismo nivel de biodegradación que el CMC después de 45 días. Estos resultados se asociaron a la presencia de otros compuestos orgánicos en los papeles comerciales, por ejemplo, la lignocelulosa y los ácidos grasos, que son elementos con una elevada potencialidad para retrasar la biodegradación. Además, hay que tener en cuenta el elevado grosor de las láminas de papel empleadas en este estudio, 290 μm . En este sentido se ha demostrado que el empleo de artículos y piezas compostables muy gruesas reducen en gran medida la tasa de compostabilidad de los materiales biodegradables [32].

Por último, se analizó el grado de desintegración durante 180 días ($\%D_{180}$) de las láminas y películas (*films*) expuestas a condiciones ambientales de compostaje a escala de laboratorio a 58 ± 2 °C. Esta prueba proporcionó información sobre el grado de descomposición física de las muestras en fracciones más pequeñas durante el compostaje. La prueba fue validada según el método estándar, que establece que debe alcanzarse una reducción (R) del contenido de sólidos volátiles en la muestra del compost superior al 30%, con una desviación estándar para los valores de $\%D_{180}$ que sea inferior a 10 unidades. En las pruebas de rendimiento, R osciló entre $55\% \pm 4\%$ y $62\% \pm 2\%$, y las desviaciones estándar para los valores de $\%D_{180}$ fueron inferiores a 10, con lo que se validó el protocolo. Así, la Figura 3 muestra la evolución en función del tiempo de la desintegración (pérdida de masa) de las diferentes películas. Como puede observarse, la película de PHBV se desintegró rápidamente en 44 días, mostrando un perfil de desintegración acorde con los resultados de biodegradación descritos anteriormente. En particular, se puede observar que la tasa de desintegración fue inicialmente baja durante los primeros 12 días, tras lo cual la pérdida de masa se produjo muy rápidamente. Finalmente, la tasa se redujo después de 40 días. Por el contrario, la película de PET mostró una pérdida de masa inferior al 1%, que puede estar relacionada principalmente con posibles pérdidas que se produjeron durante la preparación experimental y la manipulación de las muestras, y que forman parte de la variabilidad del error habitual de este tipo de ensayos.

