

Treball final de grau

Estudi: Grau en Enginyeria Química

Títol: Fabricació de films biodegradables amb propietats barrera a partir de biopolímers reforçats

Document: Memòria

Alumne: Ramon Serrat Serra

Tutor: Joaquim Agustí Tarrés Farrés

Departament: EQATA

Àrea: Enginyeria Química

Convocatòria (mes/any): Juny 2017

Agraïments

En primera instància, voldria expressar el meu sentit agraïment al Sr. Joaquim Tarrés i Farrés per la transferència de coneixements, l'assessorament i la seva total disponibilitat durant la realització d'aquest projecte.

En segon terme, també voldria donar les gràcies al Dr. Pere Mutjé i Pujol pel seu assessorament i les facilitats que ha donat pel desenvolupament del treball.

Finalment, no voldria acabar sense mencionar a les persones més importants que tinc: la meva família. Al meu pare, per comprendre la poca disponibilitat temps que he tingut per realitzar activitats conjuntes, a la meva mare, per recolzar-me i donar-me suport en els moments difícils i al meu germà, que ha estat, és i serà el meu millor amic.

Abreviatures

AA: Amortització anual

AH: Amortització per hora

AT: Amortització total del projecte

BB: Bossa del Bonpreu

BC: Bossa per a congelats

BM: Bossa del Mercadona

BFC: Bossa de fer la compra

BMA: Blat de moro amb alt contingut d'amilosa

BMM: Blat

BMN: Blat de moro normal

BMW: Blat de moro "Waxy Maize"

CI: Cost per interès de capital invertit

CM: Cost de manteniment

CNF: Nanofibres de cel·lulosa

CO: Cost d'operació

E: Mòdul de Young

EAA: Copolímer format per etilè i àcid acrílic

EVOH: Copolímer entre l'etilè i el vinilalcohol

FTIR: Espectroscòpia infraroja de la transformada de Fourier

IE: Índex d'esquinçament

LDPE: Polietilè de baixa densitat

LEPAMAP: Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers

MA: Anhídrid maleic

MAA/MMA: Copolímer entre el metacrilat de metil i l'àcid metacrílic

Fabricació de films biodegradables amb propietats barrera a partir de biopolímers reforçats

MMT: Montmollironita

OP: Permeabilitat a l'oxigen

PAA: Àcid poliacrílic

PB: Peròxid de benzoil

PBAT: Polibutirat adipat tereftalat

PBS: Polibutilè succinat

PBSA: Polibutilè succinat adipat

PCL: Policaprolactona

PE: Polietilè

PEA: Poliéster amida

PEVA: Copolímer d'etilvinil acetat

PHB: Polihidroxitbutanoat

PHBV: Copolímer entre l'hidroxibutanoat i l'hidroxivalerat

PLA: Àcid polilàctic

PP: Polipropilè

PT: Patata

PVAc: Polivinil acetat

PVC: Policlorur de vinil

SM: Sentit màquina

ST: Sentit transversal

TP: Tapioca

TPS: Midó termoplàstic

Tr: Transmissió

WU: Absorció d'aigua

WVP: Permeabilitat al vapor d'aigua

WVTR: Velocitat de transferència del vapor d'aigua

σ : Tensió

Índex

1	Introducció i objectius	1
1.1	Antecedents.....	1
1.2	Objectiu	2
1.3	Abast.....	3
2	Fonaments teòrics.....	4
2.1	Situació dels plàstics en l'actualitat	4
2.1.1	Contribució a la societat i a l'economia Europea.....	4
2.1.2	Mercat del plàstic.....	5
2.1.3	Generació de residus plàstics	7
2.2	Polímers.....	9
2.2.1	Classificació dels polímers	9
2.2.2	Classificació segons l'origen dels polímers	10
2.2.3	Classificació segons la biodegradabilitat.....	10
2.3	Introducció als polímers d'origen natural.....	10
2.4	El midó.....	11
2.4.1	Introducció al midó.....	11
2.4.2	Fonts d'obtenció del midó	12
2.4.3	Estructura dels grànuls de midó	12
2.4.4	Composició dels grànuls de midó	13
2.4.5	Estructura molecular i cristal·linitat del midó	14
2.4.6	Propietats del midó	16
2.4.7	Història de l'ús del midó en la producció de plàstics	16
2.4.8	Aplicacions del midó com a matèria prima per la producció de plàstic	17
2.5	Midó termoplàstic (TPS).....	18

Fabricació de films biodegradables amb propietats barrera a partir de biopolímers reforçats

2.5.1	Desestructuració del midó	18
2.5.2	Definició de TPS.....	18
2.5.3	El plastificant	19
2.5.4	Cristal·linitat del TPS	20
2.6	Propietats barrera dels films	21
2.6.1	Permeabilitat dels films.....	21
2.7	Modificació de les propietats dels films de TPS.....	22
2.7.1	Barreges amb TPS	23
2.7.2	Adhesió de nanopartícules als films de TPS	25
2.8	Formació de films.....	29
2.8.1	Mètode humit	29
2.8.2	Mètode sec	32
3	Materials, equips i mètodes	35
3.1	Localització d'on s'ha dut a terme l'estudi	35
3.2	Materials	35
3.2.1	Polietilè de baixa densitat.....	35
3.2.2	Polipropilè.....	35
3.2.3	Midó de patata.....	36
3.2.4	Àcid polilàctic	36
3.2.5	Policaprolactona	37
3.2.6	Glicerina	37
3.2.7	Aigua	38
3.2.8	Anhídrid maleic	38
3.2.9	Peròxid de benzoïl.....	38
3.2.10	Nanofibres de cel·lulosa	39
3.2.11	Nanosilicats.....	40
3.3	Equips i mètodes	40

Fabricació de films biodegradables amb propietats barrera a partir de biopolímers reforçats

3.3.1	Equips de preparació de les mescles per la producció de TPS	43
3.3.2	Equips de preparació del TPS.....	43
3.3.3	Equips per formació de films	47
3.3.4	Preparació de les nanofibres de cel·lulosa	48
3.3.5	Metodologia de preparació dels films.....	48
3.3.6	Equips de caracterització dels films	55
4	Resultats i discussió	68
4.1	Caracterització dels productes comercials de base no biodegradable	69
4.1.1	Bossa del Mercadona	69
4.1.2	Bossa de plàstic per aliments congelats	69
4.2	Caracterització dels productes comercials de base biodegradable	80
4.2.1	Bossa del Bonpreu.....	80
4.2.2	Bossa de compra	80
4.3	Caracterització de les matrius.....	88
4.3.1	Caracterització dels films de PLA processats per premsa de plats calents	89
4.3.2	Caracterització dels films de TPS processats amb Brabender i premsa de plats calents	93
4.3.3	Processament de TPS per extrusió.....	99
4.3.4	Processament de TPS amb aigua per extrusió.....	103
4.3.5	Producció de mescles de PLA i TPS.....	108
4.3.6	Addició d'agents compatibilitzats a la barreja de PLA i TPS.....	115
4.4	Millora de la deformació dels films.....	123
4.4.1	Addició de PCL	123
4.5	Millora de les propietats barrera	126
4.5.1	Millora de les propietats barrera amb nanofibres de cel·lulosa en un medi de glicerina	126

Fabricació de films biodegradables amb propietats barrera a partir de biopolímers reforçats

4.5.2	Millora de les propietats barrera amb nanofibres de cel·lulosa en un medi aquós	132
4.5.3	Millora de les propietats barrera amb nanosilicats	138
4.6	Estudi de viabilitat econòmica	146
5	Conclusions	150
6	Resum del pressupost	152
6.1	Inversió inicial	152
6.2	Amortització	152
6.3	Material	155
6.4	Mà d'obra.....	156
6.5	Cost total del projecte	156
7	Planificació del projecte	158
8	Bibliografia	163

Índex de taules

Taula 1: Producció mundial de cultius de midó al 2005 (Font: Belgacem & Gandini, 2008).....	12
Taula 2: Estructura i composició de diversos midons (Font: Kaplan, 1998).....	14
Taula 3: Permeabilitat a l'oxigen, al diòxid de carboni i al vapor d'aigua de diverses matrius polimèriques (Font: Massey, 2003).....	22
Taula 4: Polímers més comuns utilitzats per fer barreges amb TPS.....	24
Taula 5: Diversos mètodes utilitzats per obtenir films de midó a partir del mètode humit (Font: Jiménez et al., 2012).....	31
Taula 6: Percentatges dels components emprats per la producció de TPS per extrusió.....	49
Taula 7: Temperatures utilitzades per la producció d'altres matrius polimèriques per extrusió.....	51
Taula 8: Percentatges dels components emprats per la producció de TPS per Brabender i premsa de plats calents.....	51
Taula 9: Barreges realitzades entre el PLA i el TPS per Brabender i premsa de plats calents.....	52
Taula 10: Barreges realitzades entre el TPS i el PLA amb diferents additius per Brabender i premsa de plats calents.....	53
Taula 11: Barreges de TPS i PLA amb CNF i additius per Brabender i premsa de plats calents.....	54
Taula 12: Valors de distància entre mordasses i de velocitats d'assaig.....	58
Taula 13: Gruix, gramatge i densitat de BM i BC.....	72
Taula 14: Valors obtinguts de l'assaig de resistència a tracció de BM i BC.....	72
Taula 15: Valors obtinguts de l'assaig de resistència a l'esquinçament de BM i BC.....	73
Taula 16: Valors de WVTR i WVP de BM i BC.....	75
Taula 17: Valors de l'assaig de migració de BM i BC.....	79
Taula 18: Gruix, gramatge i densitat de BB i BFC.....	84
Taula 19: Valors obtinguts de l'assaig resistència a tracció de BB i BFC.....	84
Taula 20: Valors de WVTR i WVP de BB i BFC.....	86
Taula 21: Gruix, gramatge i densitat dels films de PLA.....	90
Taula 22: Valors obtinguts de l'assaig de resistència a tracció dels films de PLA.....	90
Taula 23: Valors de WVTR i WVP dels films de PLA.....	91
Taula 24: Gruix, gramatge i densitat dels films de TPS.....	94
Taula 25: Valors de WVTR i WVP dels films de TPS.....	98
Taula 26: Valors de gruix, gramatge i densitat dels films de TPS.....	100
Taula 27: Valors de gruix, gramatge i densitat dels films de TPS amb aigua.....	104
Taula 28: Valors de gruix, gramatge i densitat de les mescles de PLA i TPS.....	109
Taula 29: Valors de WVTR i WVP del film de 50% PLA 50%TPS 70/30.....	113
Taula 30: Valors de gruix, gramatge i densitat de la mescla amb AM i PB.....	116
Taula 31: Valor de WVTR i WVP de 50% de PLA 50%TPS 70/30 1% d'AM 1% de PB.....	121
Taula 32: Valors de gruix, gramatge i densitat de films condicionats amb PCL.....	124
Taula 33: Gruix, gramatge i densitat dels films que incorporen CNF amb un medi de glicerina.....	127
Taula 34: Valors de WVTR i WVP dels films on s'hi ha addicionat CNF en un medi de glicerina.....	131
Taula 35: Gruix, gramatge i densitat dels films que incorporen CNF amb un medi aquós.....	133
Taula 36: Valors de WVTR i WVP dels films on s'hi han addicionat CNF en un medi aquós.....	137
Taula 37: Gruix, gramatge i densitat dels films que incorporen nanoclays.....	139
Taula 38: Valors obtinguts de l'assaig de resistència a l'esquinçament dels films amb diferents percentatges de nanoclays.....	142
Taula 39: Valors de WVTR i WVP dels films on s'hi han addicional nanoclays.....	143
Taula 40: Valors de l'assaig de migració dels films amb nanoclays.....	145
Taula 41: Preu de producció de la gransa de polímers no biodegradables (Font EUWID):.....	147
Taula 42: Preu de producció de gransa dels polímers biodegradables més comuns.....	147
Taula 43: Preus dels diferents compostos utilitzats per realitzar els films.....	148
Taula 44: Preu de fabricació de la mescla.....	148
Taula 45: Inversió inicial en equips i màquines.....	152
Taula 46: Costos corresponent a AH, CI, CM, CO.....	154
Taula 47: Preu, quantitat i cost del material emprat.....	155
Taula 48: Cost de mà d'obra.....	156
Taula 49: Cost total del projecte.....	156

Índex de figures

Figura 1: Imatge del complex petroquímic de Tarragona. (Font: Diari El Mundo, 2014)	4
Figura 2: Producció de plàstics durant els darrers anys a nivell mundial i a Europa (Font: Plastics Europe, 2016)	5
Figura 3: Distribució mundial de producció de plàstics al 2015 (Font: Plastics Europe, 2016)	5
Figura 4: Demanda de plàstic per país europeu (Font: Plastics Europe, 2016)	6
Figura 5: Demanda a Europa respecte el tipus de polímer (Font: Plastics Europe, 2016)	6
Figura 6: Evolució del tractament de residus a Europa (Font: Plastics Europe, 2016)	7
Figura 7: Percentatge de residus plàstics que són portats a abocadors a Europa (Font: Plastics Europe, 2016)	8
Figura 8: Classificació dels polímers segons l'origen i la biodegradabilitat (Font: European Bioplastic, 2017)	9
Figura 9: Matèries primes riques en midó (1): Patata; (2): Blat; (3): Blat de moro	11
Figura 10: Grànuls de midó dins a l'amiloplast (Font: General Botany, 2017).....	13
Figura 11: Estructura de l'amilosa (a) i l'amilopectina (b) (Font: Belgacem & Gandini, 2008)	14
Figura 12: Esquema de l'estructura del midó a diferents nivells (Font: Belgacem & Gandini, 2008)	15
Figura 13: Estructura del midó segons la seva cristallització (Font: Belgacem & Gandini, 2008)	16
Figura 14: Torrada envasada amb un film biodegradable de midó (Font: Souza et al., 2012)	17
Figura 15: Estructura molecular del glicerol.....	20
Figura 16: Estructura típica dels nanosilicats (Font: Sinha Ray & Okamoto, 2003)	26
Figura 17: Classificació de l'estructura de les barreges de polímer amb nanosilicats (Font: Rhim & Perry, 2007)	27
Figura 18: Descomposició de l'estructura d'una fibra (Font: Delgado-Aguilar, 2015).....	28
Figura 19: Mètodes per l'obtenció de CNF	28
Figura 20: Il·lustració esquemàtica d'una extrusora (Font: Extrusion of Plastics, 2017)	32
Figura 21: Polietilè de baixa densitat (LDPE).....	35
Figura 22: Polipropilè (PP).....	36
Figura 23: Midó de patata utilitzat per l'obtenció de biofilms.....	36
Figura 24: Àcid polilàctic (PLA)	37
Figura 25: Policaprolactona (PCL)	37
Figura 26: Glicerina usada en aquesta experiència.....	38
Figura 27: Anhídrid maleic (AM)	38
Figura 28: (1): Peròxid de benzoil (PB) (2): Reacció del PLA amb el midó en presència de l'AM i PB (Zhang & Sun, 2004)	39
Figura 29: Nanofibres de cel·lulosa (CNF)	39
Figura 30: Nanosilicats emprats en l'experiència	40
Figura 31: Ruta seguida per la realització del treball	41
Figura 32: Caracterització realitzada dels films	42
Figura 33: Balances analítiques. (1): Balança amb una precisió de $\pm 0,1$ g que suporta 4000 g (2): Balança analítica amb una precisió de $\pm 0,0001$ g que tolera 210 g.....	43
Figura 34: Panificadora.....	43
Figura 35: Extrusora emprada en la producció de films. (1): Imatge on s'observa la boca d'alimentació, la camisa, el sistema de refrigeració i de regulació de temperatures i velocitats i el desgasificador (2): Llavi de l'extrusora.....	45
Figura 36: Sistema de calandrat dels films	46
Figura 37: Molí de ganivetes	46
Figura 38: Equip de barreja Brabender	47
Figura 39: Premsa de plats calents	48
Figura 40: Equip d'homogeneïtzació produint CNF.....	48
Figura 41: Procés de plastificació del TPS corresponent a la concentració 70/30.....	52
Figura 42: Film de TPS processat amb la premsa de plats calents	55
Figura 43: Cambra climàtica.....	56
Figura 44: Micròmetre	56
Figura 45: Aparell emprat per realitzar l'FTIR.....	57
Figura 46: Màquina d'assaig universal a tracció.....	58
Figura 47: Equip de resistència l'esquinçament.....	60
Figura 48: Espectrofotòmetre	61
Figura 49: Equip de permeabilitat al vapor d'aigua.....	62
Figura 50: Aparell de permeabilitat a l'oxigen	64
Figura 51: Mostra per exemplificar l'assaig d'absorció d'aigua	65
Figura 52: Equip emprat per la realització de l'angle de contacte.....	66
Figura 53: Reproducció simulada d'un assaig d'angle de contacte	67
Figura 54: Envasos utilitzats en l'assaig de migració.....	67
Figura 55: Bossa del Mercadona (BM)	69
Figura 56: Bossa per a congelats (BC)	70
Figura 57: FTIR de BC.....	70
Figura 58: FTIR de BM.....	71
Figura 59: Bossa del Bonpreu (BB).....	80
Figura 60: Bossa de la compra (BFC)	81
Figura 61: FTIR de BB.....	81
Figura 62: FTIR del TPS.....	82
Figura 63: FTIR del PBAT	83
Figura 64: FTIR de BFC	83
Figura 67: FTIR del PLA.....	89
Figura 68: Conseqüències de l'efecte de plastificació (Hansen et al., 2012).....	98

Fabricació de films biodegradables amb propietats barrera a partir de biopolímers reforçats

Figura 69: Bossa del Mercadona amb aigua al seu interior	119
Figura 70: (1): Bossa carregada amb al moment de màxima carrega (2): Bossa quan ha rebentat a causa de no suportar el pes acumulat.....	120
Figura 71: Cost total del projecte	157
Figura 72: Diagrama de Gantt.....	159
Figura 73: Diagrama de Gantt (2)	160
Figura 74: Diagrama de Gantt (3).....	161
Figura 75: Diagrama de Gantt (4).....	162