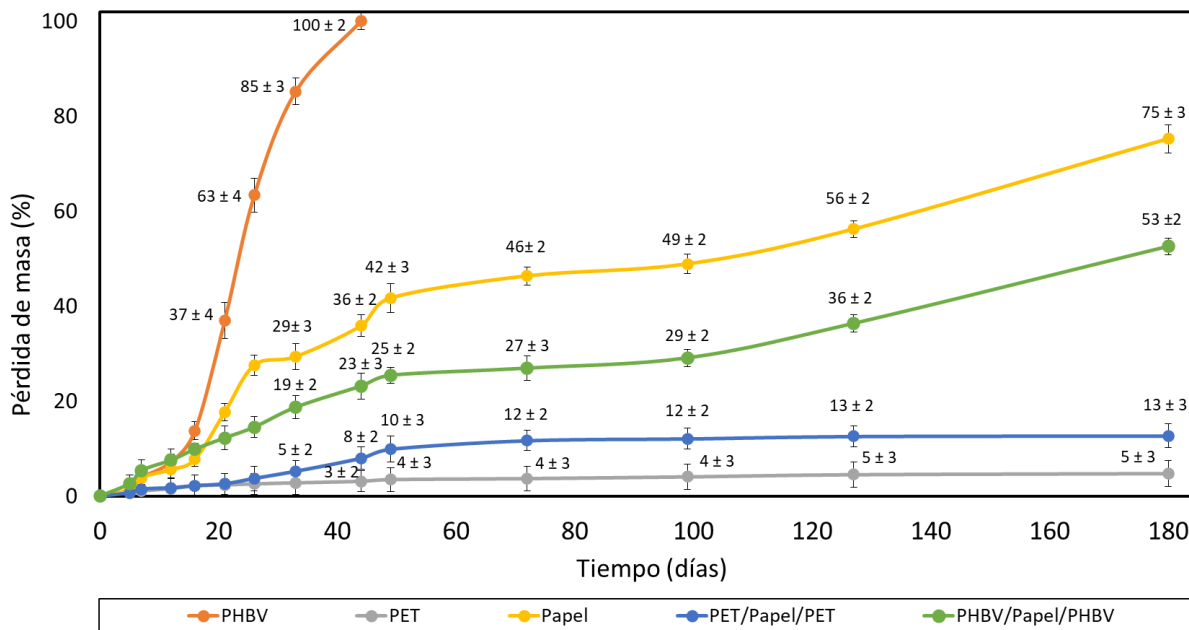
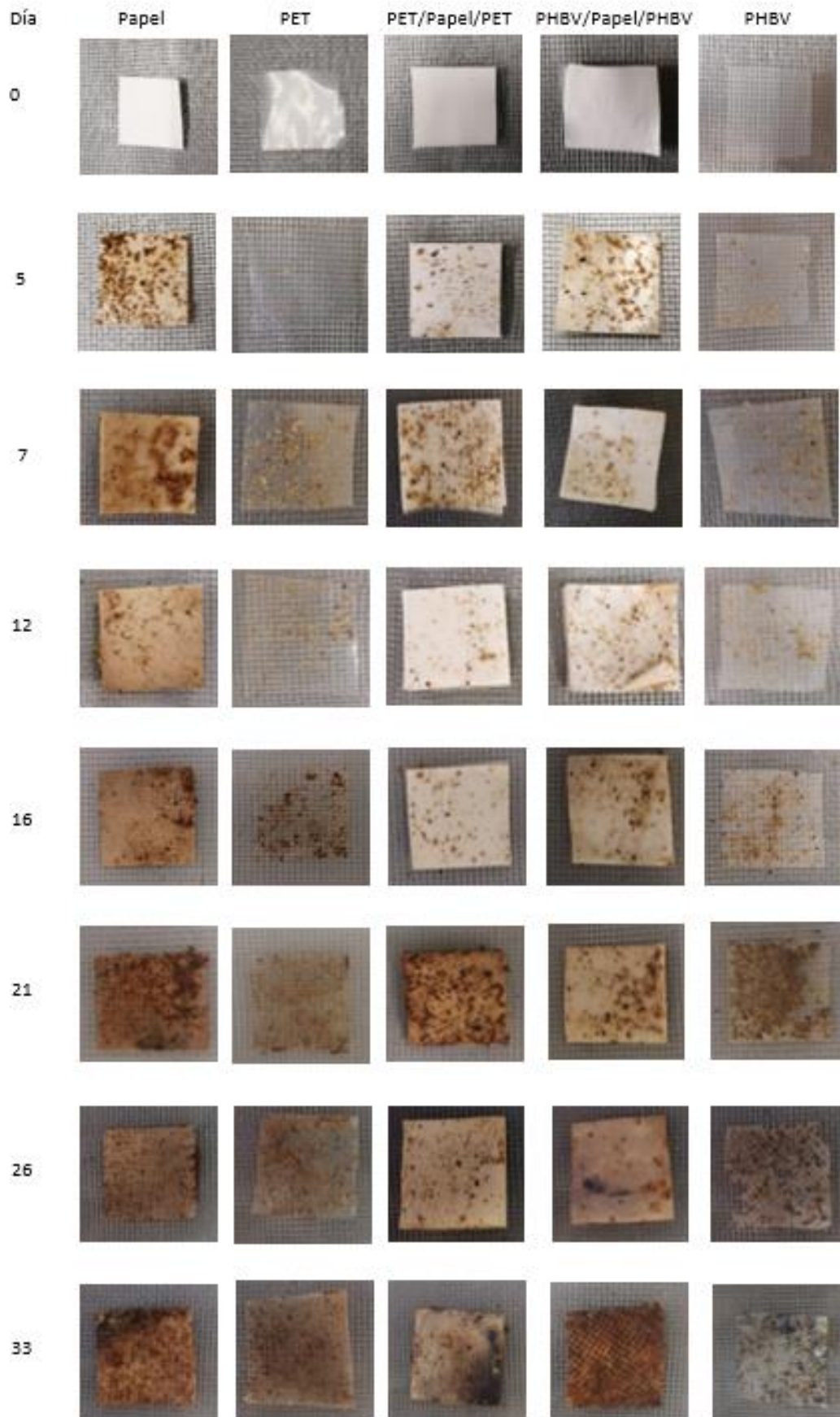


Figura 3: Desintegración de muestras en función del tiempo de la lámina de papel, de las películas de poli(3-hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV), de tereftalato de polietileno (PET), y de las láminas multicapa de PHBV/Papel/PHBV y PET/Papel/PET.

Como también lo corroboran los ensayos de biodegradación, todas las láminas de papel mostraron patrones de desintegración similares. Además, éstas presentaron las citadas tres etapas en las condiciones de compostaje aquí ensayadas, las cuales fueron distinguidas previamente por Seoane et al. [33]. En la primera etapa, correspondiente a los 2-15 días, se observó un bajo grado de desintegración. Además, durante los primeros días, se alcanzó un ligero aumento de la masa de las muestras, que puede estar relacionado con la absorción por parte de la muestra del agua incorporada al medio debido a la alta hidrofilia del papel. Después de esto, se inició una segunda etapa que continuó durante aproximadamente 50 días, tras la cual se alcanzó la última etapa caracterizada por mostrar una estabilización en la cinética de desintegración. En esta segunda etapa, la mayor tasa de desintegración se observó para el papel sin recubrimiento, confirmando que la presencia de la película retrasa el proceso de compostaje del papel. Esta reducción de la tasa de desintegración puede estar relacionada con la menor absorción de agua alcanzada en la muestra de papel debido al carácter hidrofóbico de todos los polímeros, tanto de los poliésteres como de las poliolefinas, lo que pudo dificultar la entrada de microorganismos, necesarios para el proceso de compostaje. Además, las estructuras bicapa son susceptibles de presentar una cantidad proporcionalmente alta de productos de biodegradación, acumulados en la interfase lámina-película, lo que sería responsable de retrasar las tasas de degradación debido a limitaciones difusionales de moléculas. De forma similar al resto de los casos anteriores, la pérdida de masa fue menor en la lámina de PET/Papel/PET debido al mayor espesor y a la falta de biodegradabilidad de los polímeros petroquímicos. En la etapa final, es decir, en la tercera fase, todas las láminas de papel mantuvieron

prácticamente la misma tasa de degradación durante los últimos 100 días. De esta forma, tras 180 días de estudio, las muestras alcanzaron valores de %D₁₈₀ de aproximadamente el 75%, 53% y 13% para las láminas de papel sin recubrimiento, con PHBV y con PET, respectivamente. La gran y relevante diferencia alcanzada en el grado de desintegración final de las láminas de PHBV/Papel/PHBV y de PET/Papel/PET puede atribuirse a la desintegración de la película delgada de PHBV durante la última etapa del compostaje, que favoreció la presencia de materia orgánica y la compostabilidad del papel sin ninguna limitación difusional.

Finalmente, el aspecto visual de las películas y láminas extraídas a diferentes tiempos de desintegración se muestra en la Figura 4. Estas imágenes ilustran claramente el diferente grado de desintegración de las muestras analizadas en este estudio. Al principio del proceso, todas las láminas presentaron una estructura continua, sin agujeros o poros visibles. Además, las muestras mostraron un aumento de la opacidad durante la primera semana como resultado del inicio del proceso de compostaje. A partir de la tercera semana fue cuando comenzaron a detectarse claros signos de erosión en las muestras. En el caso del biopolímero, se puede observar que la película de PHBV se desintegró completamente después de 44 días, mientras que la lámina de PET desarrolló un color marrón sin signos de fragmentación, pero con altas cantidades de partículas de compost adheridas. Por otra parte, todas las láminas de papel mostraron signos de erosión considerable y también fracturas después de 25 días de incubación en el compost, mientras que, después de 180 días, las muestras aparecieron rotas en pequeños trozos, especialmente en el caso de la muestra sin recubrimiento. Además, a la conclusión del ensayo, tanto las láminas de papel sin recubrimiento como las de PHBV/Papel/PHBV ya no se distinguían con facilidad del compost en la malla debido a que los agregados eran de color marrón y presentaban un estado de alta desagregación. En algunos casos, las muestras estaban presente en forma de pequeños fragmentos, menores que el tamaño de la malla, dando lugar a un residuo difícil de visualizar y manipular.