Índex de gràfics

Gràfic 1: Transmissió de BM.....	74
Gràfic 2: Transmissió de BC.....	74
Gràfic 3: Permeabilitat a l'O ₂ de BM.....	75
Gràfic 4: Permeabilitat a l'O ₂ de BC.....	76
Gràfic 5: Angle de contacte entre BM i l'aigua.....	77
Gràfic 6: Angle de contacte entre BC i l'aigua.....	77
Gràfic 7: Absorció d'aigua de BM.....	78
Gràfic 8: Absorció d'aigua de BC.....	79
Gràfic 9: Transmissió de BB.....	85
Gràfic 10: Transmissió de BFC.....	86
Gràfic 11: Absorció d'aigua de BB.....	87
Gràfic 12: Absorció d'aigua de BFC.....	88
Gràfic 13: Transmissió del film de PLA.....	91
Gràfic 14: Permeabilitat a l'O ₂ del film de PLA.....	92
Gràfic 15: Absorció d'aigua dels films de PLA.....	93
Gràfic 16: Valors obtinguts de tensió dels diferents films de TPS.....	95
Gràfic 17: Valors obtinguts del Mòdul de Young dels diferents films de TPS.....	95
Gràfic 18: Valors obtinguts de deformació dels diferents films de TPS.....	96
Gràfic 19: Transmissió dels diferents films de TPS.....	97
Gràfic 20: Absorció d'aigua dels films de TPS.....	99
Gràfic 21: Valors obtinguts de tensió a ruptura dels diferents films de TPS.....	100
Gràfic 22: Valors obtinguts de Mòdul de Young dels diferents films de TPS.....	102
Gràfic 23: Valors obtinguts de la deformació dels diferents films de TPS.....	102
Gràfic 24: Transmissió dels diferents films de TPS.....	103
Gràfic 25: Valors obtinguts de tensió dels diferents films de TPS amb aigua.....	105
Gràfic 26: Valors obtinguts de resistència a tracció dels diferents films de TPS.....	105
Gràfic 27: Valors obtinguts de deformació dels diferents films de TPS amb aigua.....	106
Gràfic 28: Escombrat de transmissió dels films de TPS amb aigua produïts per extrusió.....	107
Gràfic 29: FTIR de la mescla de 50%PLA 50% TPS 70/30.....	108
Gràfic 30: Tensió suportada pels diferents films PLA i TPS.....	110
Gràfic 31: Valors obtinguts de deformació dels diferents films de PLA i TPS 70/30.....	111
Gràfic 32: Valors obtinguts de Mòdul de Young dels diferents films de PLA i TPS 70/30.....	111
Gràfic 33: Transmissió del film de 50% PLA i 50% TPS 70/30 a 240 micres de gruix.....	112
Gràfic 34: Permeabilitat a l'O ₂ dels films de 50%PLA i 50% TPS 70/30.....	114
Gràfic 35: Absorció d'aigua dels films de 50%PLA 50%TPS 70/30.....	115
Gràfic 36: Valors obtinguts de tensió dels films amb diferents percentatges d'AM i amb PB com a iniciador.....	117
Gràfic 37: Valors obtinguts de Mòdul de Young dels films amb diferents percentatges d'AM i amb PB com a iniciador.....	118
Gràfic 38: Valors obtinguts de deformació dels films amb diferents percentatges d'AM i amb PB com a iniciador.....	118
Gràfic 39: Transmissió del film de 50% de PLA 50%TPS un 1% d'AM un 1% de PB a 240 micres de gruix.....	121
Gràfic 40: Permeabilitat a l'O ₂ dels films de 50%PLA 50% TPS 70/30 1%AM 1%PB.....	122
Gràfic 41: Absorció d'aigua dels films de PLA 50% 50% TPS 70/30 1% AM 1% PB.....	123
Gràfic 42: Valors obtinguts de tensió dels films amb diferents percentatge de PCL.....	124
Gràfic 43: Valors obtinguts de Mòdul de Young dels films amb diferents percentatge de PCL.....	125
Gràfic 44: Valors obtinguts de deformació dels films amb diferents percentatge de PCL.....	125
Gràfic 45: Valors obtinguts de tensió dels films amb diferents percentatge de CNF en glicerina.....	128
Gràfic 46: Valors obtinguts de Mòdul de Young dels films amb diferents percentatge de CNF en glicerina.....	129
Gràfic 47: Valors obtinguts de deformació pels films amb diferents percentatges de CNF en glicerina.....	129
Gràfic 48: Transmissió de les diferents mesclades que s'han preparat amb CNF en un medi amb glicerina.....	130
Gràfic 49: Absorció d'aigua dels films amb diferents percentatges de CNF en glicerina.....	132
Gràfic 50: Valors obtinguts de tensió dels films amb diferents percentatge de CNF en medi aquós.....	134
Gràfic 51: Valors obtinguts de Mòdul de Young dels films amb diferents percentatge de CNF en medi aquós.....	135
Gràfic 52: Valors obtinguts de deformació dels films amb diferents percentatge de CNF en medi aquós.....	135
Gràfic 53: Transmissió de les diferents mesclades que s'han preparat amb CNF en medi aquós.....	136
Gràfic 54: Absorció d'aigua dels films amb diferents percentatges de CNF en medi aquós.....	138
Gràfic 55: Valors obtinguts de tensió dels films amb diferents percentatge de nanoclays.....	139
Gràfic 56: Valors obtinguts del Mòdul de Young dels films amb diferents percentatge de nanoclays.....	140
Gràfic 57: Valors obtinguts de deformació dels films amb diferents percentatge de nanoclays.....	141
Gràfic 58: Transmissió de les diferents mesclades que s'han preparat amb nanoclays.....	142
Gràfic 59: Absorció d'aigua dels films que contenen nanoclays.....	144
Gràfic 60: Estudi de l'angle de contacte entre una gota i els films que contenen nanoclays.....	145

1 Introducció i objectius

1.1 Antecedents

Avui dia, els plàstics són un dels materials amb major presència al mercat. La diversitat de polímers i la gran versatilitat per aplicar-los, ha comportat la creació de multitud de productes que alhora, han aportat avanços tecnològics i en conseqüència, han repercutit en una millora de l'estat del benestar a la nostra societat (Thompson et al., 2009).

Tot i que els polímers de base petroquímica són encara àmpliament utilitzats per la seva gran versatilitat, el baix cost, la durabilitat o les bones propietats fisicoquímiques, la conscienciació de la població envers la contaminació i la difícil gestió de residus que generen els polímers provinents de recursos fòssils, ha incentivat als investigadors a desenvolupar i a explotar noves vies com l'ús de recursos renovables per produir productes biodegradables. Tant és així, que a dia d'avui paraules com biodegradable, biocompatible, compostable, respectuós amb el medi ambient o biopolímer, són conceptes que s'usen amb freqüència dins la literatura relacionada amb el món dels polímers. Concretament, una branca d'aquesta recerca està centrada en l'estudi i l'obtenció de "packaging materials" a partir de polímers renovables provinents de recursos vegetals i animals com els polisacàrids, les proteïnes o els lípids. Actualment, aquests materials representen una alternativa real amb multitud de camps d'investigació, com per exemple, l'obtenció de biofilms de midó (Tharanathan, 2003).

Tot i ser un front en expansió, la majoria dels biopolímers presenten una baixa resistència mecànica, unes millorables propietats barrera i un cost més elevat en comparació amb els polímers derivats del petroli. En conseqüència, això condueix a que la seva aplicabilitat a productes convencionals sigui limitada (Savadekar & Mhaske, 2012).

Per aportar solucions a aquesta problemàtica, la investigació es troba enfocada en estudiar l'obtenció i l'ús de biomaterials compòsits, reforçats principalment amb nanopartícules, amb la finalitat d'augmentar les propietats dels polímers biodegradables, i així, aconseguir materials més competitius al mercat (Rhim & Ng, 2007).

1.2 Objectiu

En el plantejament d'aquest treball final de grau s'han establert diversos objectius a assolir. D'entrada, el primer objectiu marcat ha estat la posta en marxa d'un tren de fabricació de films per extrusió dins del marc del Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers (LEPAMAP) que permeti la producció de films amb un gramatge i espessor considerablement baixos. En segon lloc, produir, desenvolupar i caracteritzar films biodegradables reforçats amb nanosilicats o nanofibres de cel·lulosa. La finalitat d'aquest estudi és desenvolupar materials plàstics d'origen natural i biodegradable amb bones propietats mecàniques, barrera i òptiques a fi de poder substituir els plàstics provinents de fonts fòssils per plàstics biodegradables amb un cost de fabricació competitiu.

1.3 Abast

Inicialment, en aquest treball final de grau es durà a terme la instal·lació i la posta en funcionament d'un tren de producció de films. A efecte de portar a terme aquest procés, s'utilitzaran matrius polimèriques provinents de recursos fòssils i recurrents en la producció de films com el polietilè de baixa densitat (LDPE) o el polipropilè (PP), que paral·lelament serviran com a referència.

Un cop realitzada la posta en marxa del tren de laminats i havent adquirit suficients coneixements del procés, es continuarà per la fabricació de films de fonts naturals i biodegradables com l'àcid polilàctic (PLA), el polibutilè succinat (PBS), el polibutilè adipat tereftalat (PBAT) o el midó termoplàstic (TPS).

Paral·lelament, s'escolliran varis productes convencionals provinents de fonts fòssils presents al mercat i es caracteritzaran completament en base a la normativa vigent que regula els films. Addicionalment, també es quantificaran les propietats de diversos productes de matrius biodegradables per determinar el nivell de qualitat del plàstic biodegradable present al mercat.

Per tal d'avaluar la viabilitat per substituir els productes comercials per productes produïts amb els films desenvolupats durant aquest projecte, s'avaluaran els costos i les propietats físicomecàniques i barrera d'aquests.

Posteriorment, s'escollirà el millor plàstic biodegradable o barreja d'aquests en base als criteris esmentats, s'hi addicionaran certs additius per tal d'impartir millors propietats i així, millorar la competitivitat del film produït.

Finalment, en base als resultats obtinguts, es conclourà si el biofilm reforçat obtingut té les suficients propietats per tal de substituir els productes convencionals provinents de fonts fòssils seleccionats prèviament .

2 Fonaments teòrics

2.1 Situació dels plàstics en l'actualitat

2.1.1 Contribució a la societat i a l'economia Europea

Segons les estimacions de Plastics Europe realitzades al 2016, la producció i manufacturació de materials polimèrics genera més de 1,5 milions de llocs de treball de manera directa arreu d'Europa. Amb prop de 60000 indústries i creant un flux monetari de més de 340.000 milions d'euros durant el 2015, permeten designar-lo com un dels sectors industrials més potents dels que gaudeix el continent europeu.

Altres dades rellevants que manifesten que es tracta d'un pol econòmic important, és que al 2015, la indústria de plàstics europea va aportar més de 27.500 milions d'euros a les finances públiques amb l'objectiu de millorar el benestar dels ciutadans o que tal com apunta l'estudi de l'European House-Ambrossetti, la producció i fabricació de productes plàstics ha causat un efecte multiplicador de 2,4 en el producte interior brut de la comunitat europea.



Figura 1: Imatge del complex petroquímic de Tarragona. (Font: Diari El Mundo, 2014)

2.1.2 Mercat del plàstic

La producció de plàstics ha augmentat a nivell mundial durant els darrers anys i es preveu que encara tingui una tendència creixent a curt i a mitjà termini. Contràriament, a Europa, la producció de plàstics ha disminuït sensiblement durant els últims anys.

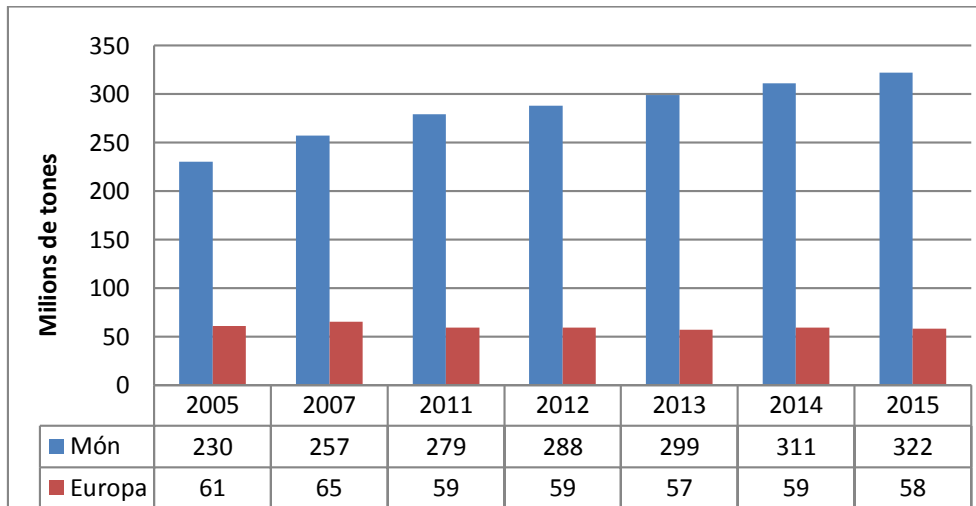


Figura 2: Producció de plàstics durant els darrers anys a nivell mundial i a Europa
(Font: Plastics Europe, 2016)

Si s'entra en detall, la producció de plàstics durant l'any 20015 es va distribuir a nivell mundial tal i com es mostra a la Figura 3. Com es pot observar, el principal productor de materials de base polimèrica és la Xina, seguida d'Europa i Nord Amèrica.

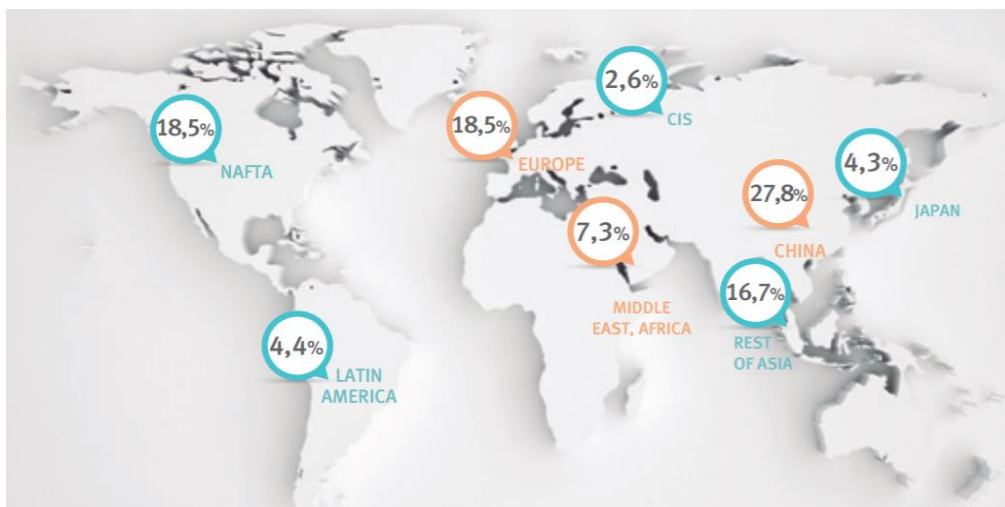


Figura 3: Distribució mundial de producció de plàstics al 2015
(Font: Plastics Europe, 2016)

Fabricació de films biodegradables amb propietats barrera a partir de biopolímers reforçats

Si ens centrem en la demanda de materials plàstics a Europa, es detecta que l'any 2015, el 70% d'aquesta es va concentrar en sis països: Alemanya amb un 24,6%, Itàlia amb un 14,3%, França amb un 9,6%, Espanya amb un 7,7%, el Regne Unit amb un 7,5% i Polònia amb un 6,3%.

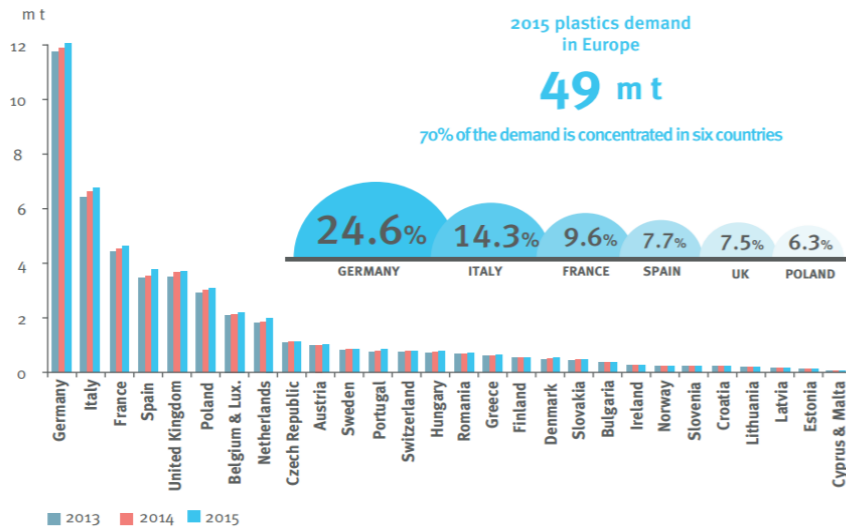


Figura 4: Demanda de plàstic per país europeu (Font: Plastics Europe, 2016)

Pel que fa a la distribució de la demanda de plàstics segons els diferents sectors, a la comunitat europea es concentra amb a prop d'un 40% en articles d'embalatge, altrament anomenats en anglès "packaging materials", com bosses, envasos o films. En el cas dels plàstics amb un major ús a nivell del continent europeu, destaquen el PP el PE i el PVC, tots polímers d'origen fòssil i no biodegradables.

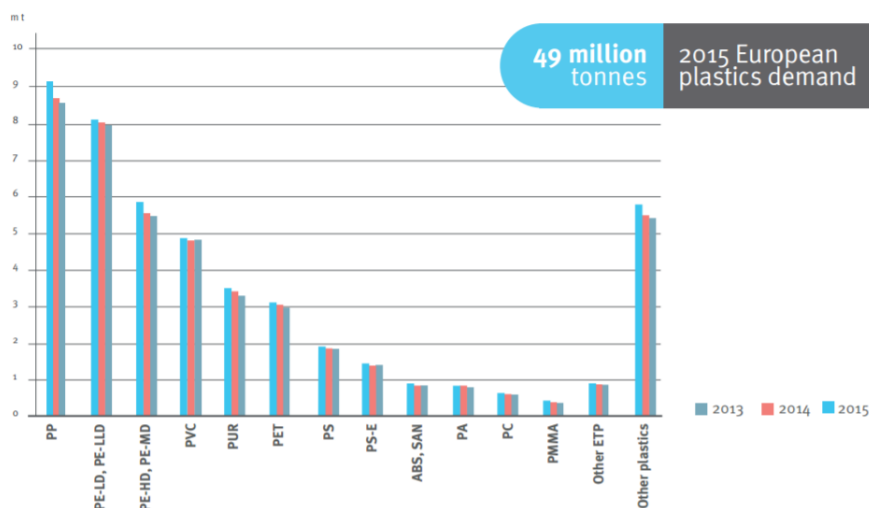


Figura 5: Demanda a Europa respecte el tipus de polímer (Font: Plastics Europe, 2016)

2.1.3 Generació de residus plàstics

L'any 2014, els països que pertanyen la comunitat europea van generar aproximadament 25,8 milions de tones de residus plàstics. Un 39,5% d'aquests van ser processats per tal d'obtenir energia, un 29,7% van ser reciclats i un 30,8% van ser portats a abocadors, el qual significa més de 7,9 milions de tones de residus plàstics provinents de materials polimèrics.

Dins el percentatge de residus plàstics reciclats, els articles d'embalatge són els que tenen una major percentatge de reciclabilitat amb un 39,5%, representant més d'un 80% del total de plàstic que es recicla.

Si s'observa l'evolució del tractament dels residus de base polimèrica entre els anys 2006 i el 2014, es divisa una reducció en l'abocament de residus plàstics mentre que la recuperació d'energia i sobretot el reciclatge experimenten un creixement.