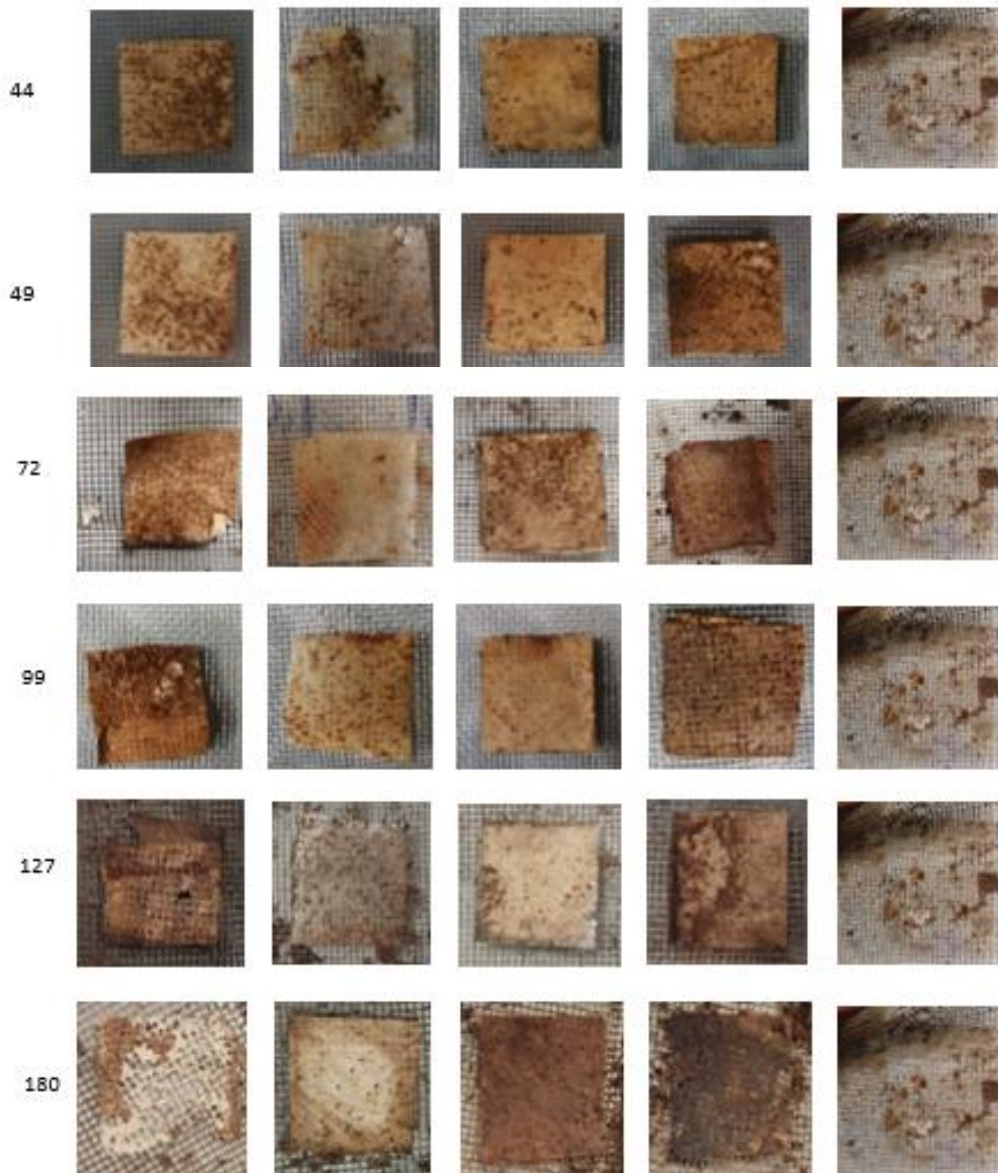


Figura 4: Fotografías tomadas a diferentes tiempos de compostaje de la lámina de papel, de las láminas de poli(3-hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV), de tereftalato de polietileno (PET), y de las láminas multicapa PHBV/Papel/PHBV y PET/Papel/PET.