2006-2014 Waste treatment evolution:

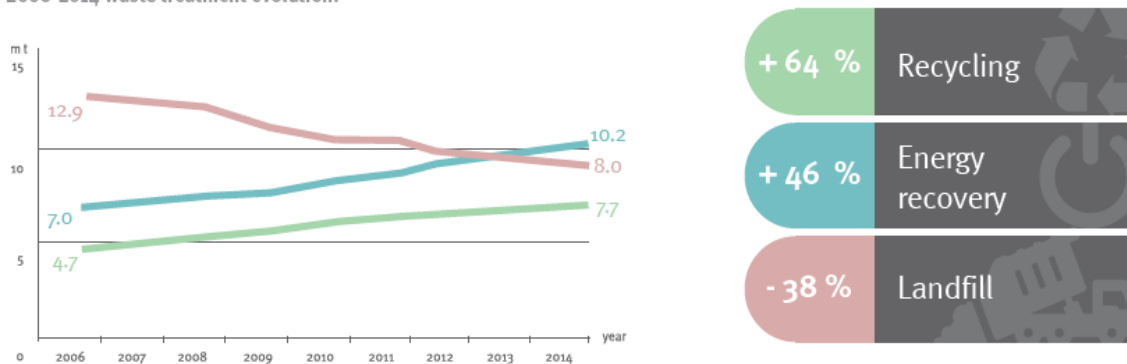


Figura 6: Evolució del tractament de residus a Europa (Font: Plastics Europe, 2016)

Amb dades del 2014, si s'estudia la contribució de cadascun dels països de la Unió Europea envers al percentatge de residu que és abocat, es pot detectar com els estats del nord i els que tenen més recursos són els que percentualment envien menys residus plàstics a l'abocador. En contrapartida, els països del sud i de l'est d'Europa, presenten un major percentatge d'abocament respecte els residus plàstics generats.

Si ens fixem en Espanya, s'observa que tot i que és un dels països amb més indústria plàstica, això no està relacionat amb una conscienciació de la població i per tant, no es tradueix en ser un dels països capdavanters en la incitació del reciclatge i la reutilització.

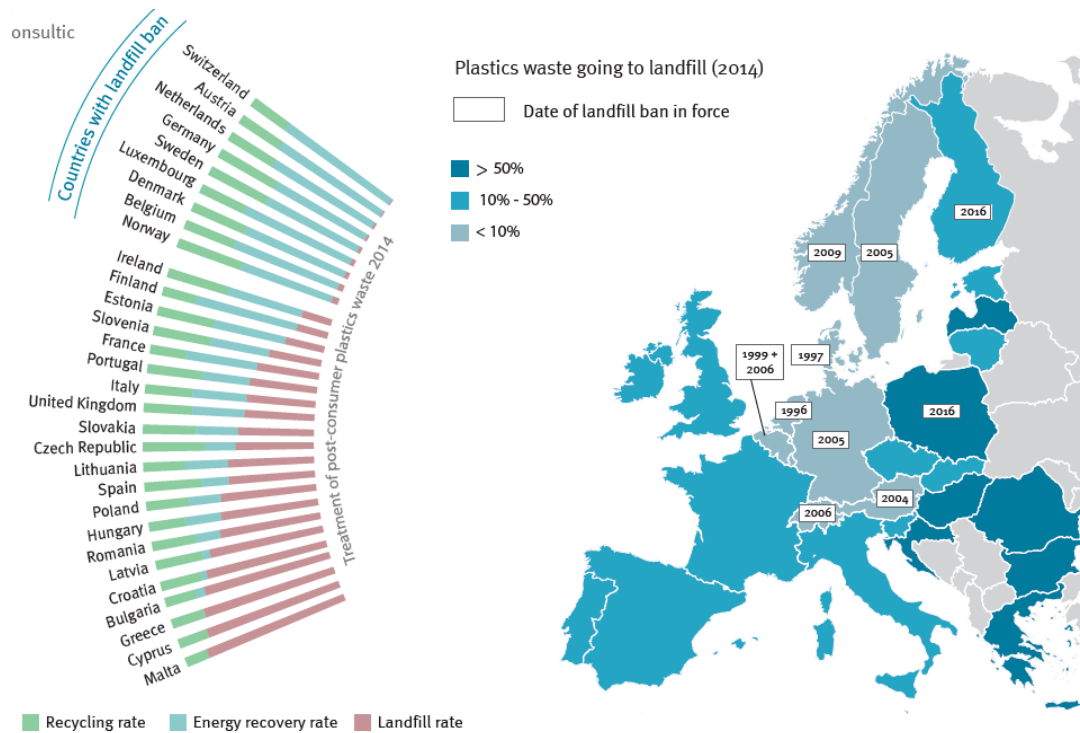


Figura 7: Percentatge de residus plàstics que són portats a abocadors a Europa
(Font: Plastics Europe, 2016)

El conjunt de dades presentades condueixen a reflexionar i a trobar alternatives. El front actiu més esperançador és el desenvolupament de noves matrius polimèriques que no generin un elevat impacte ambiental i que siguin més respectuoses amb el medi ambient.

Existeix un gran interès en la comunitat científica per reemplaçar amb polímers de base biodegradable els plàstics d'origen fòssil. Per exemple, tant sols als Estats Units, els plàstics provinents de materials d'embalatge de la indústria alimentària constitueixen 8 milions de tones/ any, fet que genera un elevat cost de reciclatge. En conseqüència, amb l'ús de matrius renovables de base biodegradables, en primer terme s'aconseguiria reduir les emissions degudes a la producció de polímers que provenen de recursos fòssils i en segon lloc, s'optimitzaria la gestió dels residus, amb la millora social i mediambiental que això suposaria.

2.2 Polímers

Els polímers són macromolècules que estan constituïdes per la repetició d'un gran nombre d'unitats estructurals. Aquestes molècules de menor tamany que es combinen entre sí per formar un polímer reben el nom de monòmer i les reaccions que esdevenen entre els monòmers per formar el polímer s'anomenen polimeritzacions. El nombre d'unitats que es repeteix el monòmer dins la cadena polimèrica es coneix com a grau de polimerització.

2.2.1 Classificació dels polímers

Avui en dia, encara existeix una considerable confusió i ambigüitat respecte com s'han de classificar els polímers. Un nou sistema que ha emergit durant els darrers temps i que ha guanyat força dins la multitud de classificacions possibles, és segons l'origen del polímer i la seva biodegradabilitat.

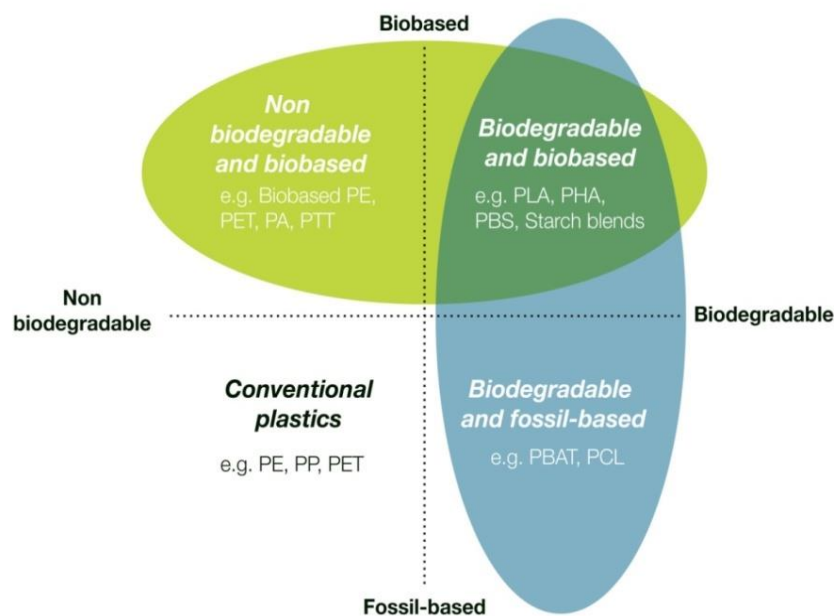


Figura 8: Classificació dels polímers segons l'origen i la biodegradabilitat

(Font: European Bioplastic, 2017)

Cal esmentar que les classificacions són independents entre si, és a dir, que un plàstic pot ser biobasat però no biodegradable o viceversa.

2.2.2 Classificació segons l'origen dels polímers

2.2.2.1 Polímers d'origen sintètic

Tal i com el seu nom indica, els polímers d'origen sintètic, són aquells materials polimèrics que provenen de la polimerització de monòmers per síntesi mitjançant elements presents a la naturalesa.

2.2.2.2 Polímers d'origen natural: Biobasats

Materials polimèrics que provenen de fonts renovables com les plantes o els animals.

2.2.3 Classificació segons la biodegradabilitat

2.2.3.1 Polímers no biodegradables

Materials polimèrics que els microorganismes no són capaços de degradar-los amb un temps relativament curt.

2.2.3.2 Polímers biodegradables

La ISO 472:1988 defineix un polímer biodegradable com aquell que pot patir un canvi estructural significatiu mitjançant l'acció de microorganismes sota unes condicions mediambientals concretes i que té com a resultat la pèrdua de propietats mesurades mitjançant els mètodes estàndard.

La biodegradació és un procés natural en el qual agents químics presents a la natura tenen la capacitat de convertir estructures orgàniques complexes a compostos simples amb un temps breu, que posteriorment, poden ésser redistribuïts altra vegada a l'entorn mitjançant cicles com el del carboni o el del nitrogen (Chandra & Rustgi, 1998).

2.3 Introducció als polímers d'origen natural

L'estudi i la utilització de polímers naturals és una ciència antiga. Exemples típics com el paper o la seda es poden trobar a museus d'arreu del món. Ara bé, la disponibilitat del petroli a baix cost i les bones propietats i la gran aplicabilitat dels polímers de base petrolífera, ha causat que els polímers de base natural hagin quedat en un segon pla.

Tot i això, durant els darrers anys, a causa de la conscienciació de la població envers a l'entorn i el creixement progressiu del preu del petroli, els materials de base biodegradable han retornat a la primera plana mundial de la investigació dels

materials polimèrics. A més a més, les tecnologies modernes han permès un progrés substancial per tal d'entendre i comprendre les estructures moleculars i les propietats que els defineixen. Alguns d'ells, com la cel·lulosa o el midó, comencen a ser emprats activament en productes i esdevenen un futur esperançador pel món de la investigació.

2.4 El midó

2.4.1 Introducció al midó

El midó natural és un polisacàrid que es troba de forma abundant a la fruita, tubercles, llegums i cereals, on actua com a reserva energètica. Es tracta d'un compost digestible pels éssers humans i representa una de les fonts més importants d'on n'extrèiem l'energia per desenvolupar les nostres funcions vitals. El pa, la pasta, la patata o l'arròs són exemples d'aliments que contenen midó i són de vital importància per la nostra societat.

En el cas dels Estats Units, aproximadament, un 15% del midó és utilitzat per productes alimentaris, un 65% per produir paper i un 20% s'utilitza en altres àrees com a agent absorbent, espesseïdor, emulsor, floculant o adhesiu (Jarowenko, 1977; BeMiller & Whistler, 2009; Thomas & Atwell, 1999).



Figura 9: Matèries primes riques en midó (1): Patata; (2): Blat; (3): Blat de moro

Dins dels materials polimèrics que provenen de fonts renovables i biodegradables, el midó n'és un dels polisacàrids més utilitzats (Lourdin, Valle & Colonna, 1995). La producció de midó té associat un cost econòmic baix que el converteix en una candidat rendible com a matèria prima per la producció de productes, ja sigui com a mido pur o bé combinat amb altres polímers (Ren *et al.*, 2009).

2.4.2 Fonts d'obtenció del midó

El midó prové d'una gran quantitat de plantes. La composició depèn fonamentalment de factors geogràfics, climàtics i les característiques intrínseques de la planta.

Taula 1: Producció mundial de cultius de midó al 2005 (Font: Belgacem & Gandini, 2008)

Cultiu	Producció mundial al 2005 (1x 10 ³ tones)
Blat de moro	711762,87
Arròs	621588,53
Blat	630556,61
Patates	324491,14
Mandioca	213024,81
Plàtan	74236,88
Batata	48891,21
Sorgo	59722,09

El desenvolupament de noves aplicacions pel midó com la producció de biofilms, ha comportat l'increment de la demanda d'aquests i en conseqüència, de la producció, provocant l'aparició de noves fonts comercials de midó (Zhang *et al.*, 2005).

2.4.3 Estructura dels grànuls de midó

El midó es pot extreure de diverses parts de la planta, com l'endosperma¹, les arrels, les fulles o la polpa de la fruita. Es troba emmagatzemat a l'amiloplast² en forma de grànuls semi cristal·lins de forma el·lipsoïdal d'entre 2 i 100 µm de diàmetre. En el midó que es comercialitza, el grànul ha estat aïllat i el contingut d'aigua es troba entre els 10 i el 40% (Tegge, 1987).

La forma del grànul, la mida, el tamany, la morfologia i la composició d'aquest varia respecte el tipus de planta (Smith, 2001). Ara bé, la morfologia del grànul de

¹ Endosperma: Teixit que recobreix la llavor que és usat com a font nutricional per l'embrió durant el procés de germinació.

² Amiloplast: Tipus de plast (òrganul cel·lular eucariota) que només es troba a les cèl·lules vegetals.

midó també pot fluctuar en diverses zones d'una mateixa planta (BeMiller & Whistler, 2009).



Figura 10: Grànuls de midó dins a l'amiloplast (Font: General Botany, 2017)

Existeixen altres paràmetres que poden influenciar amb la forma del grànul com el grau de polimerització de les diverses espècies que formen el midó o la presència d'altres compostos com els lípids les proteïnes o els compostos inorgànics (Tegge, 1987).

2.4.4 Composició dels grànuls de midó

Químicament, el midó es tracta d'un polímer format de dos compostos macromoleculars d' α -D-glucosa anomenats amilosa i amilopectina.

L'amilosa es tracta d'un polisacàrid amorf de forma helicoidal amb un pes molecular d'entre $1,5 \times 10^5$ i $2,6 \times 10^6$ g/mol, compostat per cadenes lineals d' α -1,4-D-glucosa que l'hi atorguen bones propietats mecàniques, isotropia, transparència, insípida i l'absència d'olor (Campos, Gerschenson & Flores, 2011).

Per altra banda, l'amilopectina és un polisacàrid semicristal·lí format per cadenes curtes d' α -1,4-D-glucosa, d'unes 25 o 30 unitats monomèriques, unides per molècules α -1,6-D-glucosa. Es caracteritza per ser una estructura altament ramificada i de gran pes molecular, que adopta una forma similar a un brot de raïm (Durrani & Donald, 1995).

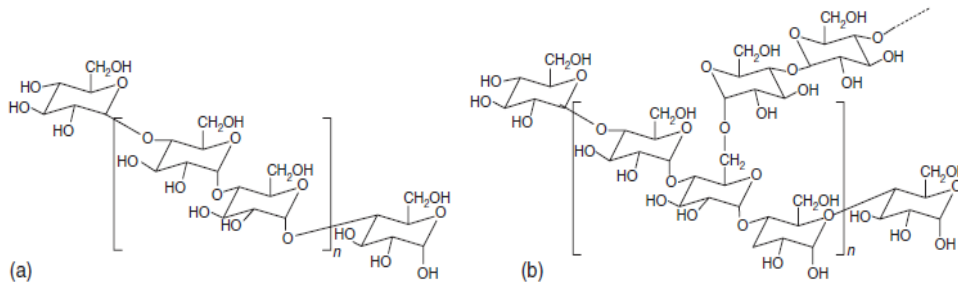


Figura 11: Estructura de l'amilosa (a) i l'amilopectina (b)

(Font: Belgacem & Gandini, 2008)

En la majoria de tipus de midó el percentatge d'amilopectina varia entre el 70% i el 85% en comparació amb de l'amilosa que oscil·la entre el 30% i el 15% del pes. Els grànuls també estan composts de d'altres components minoritaris que s'engloben en tres tipologies: de paret cel·lular, de superfície i components interns. Pel que fa els components de superfície en destaquen els enzims i els aminoàcids mentre que els components interns són bàsicament lípids (Buléon *et al.*, 1998).

Taula 2: Estructura i composició de diversos midons (Font: Kaplan, 1998)

Font del midó	Diàmetre del grànul (µm)	D.P ³ de l'amilosa	Amilosa (%) ⁴	Amilopectina (%)	Proteïna (%)	Lípids (%)	Fòsfor (%)
BMW	15	-	0	99	0,25	0,5	0,01
BMN	15	800	27	72	0,35	0,7	0,02
BMA	10	700	50-70	30-50	1-1,2	-	-
BMM	25	800	27	72	0,4	0,8	0,06
PT	40	3000	25	74	0,1	0,1	0,08
TP	25	3000	17	82	0,1	0,1	0,01

2.4.5 Estructura molecular i cristal·linitat del midó

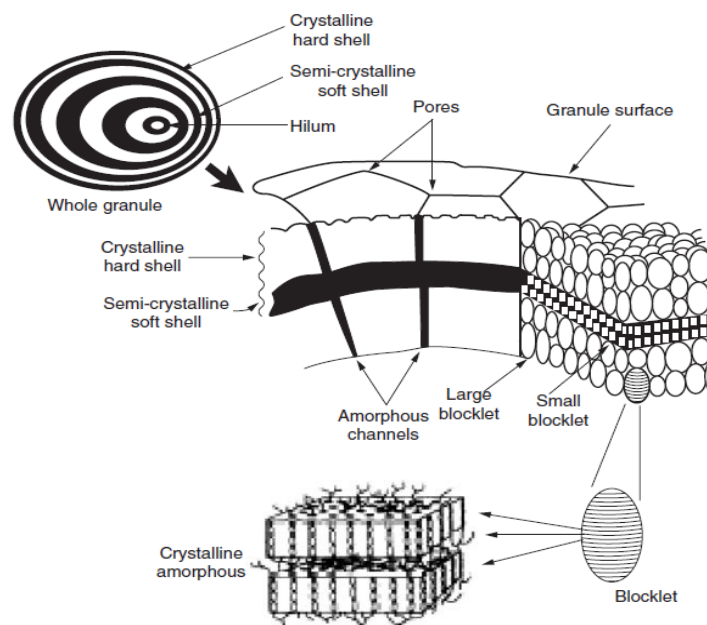
L'estructura del midó ha estat estudiada per molts autors i a causa de la seva complexitat, s'ha acceptat un model comú.

El midó presenta una estructura formada per capes de regions cristal·lines i regions amorfes que creixen alternant anells radials cristal·lins i amorfs a partir d'un punt de nucleació o hilium. Les capes cristal·lines estan formades en la majoria per

³ D.P significa grau de polimerització

⁴ Els percentatges són màssics

amilopectina mentre que en les capes amorfes abunda l'amilosa. Per tant, com major sigui el contingut d'amilopectina, major és la cristal·linitat del midó. La proporció entre amilosa i amilopectina varia respecte l'espècie de planta (Gallant, Bouchet & Baldwin, 1997). La superfície dels grànuls de midó és altament porosa. Aquest fet es creu que és a causa de l'existència de canals que van des de l'exterior fins l'hilum, que a la vegada són ocupats per cadenes d'amilosa. Les làmines cristal·lines tenen uns 10 nm de gruix i adopten una forma de doble cadena helicoïdal amb cadenes laterals que són les responsables d'interactuar amb la zona amorfa a partir de ponts d'hidrogen (Jenkins, Cameron & Donald, 1993).