4. Conclusiones

La Economía Circular es un nuevo concepto de modelo productivo surgido de varias escuelas de pensamiento, donde sus principales objetivos son eliminar el desperdicio, reconstruir el capital natural y crear valor económico utilizando los recursos eficientemente. La Bioeconomía se basa en el empleo de recursos renovables, de la tierra y el mar, para producir alimentos, materiales y energía. De la combinación de ambos surge el concepto de Bioeconomía Circular, dirigida al desarrollo de materiales

reciclables y/o compostables a partir del aprovechamiento de biomasa, residuos y subproductos. En este sentido, el empleo de biomasa como fuente para el desarrollo de nuevos materiales se presenta como una de las estrategias que asocia el mayor grado de sostenibilidad posible dentro del envasado de alimentos. Este proceso recibe el nombre de reciclaje orgánico dado que a partir del compost del envase usado se logra obtener las materias primas necesarias para producir un nuevo material de envasado, siendo de gran interés para los envases multicapa, incluyendo las estructuras basadas en papel.

A partir de los resultados presentes, se puede concluir que las láminas de PHBV/Papel/PHBV presentan una tasa de desintegración más lenta que las estructuras de papel sin recubrimiento, pero mucho mayor que las de PET/Papel/PET. Por lo tanto, el recubrimiento de papel por medio de biopolímeros biodegradables resulta de alto interés para el envasado sostenible de alimentos, especialmente en casos donde la reciclabilidad del papel es complicada o no es posible una correcta separación de capas tras el uso de los envases. Sin embargo, ninguna de las láminas de papel analizadas en el presente estudio cumplió con el plazo establecido para las normas de compostabilidad. Por ello, cuando se requiera llevar a cabo procesos de compostaje, se requerirán tiempos de compostaje más largos, láminas de papel de un espesor menor o incluso se necesitarán otras soluciones novedosas de gestión de residuos. Futuros trabajos explorarán el empleo de dichas condiciones, así como el uso de biomasa producida en el compost resultante como fuente de monómeros o agropolímeros biodegradables en el marco de la Bioeconomía Circular.

5. Bibliografía

1. Sergio, T.-G.; Luis, G.; Leonor, P.-R.; José, A.G.-B. Packaging: Food Waste Reduction. In *Encyclopedia of Polymer Applications*, CRC Press: 2019; 10.4324/9781351019422-120054093.
2. Lagaron, J.M.; Cabedo, L.; Cava, D.; Feijoo, J.L.; Gavara, R.; Gimenez, E. Improving packaged food quality and safety. Part 2: Nanocomposites. *Food Additives & Contaminants* **2005**, *22*, 994-998, doi:10.1080/02652030500239656.
3. Torres-Giner, S.; Figueroa-Lopez, K.J.; Melendez-Rodriguez, B.; Prieto, C.; Pardo-Figuerez, M.; Lagaron, J.M. Emerging Trends in Biopolymers for Food Packaging. In *Sustainable Food Packaging Technology*, 2021; <https://doi.org/10.1002/9783527820078.ch1pp>. 1-33.
4. Hale, R.C.; Seeley, M.E.; La Guardia, M.J.; Mai, L.; Zeng, E.Y. A Global Perspective on Microplastics. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **2020**, *125*, e2018JC014719, doi:<https://doi.org/10.1029/2018JC014719>.
5. Cverenkárová, K.; Valachovičová, M.; Mackuľak, T.; Žemlička, L.; Bírošová, L. Microplastics in the Food Chain. *Life (Basel)* **2021**, *11*, 1349, doi:10.3390/life11121349.
6. Nakaya, M.; Uedono, A.; Hotta, A. Recent Progress in Gas Barrier Thin Film Coatings on PET Bottles in Food and Beverage Applications. *Coatings* **2015**, *5*, 987-1001.
7. Alias, A.R.; Wan, M.K.; Sarbon, N.M. Emerging materials and technologies of multi-layer film for food packaging application: A review. *Food Control* **2022**, *136*, doi:10.1016/j.foodcont.2022.108875.