*Figura 12: Esquema de l'estructura del midó a diferents nivells
(Font: Belgacem & Gandini, 2008)*

El midó és un polímer semicristal·lí ja que posseeix un grau cristal·linitat que segons el cas d'on provingui fluctua entre el 20 i 45% (BeMiller & Whistler, 2009). Pot ser classificat segons la seva cristal·linitat per tres formes polimòrfiques: A, B o C, on cadascuna presenta propietats de difracció diferents. L'estructura A és una estructura cristal·lina que és comuna als cereals i es caracteritza per tenir cadenes laterals d'amilopectina curtes mentre que l'estructura B és abundant en tubercles com la patata. Degut a la gran quantitat d'amilosa, les cadenes laterals de la forma B són més llargues. La forma C, per altra banda, es troba principalment en plantes lleguminoses i és una combinació entre el patró A i B (Belgacem & Gandini, 2008).

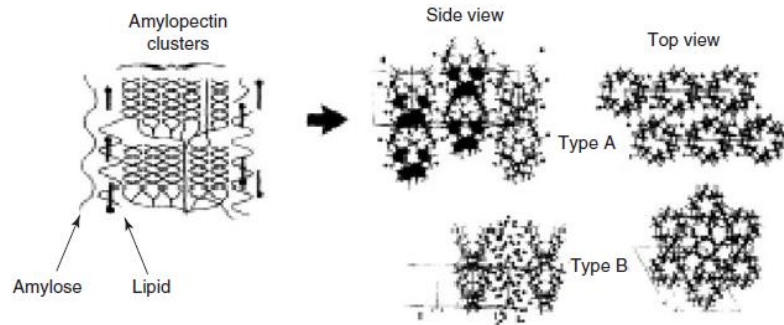


Figura 13: Estructura del midó segons la seva cristallinitat

(Font: Belgacem & Gandini, 2008)

2.4.6 Propietats del midó

El midó es caracteritza per ser un material rígid, propietat atorgada gràcies als grups hidroxils que generen ponts d'hidrogen entre les diferents cadenes polimèriques. Aquest fet juntament amb la seva elevada cristallinitat desencadena que la temperatura de transició vítria (T_g) i de fusió (T_m) siguin elevades. Tant és així, que la temperatura on la degradació del midó esdevé amb molta rapidesa (≈ 220 °C) és menor que la temperatura de transició vítria (≈ 230 °C) (Kaplan, 1998).

2.4.7 Història de l'ús del midó en la producció de plàstics

El midó va utilitzar-se en primera instància als anys 60 i 70 com a midó oxidat per tal de produir cautxú i per desenvolupar i optimitzar la utilització d'aquesta mescla amb el PVC (Griffin, 1994).

A finals dels anys 70 i durant els anys 80, la contaminació causada per els plàstics no biodegradables va esdevenir un greu problema i es van començar a aportar idees en base al desenvolupament del nous materials que tinguessin la capacitat de degradar-se. És en aquest moment on els plàstics biodegradables van començar esdevenir importants.

Paral·lelament, barreges entre LDPE i midó van començar a estudiar-se però a causa de la hidrofilitat del midó i la hidrofobicitat de l'LDPE, el desenvolupament d'aquesta mescla es va veure limitat (Griffin, 1994). En aquesta època també es van descriure barreges amb altres polímers sintètics com amb el copolímer d'etilè i àcid acrílic (EAA) però la seva baixa aplicabilitat i les seves insuficients propietats també van frenar el seva evolució (Otey, Westhoff & Russell, 1977).

Durant els anys 90 van aparèixer noves composicions en base a midó que es processaven directament amb equips de fusió de plàstic com és el cas de l'extrusió,

que es van anomenar midó desestructurat o TPS (Gomez & Aguilera, 1984). Aquest material va ser patentat per Warner Lambert, companyia que va permetre determinar que si es tractava el material amb les condicions correctes, s'obtenia un nou material que tenia un grau de compatibilitat acceptable amb altres polímers, ja siguin sintètics o naturals (Lacourse & Altieri, 1990).

A començaments de segle XXI, un dels mecanismes revolucionaris però alhora més importants per tal d'impartir millors propietats, tant físiques com químiques, va ser l'addició de nanopartícules (Carvalho *et al.*, 2001).

Actualment, el midó és un material emprat en la producció de productes d'embalatges de base biodegradable ja que s'ha aconseguit obtenir unes propietats acceptables en comparació als requeriments sol·licitats. La recerca està enfocada en millorar les seves propietats a partir de barrejar el midó amb altres polímers o afegir-hi additius per millorar la qualitat del producte final.

A la Figura 14, s'hi observa una aplicació real d'un film de midó. Concretament, es tracta d'un envàs per tal d'allargar la vida útil de la torrada.



*Figura 14: Torrada envasada amb un film biodegradable de midó
(Font: Souza et al., 2012)*

2.4.8 Aplicacions del midó com a matèria prima per la producció de plàstic

L'explotació del midó com a precursor per a la formació de materials polimèrics pot seguir diverses estratègies. Per una banda, com a matèria prima per la producció de productes químics que intervenen en la síntesi d'altres polímers i per altra banda, com a matriu polimèrica on es manté l'estructura molecular.

En el primer cas, el midó pot utilitzar-se en tres contextos diferents (Robertson *et al.*, 2005). En primer terme, com a monòmer per la producció de barreges amb polímers de base no biodegradable com el PE, o de base biodegradable com el PLA (Otey & Westhoff, 1980). En segon lloc, es pot emprar com a matèria prima per la producció de biopolímers com els polihidroxicanoats, destacant-ne principalment el polihidroxibutanoat (PHB). Finalment, també es pot usar per la producció de compostos hidroxílics com la glucosa o la dextrina. Tots aquests casos es basen en la destrucció de l'estructura del midó comportant que els monòmers resultants tinguin les propietats totalment diferents a la de la matèria primera.

En el segon cas, l'ús del midó radica amb la combinació amb altres polímers per tal d'obtenir unes propietats més rellevants en termes de cost i rendiment (Otey & Doane, 1984). La necessitat de realitzar productes amb gran versatilitat, requereix modificacions a l'estructura del midó com l'esterificació, l'eterificació o la producció de TPS a partir de processos d'extrusió com l'extrusió reactiva o l'extrusió per fusió.

2.5 Midó termoplàstic (TPS)

2.5.1 Desestructuració del midó

Quan el midó és escalfat i sotmès a forces de cisalla i addicionalment, es troba en contacte en aigua o en altres solvents, altrament anomenats plastificants, es produeix un fenomen de desordre que es coneix com a desestructuració o gelatinització (Hoover, 2001).

La gelatinització consisteix en provocar el trencament de l'amilopectina del grànul del midó i l'alliberació de l'amilosa. Concretament, el procés pot ser descompost en tres fases: la hidratació del midó, la difusió del plastificant en el midó i la solubilització de la zona cristal·lina del midó en el plastificant (Belgacem & Gandini, 2008).

2.5.2 Definició de TPS

El midó natiu no es considera com a TPS. Ara bé, en presència d'un o més plastificants, temperatura (90-180°C) i esforços de cisalla, aquest es desestructura, flueix i això permet que pugui ser tractat per les tècniques més comunes a la indústria del plàstic com la injecció, l'extrusió o la termocompressió (Belgacem & Gandini, 2008). En resum, el terme TPS, descriu un material semicristal·lí compost per midó gelatinitzat o desestructurat que conté un o més plastificants.

2.5.3 El plastificant

La presència de TPS pur comporta que existeixin una gran quantitat de forces intermoleculares, fet que fa que el polímer esdevingui excessivament rígid i fràgil, propietats que esdevenen una limitació. El rol dels plastificants es basa en afegir-los al polímer per tal de reduir les forces atractives del mateix (Arvanitoyannis *et al.*, 1997; Talja *et al.*, 2008).

Concretament, l'addició de plastificants té com a finalitat el trencament dels enllaços intermoleculares a la regió amorfa del polímer. La plastificació es localitza preferentment en aquesta zona a causa de que molècules tenen un major volum i és més senzill que el plastificant s'insereixi i elimini els ponts d'hidrogen existents. La interrupció de ponts d'hidrogen depèn per tant, del tipus de plastificant i de la quantitat amb la que s'addicioni.

L'avantatge principal d'utilitzar plastificants és que el film esdevé més flexible i l'elongació a trencament és major mentre que la tensió que pot suportar és menor. Tot i el benefici d'introduir un plastificant dins l'estructura del midó, aquest té inconvenients ja que augmenta la permeabilitat a l'oxigen, a l'aigua i als aromes.

Existeix una gran quantitat de plastificants com el glicerol, la urea, la fructosa, el xilitol, sorbitol, maltitol, glicols (EG, TEG, PG, PEG), etanolamina o la formamida. En definitiva, qualsevol substància en estat líquid no volàtil capacitada per formar ponts d'hidrogen és apta com a plastificant del midó (Tan *et al.*, 2004). El tipus de plastificant i la quantitat utilitzada determina el tipus de preparació, el processament i les propietats del material (Kalichevsky & Blanshard, 1993).

En aquest sentit, el plastificant més comú és el glicerol o glicerina. Els films de midó i glicerol es caracteritzen per tenir una menor tensió i mòdul elàstic però una major elongació respecte altres barreges com la de midó i sorbitol. Això indica que el glicerol genera un elevat efecte plastificant ja que per una banda, té un gran caràcter hidrofílic, que comporta l'absorció d'aigua, on aquesta genera una acció de plastificació addicional i per altra banda, perquè les molècules de glicerol són petites i tenen una gran facilitat per accedir a l'interior del polisacàrid i incrementar el volum lliure, fet que atorga més mobilitat a les cadenes polimèriques. Conseqüentment, l'increment de volum lliure també influirà a la capacitat de transferència de vapor creixi (Dias *et al.*, 2010).

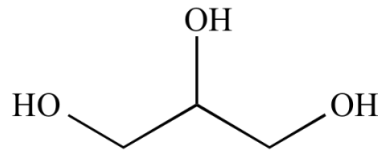


Figura 15: Estructura molecular del glicerol

Ara bé, l'excessiva quantitat de plastificant, debilita la cohesió entre cadenes de polisacàrid produït que hi hagin zones riques tant sols en plastificant i altres zones on convisquin el plastificant i el polímer. La proporció entre midó i plastificant varia depenent del tipus de midó, del tipus de plastificant i les condicions d'humitat.

2.5.4 Cristal·linitat del TPS

L'estructura cristal·lina és completament destruïda quan es genera TPS però, degut a la mobilitat de les cadenes de midó, és produeix un fenomen de recristal·lització on es formen altra vegada estructures cristal·lines que poden adoptar formes de B, V o E (Liu & Thompson, 1998). Les estructures en forma de B apareixen quan el TPS és emmagatzemat per sobre la temperatura de transició vítria mentre que les estructures en forma de V i E són observades just després dels processos tèrmics com l'extrusió. Dins les estructures en forma de V, existeix la forma anhidra que abunda amb materials amb baix contingut d'humitat i la forma hidratada, que es troba en gran quantitat en materials amb un alt grau d'humitat. La forma E es tracta d'una forma que tant sols apareix en mescles amb poca humitat, és inestable i readopta la forma V quan el film absorbeix una petita quantitat d'aigua.

Considerant el fenomen de recristal·lització que es dona en el TPS, aquest també és afectat de manera important per l'envelliment ja que durant el pas del temps, les cadenes també es reassocien en estructures més ordenades, fet que comporta l'increment de punts d'unió entre les cadenes, entrelligaments i formació d'estructures cristal·lines que produeixen importants canvis fisicoquímics de les propietats del films (Delville *et al.*, 2003; Jiménez *et al.*, 2012b). Aquest fet comporta que el midó sigui més dur i rígid però menys flexible i més fràgil.

2.6 Propietats barrera dels films

Les propietats barrera dels polímers d'envasatge són una propietat rellevant per tal de poder-los aplicar en multitud de camps.

Els materials barrera són designats com aquells materials que tenen la capacitat de reduir la difusió de l'aigua i de gasos com l'oxigen o el diòxid de carboni a través d'una superfície polimèrica. Es tracta d'un requeriment de primer ordre per envasar productes alimentaris. Els materials amb propietats barrera tenen com objectiu l'allargament de la vida útil del producte. La barrera contra l'oxigen és de vital importància per tal de preservar el producte ja que pot causar reaccions químiques que variïn les propietats del mateix. Pel que fa a la barrera a l'aigua, també es considera molt decisiva perquè pot alterar l'aparença del material en qüestió. La barrera a altres gasos com el nitrogen i el diòxid de carboni són rellevants no per el seu potencial per transformar les propietats del producte sinó per la seva capacitat a protegir-los. Actualment, existeixen mètodes per variar l'atmosfera per tal d'incrementar la duració del producte (Rooney, 1995).

2.6.1 Permeabilitat dels films

La capacitat que té un gas de traspasar el films depèn de factors com la naturalesa del polímer, l'espessor del film, el tamany, la forma de la molècula penetrant, la temperatura o la humitat. Les propietats estructurals del polímer que les defineixen són la polaritat, la saturació del gas dins l'estructura, les cadenes laterals, l'entrecruament, les forces intermoleculares, la cristal·linitat, l'orientació o la T_g (Robertson, 2017).

Taula 3: Permeabilitat a l'oxigen, al diòxid de carboni i al vapor d'aigua de diverses matrius polimèriques (Font: Massey, 2003)

Permeabilitat	$O_2 \times 10^{11}$	$CO_2 \times 10^{11}$	$H_2O \text{ g}\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1} \text{ a } 23^\circ\text{C}, 100\% \text{ HR}$
	$\text{mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1} \text{ a } 23^\circ\text{C}, 0\% \text{ RH}$	$\text{mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1} \text{ a } 23^\circ\text{C}, 0\% \text{ RH}$	
LDPE	15-30	60-160	5-10
HDPE	5-17	150	1,8-3,5
EVA	30-40	-	21-25
Copolímer d'àcid i etilè	20-35	-	5-11
PP	9-16	30-50	4-10
PET	0,14	1,2	4-6
PS	18-25	60-90	9-46
PVC plastificat	1,7-100	6-180	-
PVC rígid	0,3-1,2	1,2-3	14
PA6	0,09-0,11	0,6-0,8	46
PA66	0,2	-	86
EVOH	0,0015	0,018	17,5

2.7 Modificació de les propietats dels films de TPS

Les aplicacions dels films de midó requereixen un producte dotat de bones propietats físicoquímiques però alhora que aquest sigui biodegradable. Ara bé, els films de midó necessiten una combinació de propietats que són difícils d'assolir únicament amb el midó a causa de la baixa rigidesa, resistència i deformació i unes baixes propietats barrera com l'alta sensibilitat a captar humitat ambiental.

La recerca està enfocada en augmentar aquestes propietats en base a reduir la hidrofilitat i a impartir millors propietats mecàniques. Si ens centrem en mètodes químics, aquests es troben enfocats en variacions del pH, adició de sals, modificació de l'estructura amb solvents, la modificació i l'entrecruament de les cadenes, o en l'adhesió de proteïnes (Were *et al.*, 1999; Yildim & Hettiarachchy, 1997).

Les modificacions físiques es basen principalment en fer barreges amb altres polímers o addicionar fibres, additius o nanopartícules (Jiménez, 2013).

2.7.1 Barreges amb TPS

El procés de barreja és una operació important per modificar les característiques dels polímers, tant per reduir el cost, com per millorar les propietats (Fishman *et al.*, 2000). Addicionalment, és una operació que no requereix equipaments especials ni tècniques sofisticades.

El TPS és barrejat per dos motius fonamentals. El primer i probablement el més important és per impartir millores en les seves propietats mecàniques i barrera mitjançant polímers amb millors propietats mentre que el segon aspecte a tenir en compte, és l'augment de la biodegradabilitat i la reducció del cost de fabricació de la barreja en qüestió que comporta la presència del midó. De fet, el midó és un dels polímers més barats, n'hi ha una gran disponibilitat i prové d'una font renovable, cosa que fa que la investigació dediqui molts esforços en utilitzar i maximitzar la quantitat de midó en barreges de materials plàstics. A la Taula 4 es resumeixen les barreges més comunes amb el TPS.

Taula 4: Polímers més comuns utilitzats per fer barreges amb TPS

Polímer	Referència
PVAc	(Otey, Westhoff & Russell, 1977)(Vargha & Truter, 2005)
MAA/MMA	(Bortnick <i>et al.</i> , 1996)
PVA	(Shogren, Lawton & Tiefenbacher, 2002; Jayasekara <i>et al.</i> , 2004; Follain <i>et al.</i> , 2006)
PAA	(Rouilly <i>et al.</i> , 2004; Biswas <i>et al.</i> , 2006)
EAA	(Otey & Doane, 1984; Otey <i>et al.</i> , 1977)
EVOH	(Simmons & Thomas, 1995; Bastioli, 1998)
PCL	(Koenig & Huang, 1995; Bastioli, 1998; Avella <i>et al.</i> , 2000; Averous <i>et al.</i> , 2000; Carvalho <i>et al.</i> , 2005)
PEVA	(Mani & Bhattacharya, 1998)
PE	(Griffin, 1994; St-Pierre <i>et al.</i> , 1997; Mani & Bhattacharya, 1998; Rodriguez-Gonzalez, Ramsay & Favis, 2003)
Poliéster-uretà	(Seidenstücker & Fritz, 1998)
PLA	(Park <i>et al.</i> , 2000; Martin & Avérous, 2001; Wang, Sun & Seib, 2002; Zhang & Sun, 2004)
PHB	(Yu, 2009)
PHBV	(Kotnis, O'Brien & Willett, 1995; Avella <i>et al.</i> , 2000)
PBSA	(Avérous & Fringant, 2001)
PEA	(Schwach & Avérous, 2004)
Cel·lulosa i derivats	(Hietala, Mathew & Oksman, 2013; Nasri-Nasrabadi, Behzad & Bagheri, 2014)
Cautxú natural	(Arvanitoyannis <i>et al.</i> , 1997; Rouilly <i>et al.</i> , 2003)

En el cas de les barreges amb TPS, les interaccions entre la fase del midó i les fases dels altres components juguen un paper importat i determinen les propietats d'aquests. Per millorar la compatibilitat entre ells estreixen varies alternatives que són:

- Utilitzar polímers que continguin grups polars, i particularment, que tinguin la capacitat de crear ponts d'hidrogen
- Generar barreges amb plàstics que actuïn com a nexes entre el TPS i la resta de plàstics que tenen una tendència hidrofòbica.
- Usar agents reactius de compatibilitat que promoguin una millor interfase entre els polímers i el TPS.
- La formació de complexos entre el TPS i altres polímers.

2.7.2 Adhesió de nanopartícules als films de TPS

2.7.2.1 Introducció a les nanopartícules

Recentment, els biopolímers on s'hi han addicionat nanopartícules, han rebut l'atenció de la comunitat científica i tecnològica ja que es tracta d'una alternativa emergent per reforçar els films tant de base biodegradable com de base no biodegradable. A causa de la seva mida nanomètrica i la seva bona dispersió a la mescla, s'experimenta un augment notable de les propietats mecàniques i barrera, produint un increment del mòdul elàstic i de la resistència a tracció i una disminució de la permeabilitat (Carvalho *et al.*, 2001). L'addició de les nanopartícules es fonamenta en reforçar les propietats mecàniques a partir de generar nous enllaços amb la matriu i impartir propietats barrera en base a dificultar la penetració i transmissió dels gasos, generant una estructura repleta de petites partícules que comporta que la molècula que vulgui difondre's pel film, hagi de recórrer un camí més tortuós (Mittal, 2010).