8. Zhong, Y.; Godwin, P.; Jin, Y.; Xiao, H. Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* **2020**, *3*, 27-35, doi:<https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.11.002>.
9. Gabirondo, E.; Melendez-Rodriguez, B.; Arnal, C.; Lagaron, J.M.; Martínez de Ilarduya, A.; Sardon, H.; Torres-Giner, S. Organocatalyzed closed-loop chemical recycling of thermo-compressed films of poly(ethylene furanoate). *Polymer Chemistry* **2021**, *12*, 1571-1580, doi:10.1039/D0PY01623C.
10. Guillard, V.; Gaucel, S.; Fornaciari, C.; Angellier-Coussy, H.; Buche, P.; Gontard, N. The Next Generation of Sustainable Food Packaging to Preserve Our Environment in a Circular Economy Context. *Frontiers in Nutrition* **2018**, *5*, doi:10.3389/fnut.2018.00121.
11. Pojanavaraphan, T.; Magaraphan, R.; Chiou, B.-S.; Schiraldi, D.A. Development of Biodegradable Foamlite Materials Based on Casein and Sodium Montmorillonite Clay. *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 2640-2646, doi:10.1021/bm100615a.
12. Vartiainen, J.; Shen, Y.; Kaljunen, T.; Malm, T.; Vähä-Nissi, M.; Putkonen, M.; Harlin, A. Bio-based multilayer barrier films by extrusion, dispersion coating and atomic layer deposition. *Journal of Applied Polymer Science* **2016**, *133*, doi:10.1002/app.42260.
13. Arcos-Hernández, M.V.; Laycock, B.; Donose, B.C.; Pratt, S.; Halley, P.; Al-Luaibi, S.; Werker, A.; Lant, P.A. Physicochemical and mechanical properties of mixed culture polyhydroxyalkanoate (PHBV). *European Polymer Journal* **2013**, *49*, 904-913, doi:<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.10.025>.
14. Bucci, D.Z.; Tavares, L.B.B.; Sell, I. Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging. *Polymer Testing* **2007**, *26*, 908-915, doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.06.013>.
15. Kamravamanesh, D.; Kovacs, T.; Pflügl, S.; Druzhinina, I.; Kroll, P.; Lackner, M.; Herwig, C. Increased poly- β -hydroxybutyrate production from carbon dioxide in randomly mutated cells of cyanobacterial strain *Synechocystis* sp. PCC 6714: Mutant generation and characterization. *Bioresource Technology* **2018**, *266*, 34-44, doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.057>.
16. Peelman, N.; Ragaert, P.; De Meulenaer, B.; Adons, D.; Peeters, R.; Cardon, L.; Van Impe, F.; Devlieghere, F. Application of bioplastics for food packaging. *Trends in Food Science & Technology* **2013**, *32*, 128-141, doi:<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2013.06.003>.
17. Fabra, M.J.; Sánchez, G.; López-Rubio, A.; Lagaron, J.M. Microbiological and ageing performance of polyhydroxyalkanoate-based multilayer structures of interest in food packaging. *LWT - Food Science and Technology* **2014**, *59*, 760-767, doi:<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.07.021>.
18. Modi, S.; Koelling, K.; Vodovotz, Y. Assessment of PHB with varying hydroxyvalerate content for potential packaging applications. *European Polymer Journal* **2011**, *47*, 179-186, doi:<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.11.010>.
19. Keshavarz, T.; Roy, I. Polyhydroxyalkanoates: bioplastics with a green agenda. *Current Opinion in Microbiology* **2010**, *13*, 321-326, doi:<https://doi.org/10.1016/j.mib.2010.02.006>.