2.7.2.2 Nanosilicats

La barreja d'un polímer i un nanosilicat és una classe de material híbrid compostat d'un polímer i un reforç mineral de mida nanomètrica com el montmorillonita (MMT), l'hectrita o la saponita (Lagaly, 1999).

L'estructura cristal·lina dels nanosilicats o nanoclays estratificats, està formada de dues formes tetraèdriques coordinades per àtoms de silici fusionats en una làmina octaèdrica d'alumini o hidròxid de magnesi. L'espessor de la làmina és propera a un 1 nm mentre que les dimensions laterals van des de 30 nm fins a alguna micra. L'espai entre làmina i làmina s'anomena interlàmina o galeria.

La substitució de cations dins l'estructura (Al^{3+} per Mg^{2+} o Mg^{2+} per Li^+) genera càrregues negatives a l'estructura. Aquest fet és equilibrat per cations alcalins o alcalintoterris situats en les galeries. Els nanosilicats són partícules amb

una gran superfície específica, fet que els fan uns compòsits adequats per reforçar els films (Sinha Ray & Okamoto, 2003).

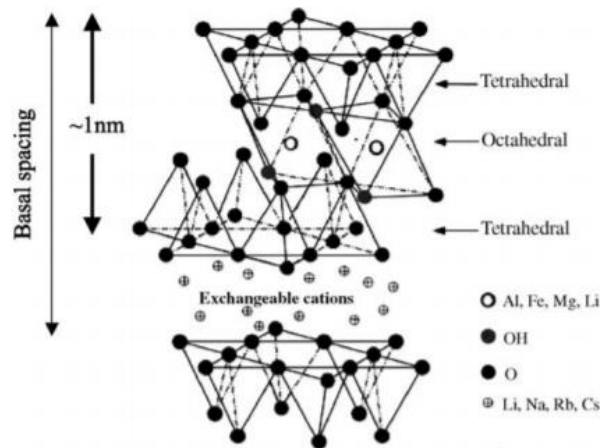


Figura 16: Estructura típica dels nanosilicats (Font: Sinha Ray & Okamoto, 2003)

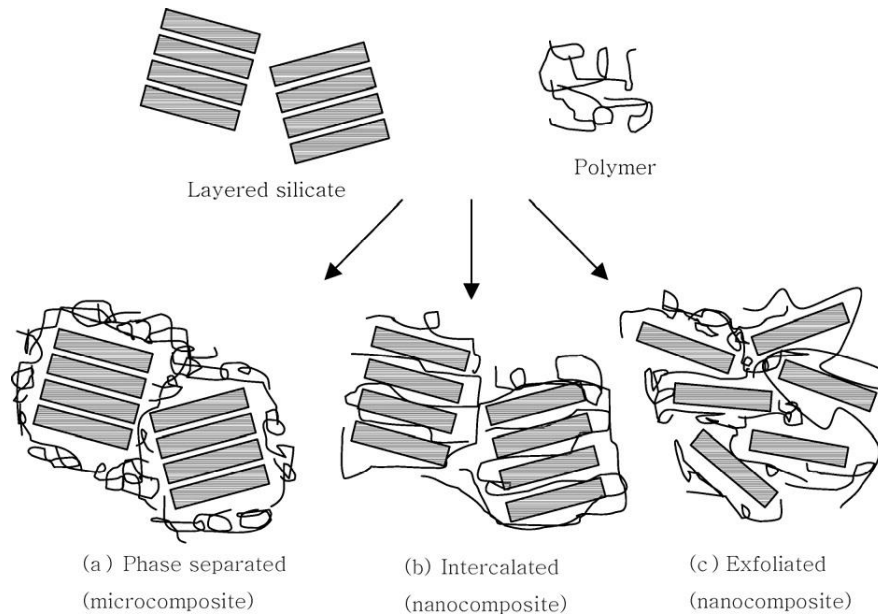
Dins els reforços minerals, l'MMT és el més estudiat. Es tracta d'un silicat estratificat amb una relació longitud-espessor alta que adopta una morfologia similar a la d'un plat.

La presència de cations alcalins o alcalinoterris hidratats (Mg^{2+} o Li^+) dins l'estructura dels silicats estratificats, afavoreixen que la miscibilitat i la dispersió d'aquests components dins d'una matriu d'un polímer hidrofílic com el midó sigui bona i que per tant, que s'imparteixin millors propietats. Si es tracta d'un polímer hidrofòbic, existeixen agents organofòbics que es combinen amb els nanosilicats formant els anomenats OMLS (organically modified layered silicates) amb la finalitat d'induir una millor dispersió (Sinha Ray & Okamoto, 2003).

Quant els nanosilicats són barrejats amb el polímer, tres tipus de compòsits són comunament obtinguts envers el grau de dispersió: el tactoide, l'intercalat i l'exfoliat. El tactoide es caracteritza en que totes les partícules de nanosilicats són disperses en la matriu polimèrica però els estrats que els conformen no han estat separats. Aquesta dispersió d'organoclays dins la matriu polimèrica no és ideal ja que fa que no s'optimitzin les propietats en comparació l'intercalació i l'exfoliació. Un nanosilicat intercalat es basa en que una cadena polimèrica s'interposa entre dues làmines, però el sistema es manté ordenat en una disposició apilada.

Pel que fa el cas d'un sistema exfoliat, les làmines es troben totalment deslaminades d'unes a les altres i en un gran desordre espacial. És en últim cas, és on s'ha observat que s'aconsegueixen augments més accentuats de les propietats a

causa de l'augment de la superfície específica. La formació d'una dispersió intercalada o exfoliada depèn del tipus de organoclay i de les condicions de processament (Rhim & Perry, 2007).



*Figura 17: Classificació de l'estructura de les barreges de polímer amb nanosilicats
(Font: Rhim & Perry, 2007)*

2.7.2.3 Nanofibres de cel·lulosa

La cel·lulosa és un dels majors components de les parets cel·lulars de les plantes, on hi desenvolupa una funció estructural. És fibrosa, insoluble en aigua i es considera el polímer de base biològica més comú a la terra.

La tipologia de nanocel·lulosa s'engloba tot un conjunt de materials diferents formats per cel·lulosa on principalment en destaquen les nanofibres de cel·lulosa (CNF). Aquestes es caracteritzen per ser una estructura amb una cristal·linitat elevada.

Les CNF són agregats de microfilaments de cel·lulosa d'entre 3 i 300 nm de diàmetre, i d'una longitud d'entre 50 i 500 nm. Es caracteritzen per exhibir un caràcter pseudoplàstic gràcies a la textura gelatinosa que les defineix.

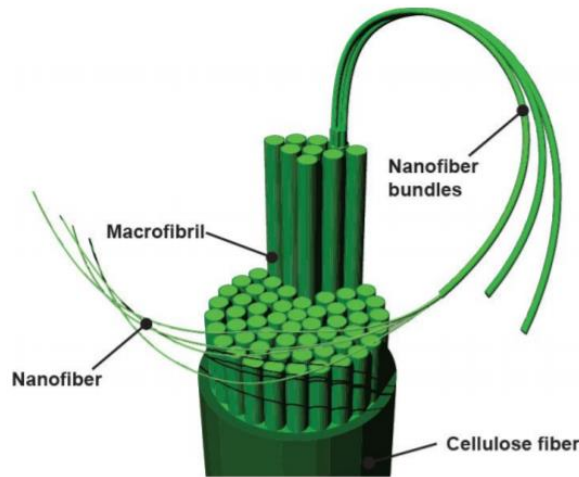


Figura 18: Descomposició de l'estructura d'una fibra (Font: Delgado-Aguilar, 2015)

Tal com passa amb els nanosilicats, el diàmetre nanomètric, les bones propietats mecàniques i una gran superfície específica, converteix les CNF en un reforç eficaç per augmentar les propietats dels films. Addicionalment, les nanofibrils de cel·lulosa, tenen un caràcter hidròfil, fet que comporta que la homogeneïtzació en el films de TPS no ha d'esdevenir un contratemps.

L'addició de nanofibrils de cel·lulosa en el paper és estudiat per multitud d'investigadors, ara bé, en polímers es tracta d'un procés en una etapa d'investigació molt primària (Hietala, Mathew & Oksman, 2013; Nasri-Nasrabadi, Behzad & Bagheri, 2014).

L'obtenció de les CNF es basa en la individualització de la fibra original a partir de tractament on es combinen varies etapes i metodologies. A la Figura 19 s'exposen els diferents mètodes d'obtenció de les CNF.

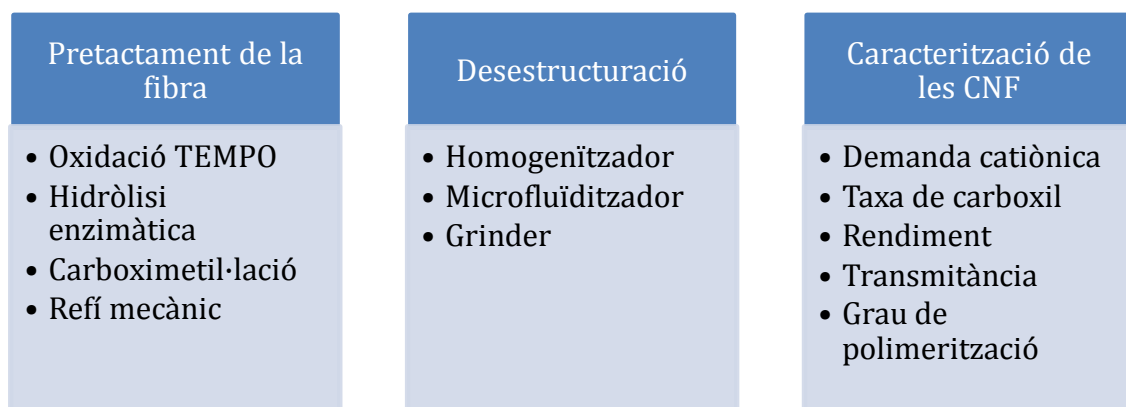


Figura 19: Mètodes per l'obtenció de CNF

2.8 Formació de films

Els films de midó es poden aconseguir principalment per dues tècniques: el procés humit (wet process) i el procés sec (dry process) (Paes, Yakimets & Mitchell, 2008).

2.8.1 Mètode humit

El mètode humit es basa en formar un film a partir d'una emulsió o una solució. El procés complet es basa en la gelatinització i dispersió, la fusió i l'assecat (Bertuzzi *et al.*, 2007).

El primer pas és la gelatinització del midó. Investigadors han optimitzat el procés en base a l'origen del midó respecte l'estructura del midó i de la font que prové (Srichuwong *et al.*, 2005). La gelatinització del midó es dona a diferents temperatures segons el tipus de midó (Ratnayake & Jackson, 2006) i el tipus de plastificant (Tan *et al.*, 2004). Un altre aspecte a tenir en consideració és que en molts casos abans del procés de gelatinització la barreja s'escalfa per introduir-hi altres components com lípids o plastificants que alhora afecten el procés de gelatinització ja que en poden fer variar propietats com el temps de gelatinització.

Un cop el midó ha estat gelatinitzat i els altres compostos han estat adicionats a la mescla, el següent pas és la homogeneïtzació. S'utilitza principalment, quan s'han afegit components no miscibles com els lípids. Es basa en realitzar un treball per tal d'obtenir una barreja de composició homogènia. En molts casos però, aquest pas pot ser suprimit. En aquestes circumstàncies les solucions són refredades després de la gelatinització.

Un cop realitzada la gelatinització i la homogeneïtzació en el cas que sigui necessari, la solució es posa en una superfície llisa per i posteriorment assecat el films a unes condicions concretes per tal d'eliminar l'excés d'aigua i obtenir el film. En aquest cas, l'aspecte important a controlar es basa principalment en el mètode d'assecatge. Per aquest procés existeixen moltes variacions segons la bibliografia consultada. Per exemple, Rodríguez *et al.*, 2006, fa servir una cambra climàtica on la temperatura es troba a 60°C i amb un 60% d'humitat mentre que Bergo *et al.*, 2008, asseca a 30°C durant 18-24 hores.

Es pot concloure per tant, que la preparació de films basats en aquests mètode no segueix una normativa estandarditzada per obtenir uns films i que això

comportarà que no s'obtinguin en tots els casos unes propietats fisicoquímiques concretes. A la Taula 5 s'ha generat un resum on s'aporten diferents sistemes de diversos autors pes per obtenir films a partir del mètode humit.

Un altre mètode per abordar al procés és utilitzant un medi alcalí. Aquest mètode de desestructuració del grànul és anomenat gelatinització en fred. Es basa en utilitzar una solució alcalina de NaOH i utilitzar H_3PO_4 per neutralitzar la suspensió (Garcia, Martino & Zaritzky, 2000).

Fabricació de films biodegradables amb propietats barrera a partir de biopolímers reforçats

Taula 5: Diversos mètodes utilitzats per obtenir films de midó a partir del mètode humit (Font: Jiménez et al., 2012)

Tipus de midó	Altres components	Plastificant	Condicions del procés de gelatinització	Condicions d'assecat del film	Referències
Midó de sagú		Glicerol/Sorbitol/Polietilenglicol	85°C, 30min	40°C, 20h	Abdorrezza <i>et al.</i> , 2011
Midó de quinoa		Glicerol	97°C, 30min	34-55°C, 55%HR	Araujo-Farro <i>et al.</i> , 2010
Midó de mandioca		Glicerol	70°C, 1min	30°C, 18-24h	Bergo <i>et al.</i> , 2008
Midó de mandioca	Sorbat de potassi	Glicerol	73,5°C	25°C 2h, 52°C 2h	Fama <i>et al.</i> , 2006
Midó de tapioca	Sorbat de potassi	Glicerol	Estufa a 70°C	25-50°C	Flores <i>et al.</i> , 2007
Midó de blat de moro amb alt contingut d'amilosa	Oli de gira-sol	Glicerol/Sorbitol	Medi alcalí (10g/L de NaOH)	60°C, 8h	Garcia <i>et al.</i> , 2000
Midó de normal i oxidat de patata		Glicerol	85°C, 3h	45°C, 8h	Hu <i>et al.</i> , 2009
Midó natiu i modificat de blat de moro		Glicerol	80-90°C, 5-30min	50°C en una estufa vertical	López <i>et al.</i> , 2008
Midó de patata	Oli de gira-sol	Glicerol	70°C, 30min	60°C, 60HR durant 24 h	Osés <i>et al.</i> , 2009

2.8.2 Mètode sec

El films de midó que es produeixen pel mètode humit, no és rendible processar-los a gran escala degut al seu elevat temps d'assecat. L'alternativa per tal de solucionar aquesta problemàtica, és utilitzar el mètode sec per generar TPS.

Sense forces físiques, el procés de gelatinització depèn de la quantitat d'aigua i les condicions d'operació. Ara bé, amb els processos tèrmics englobats en el mètode sec, el procés de gelatinització s'aconsegueix aplicant força i pressió a la mescla per tal de trencar els enllaços i aconseguir que el plastificant es difongui amb més facilitat a través de les molècules de midó.

Particularment, processos tèrmics per la producció de TPS es basen en dos passos. En primer lloc, el midó es barreja amb el plastificant i és extruït per tal de trencar els grànuls de midó amb l'objectiu d'obtenir la gransa que posteriorment, s'utilitzarà per realitzar-ne els films. Un cop s'ha aconseguit que el midó es trobi en estat amorf, aquest pot ser injectat (Averous & Boquillon, 2004), extruït i posteriorment calandrat, bufat (Thunwall *et al.*, 2008) o emmotllat per termocompressió (Müller, Laurindo & Yamashita, 2011).

2.8.2.1 Extrusió com a base per l'obtenció de TPS

L'extrusió es basa en un procés de compressió en el qual es fa fluir de manera forçada un material per un orifici amb una forma determinada, amb la finalitat d'aconseguir un laminat o un perfil de secció constant.

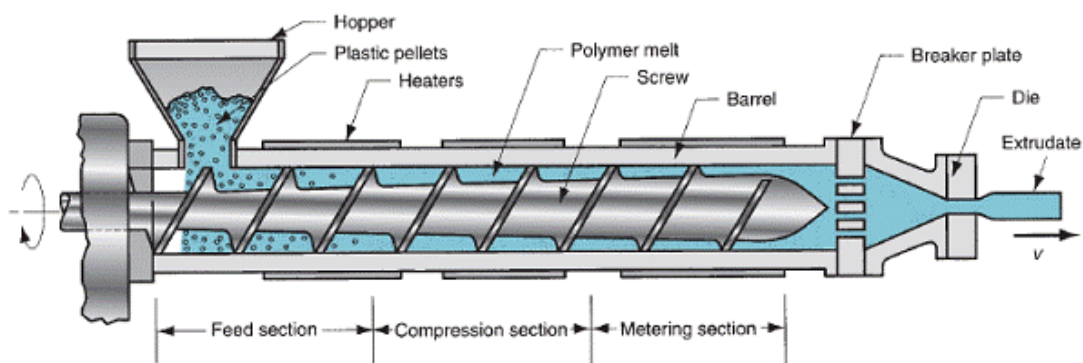


Figura 20: Il·lustració esquemàtica d'una extrusora (Font: *Extrusion of Plastics*, 2017)

L'extrusora es caracteritza per estar composta per tres parts principals: el cos, el fus i el llavi. El cos o camisa és una estructura buida per dins on a l'interior seu s'hi troba el fus. A l'estructura de la camisa s'hi troba la boca de l'alimentació, que és on el material, per efecte de la gravetat i amb l'ajuda del fus, s'introdueix a

l'interior del cos. Al llarg de tota la camisa s'hi troben resistències calefactores que tenen com a finalitat fondre la matèria prima perquè aquesta esdevingui homogènia i de més bona processabilitat.

El fus es tracta d'una peça metàl·lica allargada a la qual se l'hi ha donat una geometria adient per tal de que pel propi moviment rotacional d'aquest, desplaci el material cap a una direcció concreta. Aquest element es pot dividir aquest en tres zones. Primerament es troba la secció de l'alimentació on el material comença a ser remogut i escalfat. Posteriorment, hi ha la zona de compressió que és quan el polímer és transformat en una massa viscosa i els gasos volàtils provinents del canvi d'estat, poden ser alliberats a partir d'un desgasificador. Finalment, la última part destacable del fus és l'anomenada "metering section", és a on se l'hi dóna la suficient pressió al material per ser bombejat fins el llavi.

La última zona, anomenada llavi o orifici, és per on el material que ha estat desplaçat per el fus, se l'hi dóna una forma gràcies a la geometria adient que posseeix el llavi.

Un procés addicional que en molts casos s'utilitza per realitzar films és el bufat. Aquest no és res més que aportar aire a pressió a la sortida del llavi per tal de deformar el material i obtenir films de menor espessor. Un cop el material ha estat expulsat pel llavi, existeixen altres mètodes de conformació com el calandrat, que es basa en l'estiratge del film per part d'un corróns per tal de reduir-li l'espessor

En referència al midó termoplàstic, l'extrusió és un procés on es treballa a temperatures elevades que poden arribar als 200°C però alhora, amb temps de residència molt curts per no afavorir la descomposició del midó. Aquest tractament s'anomena "high residence short-time" (HTST) (Lawton, Henderson & Derlatka, 1972).

Dins el procés d'extrusió es poden canviar tres variables que afectaran a les propietats del TPS. En primer cas, el temps de residència a partir de modificar la velocitat del fus, en segon lloc, la temperatura i finalment, la pressió a que es troba sotmesa la mescla a l'interior del fus. Ara bé, la variable que els investigadors creuen més important durant l'extrusió és la temperatura. Aquest paràmetre es pot variar en llarg del fus o bé al llavi de l'extrusora. Li *et al.*, 2011, va treballar entre 60 i 180°C mentre que Pushpadass *et al.*, 2008 va treballar entre 110 i 120°C. Tots dos estudis remarquen que mitjançant la utilització de microscòpia i tècniques

Fabricació de films biodegradables amb propietats barrera a partir de biopolímers reforçats

espectroscòpiques s'observen canvis estructurals del polímer quan està sotmès a diferents temperatures.

3 Materials, equips i mètodes

3.1 Localització d'on s'ha dut a terme l'estudi

La part experimental del treball final de grau s'ha dut a terme a les instal·lacions del grup de recerca LEPAMAP, tant de l'Escola Politècnica Superior (EPS) com del Parc Científic i Tecnològic de la Universitat de Girona (UdG).

3.2 Materials

3.2.1 Polietilè de baixa densitat

Per iniciar i desenvolupar la posta en marxa de l'extrusora, s'ha utilitzat LDPE ja que es tracta d'un material polimèric d'alta processabilitat. L'LDPE emprat prové de la casa INEOS.

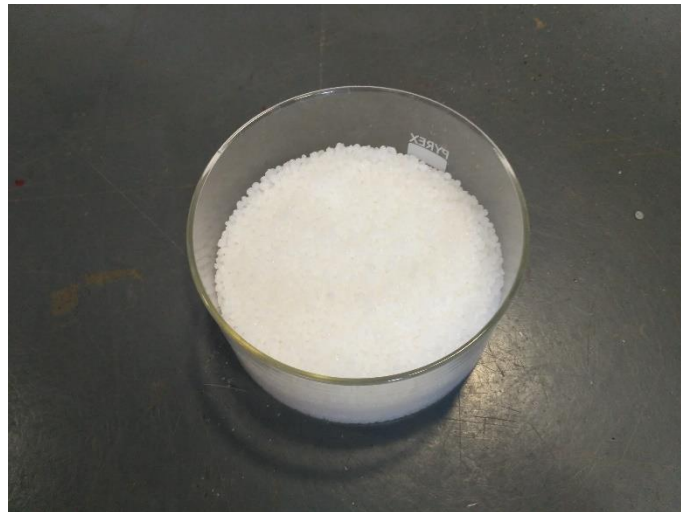


Figura 21: Polietilè de baixa densitat (LDPE)

3.2.2 Polipropilè

Pel que fa el PP, s'ha usat amb la mateixa finalitat que l'LDPE. Aquest prové de la firma Repsol.



Figura 22: Polipropilè (PP)

3.2.3 Midó de patata

En la realització del treball final de grau s'ha emprat midó natiu com a matèria prima amb la finalitat de produir films i reduir el cost de la barreja polimèrica de base biodegradable que s'ha realitzat. Concretament, s'ha utilitzat midó de patata Merienta 400, de la firma Tereos Syral, França. Aquest ha estat gentilmente proveït per Progial, Aiguaviva, Espanya.



Figura 23: Midó de patata utilitzat per l'obtenció de biofilms

3.2.4 Àcid polilàctic

Com a matriu biobasada, biodegradable i que presenta altes propietats s'ha emprat PLA per posteriorment, obtenir una barreja amb midó d'unes propietats raonables. Particularment, s'ha emprat PLA 4043D de la firma NatureWorks.



Figura 24: Àcid polilàctic (PLA)

3.2.5 Policaprolactona

A fi d'augmentar l'elasticitat dels films, s'ha incorporat policaprolactona (PCL) com a additiu. Particularment, aquest polímer es tracta d'un polièster alifàtic biodegradable. La PCL utilitzada és comercialitzada per l'empresa Capa Thermoplastics.

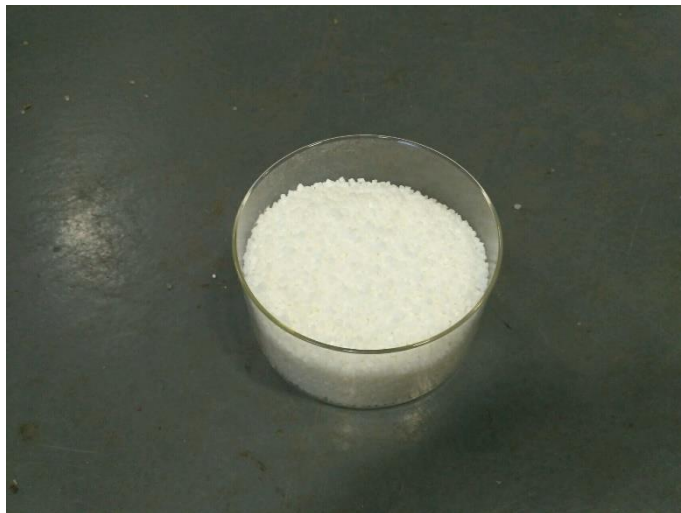


Figura 25: Policaprolactona (PCL)

3.2.6 Glicerina

Per la producció de midó termoplàstic s'ha usat com agent plastificant la glicerina. L'addició de glicerina es realitza per desestructurar el midó a fi de poder

produir TPS. El producte utilitzat és produït per la multinacional Scharlau.



Figura 26: Glicerina usada en aquesta experiència

3.2.7 Aigua

S'ha afegit aigua al midó natiu per augmentar la desestructuració del TPS a fi d'aconseguir un film més transparent.

3.2.8 Anhídrid maleic

L'anhídrid maleic (AM) es tracta d'un agent compatibilitzant que s'usa per millorar la interfase entre els components de la barreja. El reactiu utilitzat és produït i comercialitzat per la casa Scharlau.

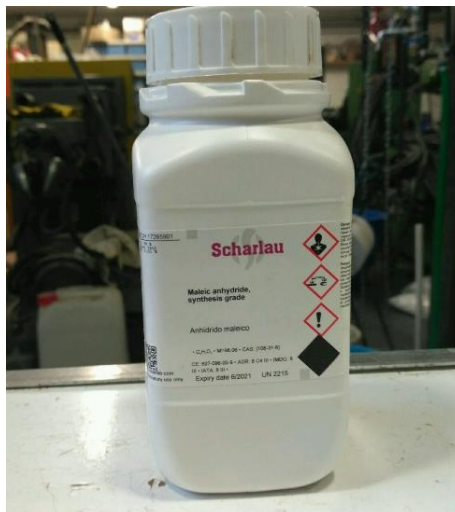


Figura 27: Anhídrid maleic (AM)

3.2.9 Peròxid de benzoïl

El peròxid de benzoïl (PB) és un producte que s'ha emprat per tal d'iniciar i catalitzar la reacció entre l'AM, el PLA i el midó. Concretament, l'ús de peròxid de

benzoïl radica en accelerar la reacció entre els grups hidroxils del midó amb els grups éster de l'MA. El PB emprat per aquesta experiència és de la companyia Scharlau.

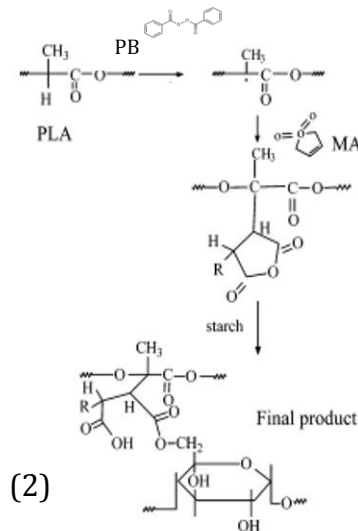
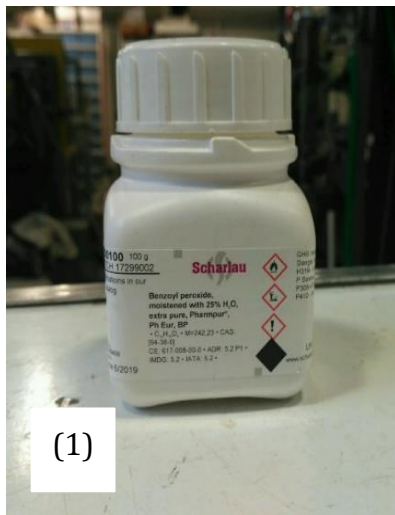


Figura 28: (1): Peròxid de benzoïl (PB). (2): Reacció del PLA amb el midó en presència de l'AM i PB (Zhang & Sun, 2004)

3.2.10 Nanofibres de cel·lulosa

Per tal d'augmentar propietats barrera tals com la permeabilitat a l'oxigen, al vapor d'aigua o al nitrogen, s'han addicionat CNF a la mescla. Concretament, les que s'han utilitzat es tracten de CNF provinents de pasta blanquejada d'eucaliptus i han estat produïdes al LEPAMAP a partir d'un procés d'oxidació TEMPO i un posteriorment una etapa d'individualització gràcies a un homogeneïtzador.

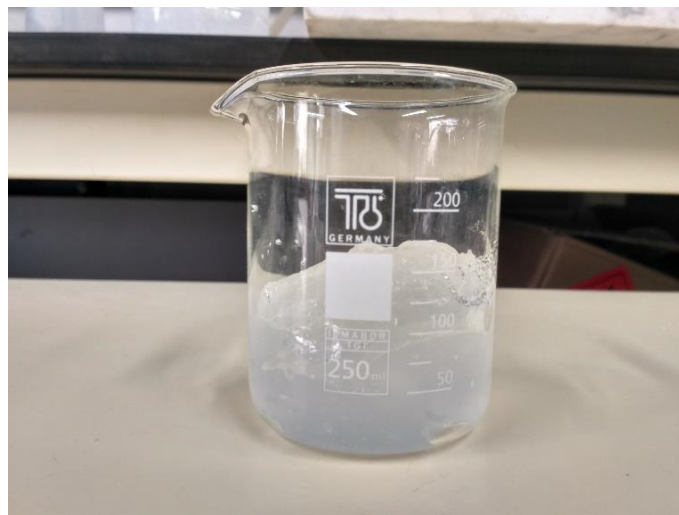


Figura 29: Nanofibres de cel·lulosa (CNF)

3.2.11 Nanosilicats

Un altre mètode emprat per tal d'incrementar les propietats barrera, és en base a l'addició de nanosilicats. El nanosilicat utilitzat és la bentonita hidrofílica i ha estat subministrada per la casa Sigma-Aldrich Chemistry.



Figura 30: Nanosilicats emprats en l'experiència

3.3 Equips i mètodes

Aquest treball final de grau, s'ha dividit en dues grans tasques. En primera instància, en el processament i producció biofilms i segon terme, en la caracterització de les propietats d'aquests. La Figura 31 es mostra de forma genèrica la ruta seguida durant la realització del treball i la Figura 32, es destaquen els assajos realitzats.

Fabricació de films biodegradables amb propietats barrera a partir de biopolímers reforçats

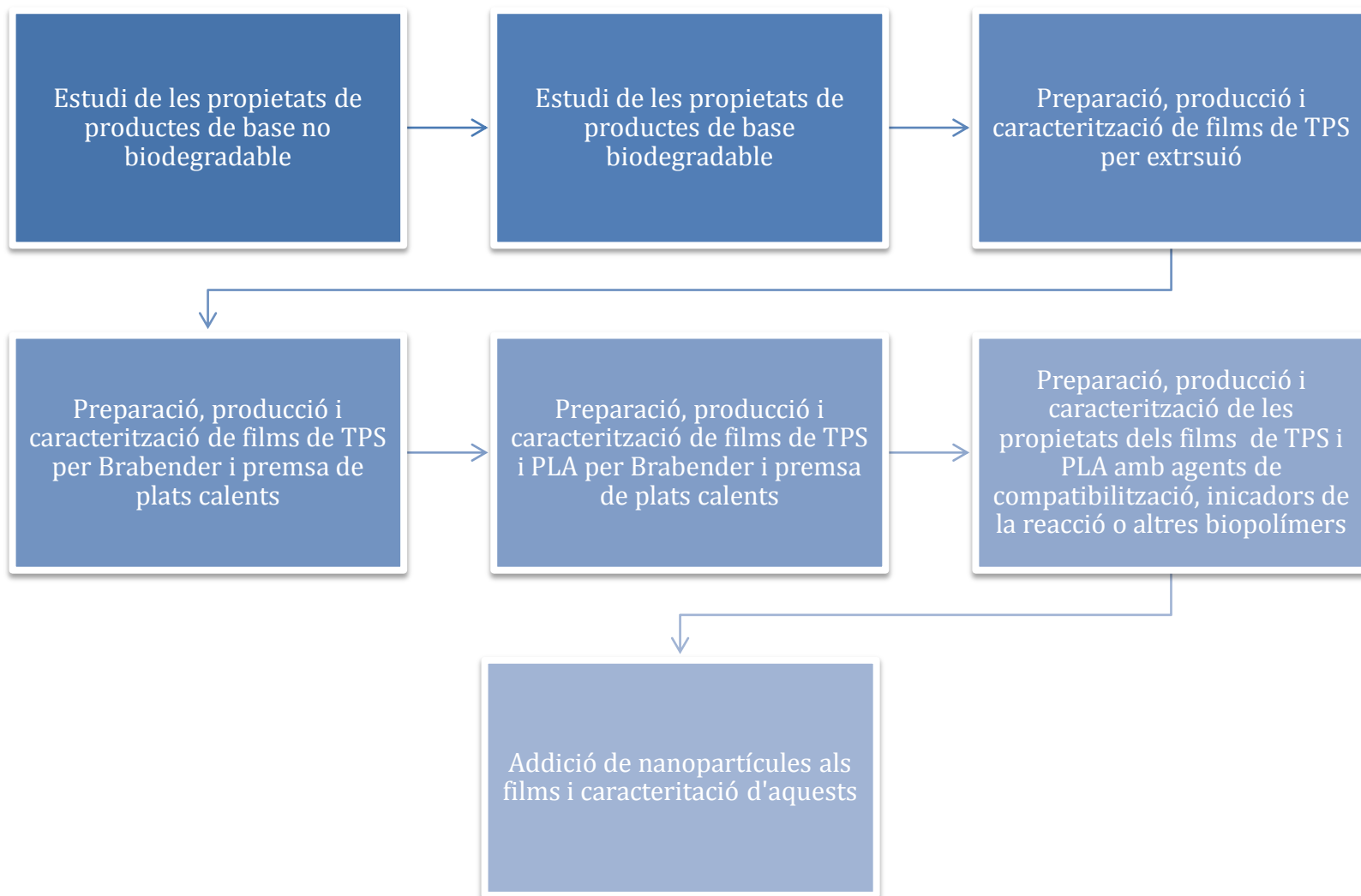


Figura 31: Ruta seguida per la realització del treball

Fabricació de films biodegradables amb propietats barrera a partir de biopolímers reforçats

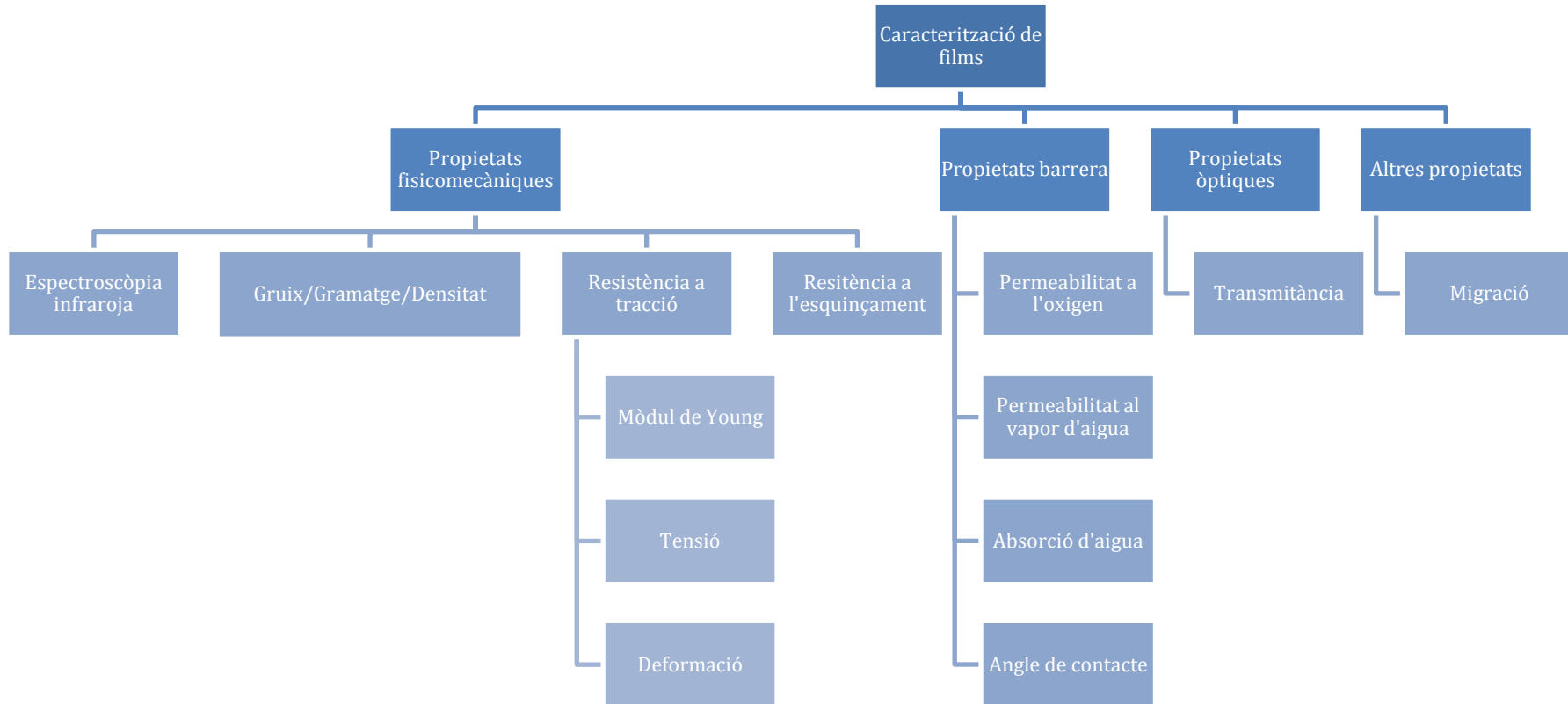


Figura 32: Caracterització realitzada dels films

3.3.1 Equips de preparació de les mescles per la producció de TPS

3.3.1.1 Balances analítiques

Per tal de quantificar el pes s'han utilitzat diferents tipus de balances analítiques en funció de la precisió requerida.