20. Laycock, B.; Arcos-Hernandez, M.V.; Langford, A.; Pratt, S.; Werker, A.; Halley, P.J.; Lant, P.A. Crystallisation and fractionation of selected polyhydroxyalkanoates produced from mixed cultures. *New Biotechnology* **2014**, *31*, 345-356, doi:<https://doi.org/10.1016/j.nbt.2013.05.005>.
21. Laycock, B.; Halley, P.; Pratt, S.; Werker, A.; Lant, P. The chemomechanical properties of microbial polyhydroxyalkanoates. *Progress in Polymer Science* **2014**, *39*, 397-442, doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.06.008.
22. Anderson, A.J.; Dawes, E.A. Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. *Microbiol Rev* **1990**, *54*, 450-472, doi:10.1128/mr.54.4.450-472.1990.
23. Ebnesajjad, S. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*; 2012; 10.1016/C2011-0-07342-8pp. 1-462.
24. Savenkova, L.; Gercberga, Z.; Bibers, I.; Kalnin, M. Effect of 3-hydroxy valerate content on some physical and mechanical properties of polyhydroxyalkanoates produced by *Azotobacter chroococcum*. *Process Biochemistry* **2000**, *36*, 445-450, doi:[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(00\)00235-1](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00235-1).
25. Balaguer, M.P.; Villanova, J.; Cesar, G.; Gavara, R.; Hernandez-Munoz, P. Compostable properties of antimicrobial bioplastics based on cinnamaldehyde cross-linked gliadins. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *262*, 447-455, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.099>.
26. Kale, G.; Kijchavengkul, T.; Auras, R.; Rubino, M.; Selke, S.E.; Singh, S.P. Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview. *Macromolecular Bioscience* **2007**, *7*, 255-277, doi:<https://doi.org/10.1002/mabi.200600168>.
27. Cano, A.I.; Cháfer, M.; Chiralt, A.; González-Martínez, C. Biodegradation behavior of starch-PVA films as affected by the incorporation of different antimicrobials. *Polymer Degradation and Stability* **2016**, *132*, 11-20, doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.014>.
28. Iglesias-Montes, M.L.; Soccio, M.; Luzi, F.; Puglia, D.; Gazzano, M.; Lotti, N.; Manfredi, L.B.; Cyras, V.P. Evaluation of the Factors Affecting the Disintegration under a Composting Process of Poly(lactic acid)/Poly(3-hydroxybutyrate) (PLA/PHB) Blends. *Polymers* **2021**, *13*, 3171, doi:10.3390/polym13183171.
29. Shen, J.; Bartha, R. Priming effect of glucose polymers in soil-based biodegradation tests. *Soil Biology and Biochemistry* **1997**, *29*, 1195-1198, doi:[https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(97\)00031-X](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(97)00031-X).
30. Kuzyakov, Y.; Friedel, J.K.; Stahr, K. Review of mechanisms and quantification of priming effects. *Soil Biology and Biochemistry* **2000**, *32*, 1485-1498, doi:[https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(00\)00084-5](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(00)00084-5).
31. Alvarez, J.V.L.; Larrucea, M.A.; Bermúdez, P.A.; Chicote, B.L. Biodegradation of paper waste under controlled composting conditions. *Waste Management* **2009**, *29*, 1514-1519, doi:<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.11.025>.
32. Rojas-Lema, S.; Arevalo, J.; Gomez-Caturla, J.; Garcia-Garcia, D.; Torres-Giner, S. Peroxide-Induced Synthesis of Maleic Anhydride-Grafted Poly(butylene succinate) and Its Compatibilizing Effect on Poly(butylene succinate)/Pistachio Shell Flour Composites. *Molecules* **2021**, *26*, 5927.
33. Seoane, I.T.; Luzi, F.; Puglia, D.; Cyras, V.P.; Manfredi, L.B. Enhancement of paperboard performance as packaging material by layering with plasticized

polyhydroxybutyrate/nanocellulose coatings. *Journal of Applied Polymer Science* 2018, 135, 46872, doi:<https://doi.org/10.1002/app.46872>.