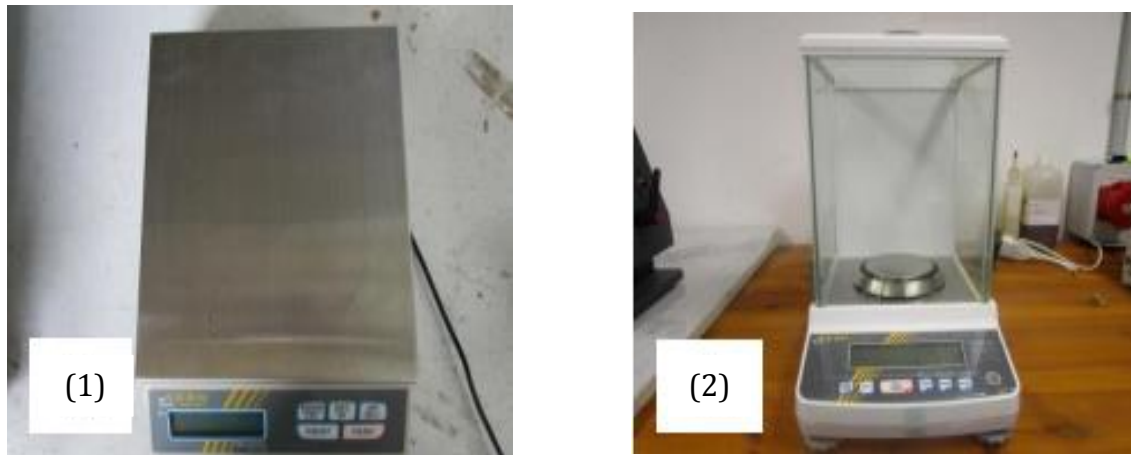


Figura 33: Balances analítiques. (1): Balança amb una precisió de $\pm 0,1$ g que suporta 4000 g (2): Balança analítica amb una precisió de $\pm 0,0001$ g que tolera 210 g

3.3.1.2 Panificadora

La panificadora és un dispositiu de barreja que s'utilitza en aquest treball per homogeneïtzar la mescla amb el midó i la glicerina. Es tracta del model Moulinex Ow-3101 Uno 1K.



Figura 34: Panificadora

3.3.2 Equips de preparació del TPS

Inicialment, aquest treball de grau estava plantejat i dissenyat per treballar amb l'extrusora, tant per la preparació del TPS com per la producció de films ja que

es tracta d'un mètode aplicable a la indústria. Ara bé, a la meitat de la realització del treball, va aparèixer un problema tècnic amb la màquina que va comportar la parada d'aquesta durant varies setmanes. Llavors, a causa de que el temps per a la realització del treball és limitat, es va optar per variar el plantejament inicial i treballar amb altres mètodes com són la Brabender i la premsa de plats calents. Tot i aquest contratemps, es desenvoluparan de forma escrita els mètodes emprats i presentaran els resultats obtinguts per extrusió amb la finalitat de poder-los discutir i extreure'n conclusions.

3.3.2.1 Extrusora

Com ja s'ha comentat anteriorment, l'extrusora es tracta d'una màquina molt emprada en la indústria del plàstic que s'utilitza tant per la homogeneïtzació i barreja de materials polimèrics com per la producció de perfils de secció constant com poden ser els films. La temperatura de la camisa, la pressió i la velocitat de rotació del fus, paràmetre relacionat amb el temps de residència del material, són les variables que s'han de tenir en consideració.

L'extrusora utilitzada és una EuroTecno Extruder E3035D. Concretament, la màquina emprada és d'un model de petites dimensions, on el fus té una longitud de 1,5m de 30mm de diàmetre interior. Addicionalment, porta associat un sistema de regulació de temperatures en les seccions en que esta dividida, de velocitat de rotació del fus, de refrigeració i dispositius de seguretat com un sistema d'embragatge, que impedeix que el fus suporti esforços severos que podrien comportar el seu trencament. Pel que fa el llavi de l'extrusora té un sistema independent de regulació de temperatura que serveix per tenir un control més precís d'aquesta amb la finalitat de poder obtenir unes propietats òptimes del material per fer films.

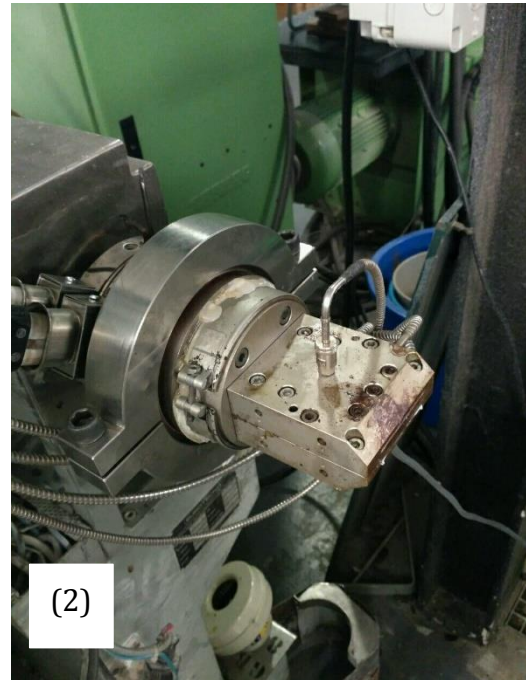


Figura 35: Extrusora emprada en la producció de films. (1): Imatge on s'observa la boca d'alimentació, la camisa, el sistema de refrigeració i de regulació de temperatures i velocitats i el desgasificador (2): Llavi de l'extrusora

3.3.2.2 Calandra

Un cop el material és expulsat pel llavi amb la forma adient, l'extrusora posseeix un sistema posterior de calandrat per tal d'estirar els films i refredar-los. La calandra està dotada amb un sistema de regulació de la velocitat dels corròns que permet variar l'espessor dels films. El model utilitzat és fabricat per la casa Rondol.

Els primers dies que es va experimentar amb la calandra, es va observar que quan es portava un temps produint films, els corròns s'escalfaven a causa de la temperatura del propi film i provocaven que aquest s'enganxés. Per tal de solucionar aquest problema, es va optar per dissenyar un sistema de refrigeració dels corròns amb un circuit d'aigua que passés per l'interior d'aquests a fi de mantenir-los a baixa temperatura i així, solucionar el problema. Addicionalment, la calandra està dotada amb un sistema de regulació de la velocitat dels corròns que permet variar l'espessor dels films.



Figura 36: Sistema de calandrat dels films

3.3.2.3 Molí de ganivetes

El molí de ganivetes és un equip que té com a funció triturar el material obtingut amb l'extrusora per tal de que sigui més processable al moment de tornar-lo a introduir a aquesta, ja sigui per tornar-ho a extrudir o per fer barreges. Es basa en que per l'acció de girar en d'unes pales metàl·liques a gran velocitat, aconseguixen esmicolar el material. El molí emprat és de la casa Retsch.

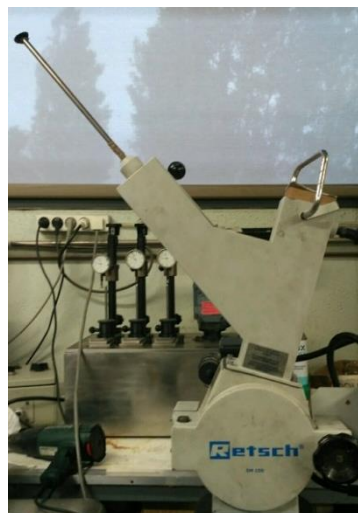


Figura 37: Molí de ganivetes

3.3.2.4 Brabender

La Brabender és una màquina d'homogeneïtzació que permet fer barreges uniformes de materials que presenten propietats completament diferents entre sí. En aquesta màquina, els paràmetres que s'han de tenir presents són la temperatura, la velocitat de rotació dels corrons i la duració de la barreja.

El nom comercial de l'equip s'anomena Brabender, es tracta del model 30/50 EHT i és comercialitzada per l'Plasti-Corder.



Figura 38: Equip de barreja Brabender

3.3.3 Equips per formació de films

En aquest apartat ja no s'esmenta l'extrusora a efecte de que en el punt de preparació de les mescles ja s'ha exposat que també és un equip que s'utilitza recurrentment per la producció de films.

3.3.3.1 Premsa de plats calents

La premsa de plats calents es tracta d'una màquina de termoconformació que s'empra a petita escala per tal de produir laminats de poc espessor a partir d'aplicar pressió i temperatura.

L'equip del que disposa el grup de recerca LEPAMAP és de la casa Fortune Presses. Aquesta màquina porta associada un sistema de control de temperatura i de pressió, un temporitzador i un dispositiu de seguretat que atura la premsa al moment en què s'obre la porta.



Figura 39: Premsa de plats calents

3.3.4 Preparació de les nanofibres de cel·lulosa

La preparació de CNF mecàniques es basa en la desestructuració de les fibres mitjançant un homogeneïtzador que és el model Panda Plus 2000 de la firma GEA.



Figura 40: Equip d'homogeneïtzació produint CNF

El procediment per obtenir CNF mecàniques consisteix en la introducció de fibres pretractades dins l'homogeneïtzador, amb una consistència propera a l'1% i fer varies passades a altres pressions a fi d'individualitzar les cadenes.

3.3.5 Metodologia de preparació dels films

En primera instància es parteix de midó i glicerina. Un cop establerts els percentatges amb els que es vol treballar, es pesen els dos materials per separat i posteriorment s'addicionen a la panificadora perquè aquesta homogeneïtzi la mescla durant 10 min. En el cas que la mescla porti aigua, aquesta s'ha addicionat

quan s'ha fet la barreja entre midó i glicerol. Realitzada aquesta operació, s'introdueix la barreja dins una bossa i s'espera un dia a temperatura ambient per tal de que el plastificant s'acabi de difondre pel midó. Arribats en aquest punt, la producció de TPS i de films, s'ha fet per dos mètodes: per extrusió o per Brabender i premsa de plats calents.

3.3.5.1 Per extrusió

Obtenció de TPS per extrusió

Per realitzar TPS per extrusió s'ha emprat un perfil de temperatures de les resistències de l'extrusora de 130°C /130°C /100°C /100°C /120°C /130°C mentre que l'última resistència de l'extrusora s'ha mantingut desconnectada. Cal esmentar que el llavi ha estat extret de l'extrusora alhora de produir les mescles. Altrament, s'ha seleccionat una velocitat del fus de 40 rpm. Per cada percentatge de midó s'han fet dues passades per tal d'assegurar la bona plastificació de la mescla. Entre passada i passada, per moldre el material, s'ha utilitzat el moli de ganivetes. A la Taula 6 s'exposen les barreges de midó/glicerina que s'han utilitzat per realitzar films de TPS per extrusió.

Taula 6: Percentatges dels components emprats per la producció de TPS per extrusió

Mostra	Percentatge de midó (%)⁵	Percentatge de glicerina (%)	Percentatge d'aigua (%)⁶
T0	70	30	0
T1	75	25	0
T2	80	20	0
T3	80	20	10
T4	80	20	20

⁵ Els percentatges són màssics

⁶ El percentatge d'aigua és respecte el total

Producció de films de TPS per extrusió

Per la producció de films de TPS per extrusió, el perfil de temperatures utilitzat ha estat 140°C /145°C /150°C /155°C /160°C /165°C /160°C a l'extrusora i al llavi s'ha posat com a temperatura de referència 160°C. L'augment de temperatures ha estat a raó de que el material flueixi millor i no generi un contratemps al moment que es vulguin produir els films. La velocitat s'ha modificat en funció de l'espessor que es requereixi i per les característiques del material. Per tal d'assolir els films d'un menor gruix, les revolucions dels fus s'han reduït fins a 5 rpm.

Pel que fa el sistema de calandrat, s'ha posat en marxa minuts abans a la producció de films per tal de tenir constants la temperatura dels corrns. La velocitat dels corrns ha estat modificada en el transcurs de l'experiència en funció de l'espessor desitjat. Per tal d'aconseguir films amb un gruix baix s'ha augmentat la velocitat d'aquests a la màxima que permet la màquina.

Per fer un seguiment de l'espessor dels films, s'han anat fent mesures amb un peu de rei amb suficient precisió alhora que el film era expulsat del sistema de calandrat.

Per la producció de de films amb altres materials s'ha seguit una metodologia similar. A la Taula 7 es recullen les temperatures amb les que s'han realitzat films amb altres materials amb la finalitat de fer proves. Pel que fa la velocitat de rotació amb la que s'ha treballat amb el fus, en tots els casos s'ha intentat minimitzar-la a fi d'aconseguir que surti menys material pel llavi i així aconseguir films de menor espessor.

Per altra banda, també s'ha jugat amb la velocitat de rotació de la calandra. Concretament, a fi d'assolir films amb un menor gramatge, s'ha incrementat la velocitat de rotació dels corrns amb l'objectiu de que aquests estirin el material més ràpidament i això comporti una disminució del gruix.

Taula 7: Temperatures utilitzades per la producció d'altres matrius polimèriques per extrusió

Polímer	Zona 1 (°C)	Zona 2 (°C)	Zona 3 (°C)	Zona 4 (°C)	Zona 5 (°C)	Zona 6 (°C)	Zona 7 (°C)	Llavi (°C)
LDPE	155	160	165	170	170	170	175	180
PP	165	170	175	180	185	185	180	175
PBS	115	120	120	130	130	130	130	130
PBAT	110	115	120	125	130	125	125	130
PLA	175	180	185	190	195	200	200	195

3.3.5.2 Per Brabender i premsa de plats calents

Obtenció del TPS i mescles

Per produir el TPS amb la Brabender, el màxim pes que pot addicionar a dins la màquina són 50 g. A la Taula 8 s'exposen les diferents barreges realitzades de midó i glicerina per Brabender.

Taula 8: Percentatges dels components emprats per la producció de TPS per Brabender i premsa de plats calents

Mostra	Percentatge de midó (%) ⁷	Percentatge de glicerina (%)
T5	60	40
T6	65	35
T7	70	30
T8	75	25

Els paràmetres utilitzats per la preparació de TPS han estat 120°C, 80 rpm i 12 minuts de mescla un cop s'ha produït la plastificació a fi de que aquest efecte sigui elevat. A la Figura 41 s'exposa com a exemple il·lustratiu la plastificació d'una de les barreges amb les que s'ha produït TPS.

⁷ Els percentatges són màssics

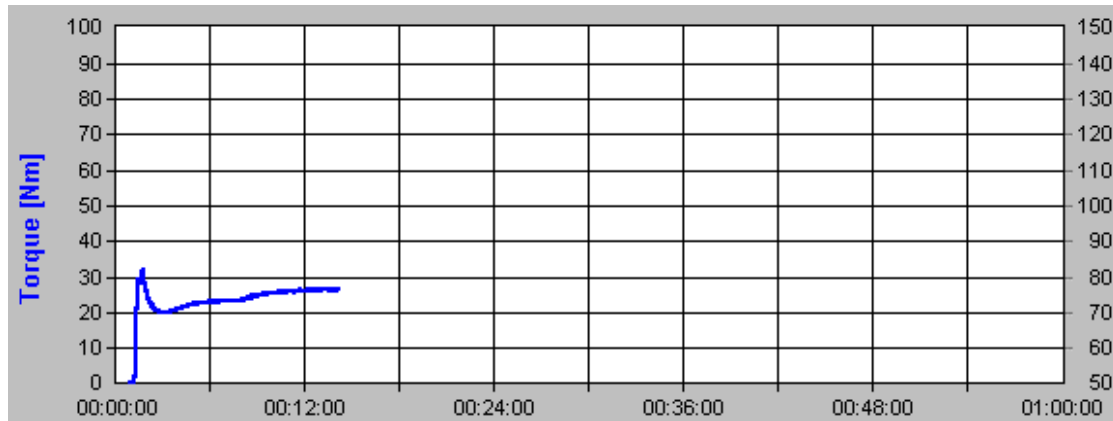


Figura 41: Procés de plastificació del TPS corresponent a la concentració 70/30

Per l'obtenció de les mescles de PLA amb Brabender, primerament es preparava el TPS amb el mètode exposat anteriorment. Posteriorment, en primer lloc, s'introduïa el TPS, es deixava fondre i després s'hi afegia el PLA. Els paràmetres emprats per la producció d'una barreja homogènia, han estat 200 °C, 80 rpm i 3 minuts de barreja un cop afegit el PLA. S'ha cregut convenient aquesta temperatura i aquest temps perquè la temperatura de fusió de PLA és elevada, entre 170 i 180 °C (Lim, Auras & Rubino, 2008) però alhora a temperatures properes als 200 °C el TPS comença a degradar. És per aquest motiu que les revolucions s'han mantingut altes i s'ha intentat que el temps de barreja sigui el més breu possible. A la Taula 9 es resumeixen el conjunt de barreres realitzades amb PLA sense additius.

Taula 9: Barreges realitzades entre el PLA i el TPS per Brabender i premsa de plats calents

Mostra	Percentatge de midó (%) ⁸	Percentatge de glicerina (%)	Percentatge de PLA (%)
T9	63	27	10
T10	49	21	30
T11	35	15	50
T12	0	0	100

⁸ Els percentatges són màssics

Quan s'han afegit els additius, el procés emprat ha estat molt semblant. El mètode ha estat que cop afegit el PLA i ràpidament s'hi han addicionat els additius. Els paràmetres utilitzats per la producció d'una barreja homogènia, han estat 200 °C, 80 rpm i 3 minuts de barreja un cop agregat el PLA. El primer additiu que es va incorporar ha estat el PB, posteriorment s'introduïa l'AM i finalment s'hi ha afegit segons el cas en que es treballava, la bentonita o la PCL. A la Taula 10 s'exposen les barreges emprades en la realització d'aquest treball final de grau.

Taula 10: Barreges realitzades entre el TPS i el PLA amb diferents additius per Brabender i premsa de plats calents

Mostra	Percentatge de midó (%) ⁹	Percentatge de glicerina (%)	Percentatge de PLA (%)	Percentatge d'AM (%)	Percentatge de PB (%) ¹⁰	Percentatge de bentonita (%)	Percentatge de PCL (%)
T13	35	15	50	1	0.5	-	-
T14	35	15	50	1	1	-	-
T15	35	15	50	1	2	-	-
T16	35	15	50	1	4	-	-
T17	35	15	50	1	1	5	-
T18	35	15	50	1	1	10	-
T19	35	15	50	1	1	15	-
T120	35	15	50	1	1	-	5
T21	35	15	50	1	1	-	10
T22	35	15	50	1	1	-	15

L'únic mètode que no es va realitzar de la mateixa manera va ésser la introducció de CNF, ja sigui amb medi d'aigua o de glicerina. Aquestes es van introduir al moment de la producció de TPS amb la finalitat que hi hagués una millor dispersió dins una fase del TPS, ja que aquesta també té caràcter hidrofílic. L'addició de PLA, l'AM i PB ha estat igual com s'ha exposat en el punt anterior. A la Taula 11 s'exposen les mesclades portades a terme.

⁹ Els percentatges són màssics

¹⁰ Els additius s'han afegit respecte la quantitat total de la matriu de TPS i PLA

Taula 11: Barreges de TPS i PLA amb CNF i additius per Brabender i premsa de plats calents

Mostra	Percentatge de midó (%) ¹¹	Percentatge de glicerina (%)	Percentatge de PLA (%)	Percentatge d'AM (%)	Percentatge de PB (%) ¹²	Percentatge de CNF en medi aquós (%)	Percentatge de CNF en un medi de glicerina (%)
T23	35	15	50	1	1	5	-
T24	35	15	5	1	1	10	-
T25	35	15	5	1	1	15	-
T26	35	15	50	1	1	-	5
T27	35	15	5	1	1	-	10
T28	35	15	5	1	1	-	15

Premsa de plats calents (Termoconformat)

Per tal de que el gruix sigui independent a la quantitat de material, al moment de fer els films amb la premsa, s'han pesat en tots els casos entre 14 i 15 g de material. Posteriorment s'han introduït entre unes làmines de plàstic i s'ha posat entre les plaques de la premsa.

La temperatura i la pressió que s'han seleccionat per la producció de films de TPS amb la premsa de plats calents, han estat 135 °C i 100 kN durant 10 minuts i 130 kN durant 5 minuts més. A la Figura 42 es mostra un exemple dels films de TPS processats.

¹¹ Els percentatges són màssics

¹² Els additius s'han afegit respecte la quantitat total de la matriu de TPS i PLA



Figura 42: Film de TPS processat amb la premsa de plats calents

Per la producció de films que continguin PLA i TPS, s'han realitzat a una temperatura de 200 °C i a 100 kN de pressió durant 2 min i 130 kN durant 2 min més. El fet pel qual el temps de producció dels films que contenen TPS i PLA és menor altra vegada, és per reduir la degradació del TPS que comporti la pèrdua de propietats.

Un cop passat el temps establert, les làmines s'han extret de la premsa i s'han deixat refredar durant 2 hores a efecte de que l'extracció dels films de dins la làmina sigui més senzill.

3.3.6 Equips de caracterització dels films

3.3.6.1 Equips comuns per realitzar els assajos

Cambra climàtica

Realitzats els films tant pel mètode d'extrusió o per premsa de plats calents, quan s'ha desitjat aclimatar-los, s'ha utilitzat la cambra climàtica.

La cambra climàtica és un equip que té com a finalitat de mantenir les mostres a una temperatura i humitat determinades abans d'assajar les propietats mecàniques dels films en qüestió. La cambra climàtica emprada es tracta d'un dispositiu de la casa DYCOMETAL.



Figura 43: Cambra climàtica

Els paràmetres amb els quals s'han condicionat els films que s'ha realitzat aquest treball final de grau han estat 23 ± 1 °C i un 50% HR, tal i com exposa la normativa ASTM D618.

Micròmetre

El micròmetre és un dispositiu de mesura del gruix que s'empra a fi de conèixer l'espessor dels films produïts per tal es pugui fer una correcta lectura per la posterior caracterització d'aquets. El micròmetre utilitzat es tracta d'un equip produït per Starret.



Figura 44: Micròmetre

3.3.6.2 Assajos físicomecànics

Espectroscòpia infraroja

La espectroscòpia infraroja es tracta d'un mètode no destructiu per tal de determinar la composició d'un material a partir de la vibració dels enllaços dels elements que el componen. El model utilitzat ha set el Platinum ATR de la casa Bruker i s'ha realitzat un escombrat de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

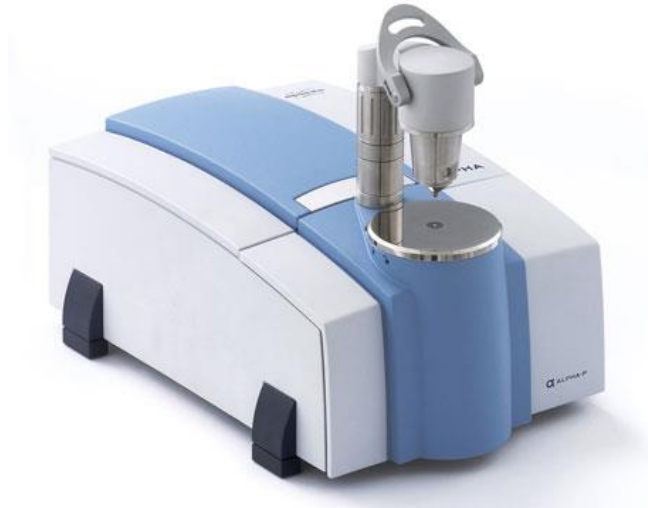


Figura 45: Aparell emprat per realitzar l'FTIR

Gruix, gramatge

La lectura de l'espessor i la mesura del gramatge, que és la quantitat de massa confinada en una superfície concreta, permet determinar la densitat, és adir, la massa que conté el film en una unitat de volum concreta. En tots els casos en que s'ha realitzat un assaig on s'ha necessitat l'espessor, s'han realitzat un total de cinc repeticions del gruix de la mostra a fi de cometre el mínim d'error.

Equip d'assaig universal a tracció

Un dels assajos més importants en la caracterització dels films és conèixer com es comporta el film quan és sotmès a un esforç a tracció, s'empra l'equip d'assaig universal a tracció de la casa HOUNSEFIELT. La utilització d'aquesta màquina permet determinar variables com la tensió a ruptura, el mòdul de Young o l'elasticitat del material.



Figura 46: Màquina d'assaig universal a tracció

Per tal de determinar l'assaig de resistència a tracció i cenyir-nos a una base comparable amb altres films, aquests s'han realitzat complint la normativa ASTM D882-02. La normativa exigeix que els films han d'estar aclimatats durant un mínim de 40 h dins la cambra climàtica a 23 ± 1 °C i depenent l'elongació a trencament, la distància entre mordasses i la velocitat de distanciament entre aquestes ha de ser diferent. A la Taula 12 es resumeixen els valors característics de la norma.

Taula 12: Valors de distància entre mordasses i de velocitats d'assaig

Elongació a ruptura (%)	Distància entre mordasses (mm)	Velocitat de separació de les mordasses (mm/min)
Menys del 20	125	12,5
Del 20 al 100	100	50
Més del 100	50	500

En el cas estudiat, s'han realitzat provetes de 14 mm d'amplada i una llargada que variava en funció del cas en que dictamini la norma en funció de l'elongació. La resistència a tracció s'ha mesurat amb una cel·la de càrrega de 250 N per millorar la precisió de la mesura i les condicions de l'experiència s'han donat a una temperatura de 23 ± 1 °C i un 50% HR. L'assaig s'ha realitzat per quintuplicat en tots els casos.

Càlcul de la tensió

La tensió (σ) és la relació entre la força aplicada i l'àrea transversal, que prové de la multiplicació de l'espessor per l'amplada del film.

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Equació 1: Càlcul de la tensió

Essent:

F : Força que estan sotmesos els films (N)

A : Àrea transversal (mm²)

σ : Tensió (MPa)

Càlcul de la deformació unitària

La deformació unitària (ε) es considera com la relació entre l'increment de longitud (ΔL) respecte la longitud inicial del film (L_0).

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

Equació 2: Càlcul de la deformació

ε : Deformació (adim.)

ΔL : Increment de longitud (mm)

L_0 : Longitud inicial (mm)

Càlcul del Mòdul de Young

El Mòdul de Young (E) és la relació entre σ i ε quan el film és sotmès a un esforç a la zona elàstica.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Equació 3: Càlcul del Mòdul de Young

E : Mòdul de Young (MPa)

σ : Tensió (Mpa)

ε : (adim.)

Resistència a l'esquinçament

La resistència a l'esquinçament és un paràmetre que es defineix com la força necessària per propagar una fissura prèviament produïda per la màquina. El model que posseeix el grup de recerca LEPAMAP és l'Elmendorf i ha estat fabricat per IDM.



Figura 47: Equip de resistència a l'esquinçament

A causa de que no es posseeix l'aparell d'esquinçament apte per a films tal i com indica la normativa ASTM D1938-02, la normativa que s'ha aplicat ha estat la corresponent al paper, que es tracta de la ISO 1974.

El condicionament de la mostra ha estat de 40 h dins la cambra climàtica perquè compleixi la normativa ASTM D618. L'assaig s'ha realitzat a una temperatura de 23 ± 1 °C i un 50% HR.

Tal i com exposa la ISO 1974, s'han tallat provetes d'una mida de 63 ± 1 mm d'alçada i 76 mm d'amplada. Posteriorment, la proveta es subjecta entre les mordasses, les quals estan fixades al pèndol de pes normalitzat. L'aparell efectua un tall inicial i posteriorment deixa caure un pèndol perquè continuï l'esquinçament durant una distància fixada de $43 \pm 0,5$ mm. La màquina mesura la força realitzada per propagar la fissura. L'assaig ha estat realitzat tres vegades per mostra per tal de corroborar la veracitat dels resultats obtinguts.

Quan es produeixen els films per extrusió, els processos finals d'estiratge del film provoquen l'aparició de tensions en el material que comporten l'alineació i l'orientació de les cadenes. En l'assaig de resistència a l'esquinçament, es tradueix en que segons el sentit en què es propagui la fissura, s'haurà de generar més o menys força per esquinçar el film. En conseqüència, s'han de realitzar assajos d'esquinçament en les dues direccions. S'ha considerat com a sentit màquina (SM) quan la propagació de la fissura s'ha produït en sentit perpendicular a l'alineació a les cadenes mentre que com a sentit transversal (ST) s'ha considerat que la fissura s'ha produït paral·lela al l'orientació de les cadenes.

L'assaig en aquesta màquina dóna com resultat un força. Per tal de que aquesta força sigui independent al gramatge, es calcula l'índex d'esquinçament (IE).

Càlcul de l'índex d'esquinçament

El càlcul de l'índex d'esquinçament (IE), és la relació entre la força que s'ha hagut de fer per esquinçar el film respecte el gramatge d'aquest.

$$IE = \frac{RE}{\text{Gramatge}}$$

Equació 4: Càlcul de l'índex d'esquinçament

IE: Índex d'esquinçament (mN·m²/g)

RE: Resistència a l'esquinçament (mN)

Gramatge: (g/m²)

3.3.6.3 Assajos òptics

Transmitància

La transmitància representa el percentatge de llum transmesa que ha passat a través d'un plàstic amb un espessor determinat. És la propietat que serveix per determinar la transparència dels films. L'aparell emprat per mesurar la transmitància dels films és un espectrofotòmetre Shimadzu UV-VIS 160.



Figura 48: Espectrofotòmetre

A efecte de condicionar la mostra tal i com exposa la normativa ASTM D618, les mostres s'han condicionat a 23±1 °C i un 50% HR durant un mínim de 40 h. Posteriorment, l'assaig s'ha realitzat a una temperatura de 23±1 °C i un 50% HR.

El mètode emprat ha estat introduir una film de forma recta i d'un espessor d'unes 240 micres en el cas dels films produïts, dins una proveta i realitzar un

escombrat de longituds d'ona d'entre 800 i 400 nm. Com a blanc s'ha utilitzat l'aire. L'assaig s'ha dut a terme tres vegades per cada mostra a fi d'obtenir un resultat significatiu.

Càlcul de la transmissió

El càlcul de la transmissió es basa en la relació en forma percentual de la llum transmesa respecte la llum incident

$$Tr = \frac{I_r}{I_o} \cdot 100$$

Equació 5: Càlcul de la transmissió

Tr: Transmissió (%)

I_r: Intensitat de llum transmesa (adim.)

I_o: Intensitat de llum incident (adim.)

3.3.6.4 Assajos de les propietats barrera

Permeabilitat al vapor d'aigua

Si es coneix la difusió del vapor d'aigua a través del film, això permet descriure la permeabilitat al vapor d'aigua que té el aquest. Els elements emprats per realitzar aquesta experiència es mostra a la Figura 49, un muntatge que té com a fonament teòric la normativa ASTM F1249-13.



Figura 49: Equip de permeabilitat al vapor d'aigua

Els films destinats a realitzar aquest assaig, a fi de que el vapor d'aigua ambiental no afecti a la permeabilitat d'aquest, s'han mantingut a l'interior d'una estufa a 50°C fins just abans de realitzar l'assaig.

L'experiència es fonamenta en una tècnica gravimètrica. Es basa en omplir amb una certa quantitat d'aigua els pots, inserir el film entre part i part d'aquest i tancar-los hermèticament. Posteriorment, aquests són introduïts a l'interior de la cambra climàtica que es troba a 23±1 °C i un 50% HR. Així s'aconsegueix que per una banda, el material estigui en contacte amb vapor saturat per una superfície i per l'altre, amb l'ambient aclimatat a un 50% HR. La prova radica en observar la disminució del pes dels pots en funció del temps en base a la transmissió de vapor per la superfície de contacte del film. L'assaig s'ha repetit tres vegades per mostra.

Càlcul de la velocitat de transmissió del vapor d'aigua

La velocitat de transmissió de vapor d'aigua (WVTR) és defineix com la quantitat de massa perduda del sistema per unitat de temps i superfície.

$$WVTR = \frac{m}{t \cdot S}$$

Equació 6: Càlcul del WVTR

m: Massa d'aigua perduda (g)

t: Temps (dia)

S: Superfície (m²)

WVTR: Velocitat de transmissió de vapor d'aigua (g/dia·m²)

Càlcul de la permeabilitat al vapor d'aigua

La permeabilitat al vapor d'aigua (WVP) es calcula com la massa d'aigua perduda del sistema per l'espessor del film respecte el temps, la superfície i la pressió vapor de l'aigua a la temperatura a la que es realitza l'assaig.

$$WVP = \frac{m \cdot T}{t \cdot S \cdot P_v}$$

Equació 7: Càlcul del WVP

m: Massa d'aigua perduda (g)

T: Espessor (m)

t: Temps (dia)

S: Superfície (m²)

P_v : Pressió vapor (Pa)

WVP: Permeabilitat al vapor d'aigua (g/m·Pa·dia)

Permeabilitat a l'oxigen

La permeabilitat a l'oxigen té un paral·lelisme de base teòrica amb el mètode per determinar la permeabilitat del vapor d'aigua. En aquest cas basa en estudiar el fenomen de difusió que experimenta una zona rica amb oxigen cap a una zona més pobre tot jugant amb la pressió per aconseguir-ho. L'aparell utilitzat es mostra a la Figura 50, que té com a fonament la normativa ASTM D3985-02.



Figura 50: Aparell de permeabilitat a l'oxigen

A fi que de mantenir els films aclimatats, els films són introduïts a la cambra climàtica un mínim de 40 h a 23 ± 1 °C i un 50% HR. L'experiment s'ha realitzat en unes condicions d'humitat i temperatura de 23 ± 1 °C i un 50% HR.

L'experiència es basa introduir el film entre les dues peces de l'aparell, tancar-les i provocar el buit a les dues bandes. Un cop s'ha generat la depressió, s'introdueix oxigen a pressió provinent d'una bombona en una de les zones i s'estudia la variació de la pressió en funció del temps. Els manòmetres són els elements que permeten mesurar la pressió. Aquest assaig s'ha reproduït dues vegades per cada mostra.

Càlcul de la permeabilitat a l'oxigen

Per calcular com es difon l'oxigen en el film en funció del temps i la superfície, no es coneix la concentració, però si que es coneix el volum l'aparell i les condicions

de pressió i temperatura a que es desenvolupa l'assaig. Aleshores, per la llei dels gasos ideals es pot conèixer el nombre de mols transferits. Com que s'han treballat a unes condicions molt properes a les estàndard s'ha estimat que un mol d'oxigen ocupa 22,4 litres de volum per tal de traduir els mols difosos a un volum definit.

La permeabilitat a l'oxigen és el volum de oxigen transferit d'una zona del sistema a l'altre per l'espessor del film respecte el temps la superfície i la pressió parcial de l'oxigen a la temperatura a la que es realitza l'assaig.

$$OP = \frac{V_{O_2} \cdot T}{t \cdot S \cdot P_{O_2}}$$

Equació 8: Càlcul de la permeabilitat a l'oxigen

V_{O_2} : Massa d'aigua perduda (cm^3)

T: Espessor (μm)

t: Temps (dia)

S: Superfície (m^2)

P_{O_2} : Pressió parcial de l'oxigen (atm)

OP: Permeabilitat a l'oxigen ($\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{dia}$)

Absorció d'aigua

La variació del pes a causa de la captació d'aigua pels films, és una propietat que ens indica la hidrofilitat que té el material, paràmetre que pot fer variar les propietats del material.

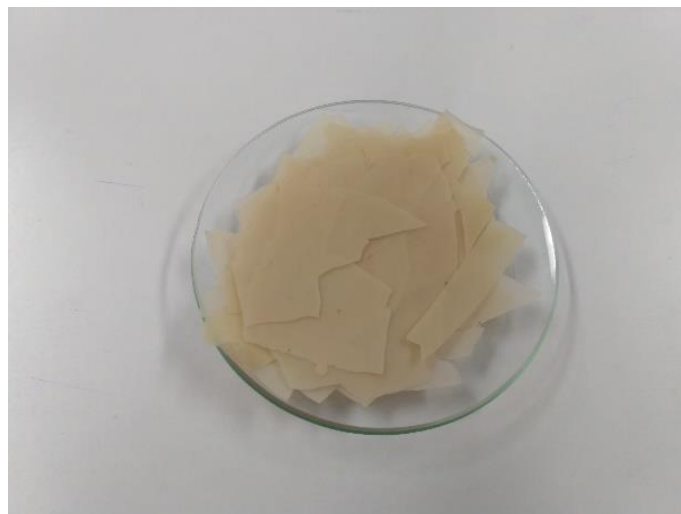


Figura 51: Mostra per exemplificar l'assaig d'absorció d'aigua

L'experiència rau en pesar una quantitat de material, que se l'hi ha extret contingut d'humitat gràcies a una estufa durant 24 h, deixar-lo a un dessecador

acimatant i pesar-lo. Posteriorment el material a estat introduït dins una cambra climàtica a 23 ± 1 °C i un 50% HR i s'han anat realitzant pesades tant per observar com variar el pes amb el temps, i el valor acumulat d'aigua quan el pes de la mostra es manté constant. Per tal de que el gruix i la quantitat de material no distorsioni la mesura, els assajos s'han realitzat pesant la mateixa quantitat de material en cada cas i el film a set d'un gruix al mes semblant possible entre el conjunt de mostres analitzades.

Càlcul de l'absorció d'aigua

El càlcul de l'absorció d'aigua es tracta del pes guanyat per la mostra respecte el pes inicial.

$$WU (\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \cdot 100$$

WU : Absorció d'aigua (adim.)

W_1 : Pes de la mostra a temps t (g)

W_0 : Pes de la mostra a temps inicial (g)

Angle de contacte

L'assaig de l'angle de contacte es basa en determinar l'angle que genera una gota d'un líquid sobre una superfície d'un material i com evoluciona el valor d'aquesta en el temps. L'equip utilitzat és de la marca KRÜS i el model es tracta del DSA25B.



Figura 52: Equip emprat per la realització de l'angle de contacte

És un mètode que serveix com a mesura indirecte per quantificar la grau d'afinitat entre del material i el líquid. Aquest s'ha realitzat a unes condicions de

23±1 °C i un 50% HR. L'experiència radica en què amb una xeringa es deixa anar una gota d'aigua sobre la superfície i hi ha una càmera dotada de sensors que permet determinar l'angle que es genera entre la gota i la superfície del film.

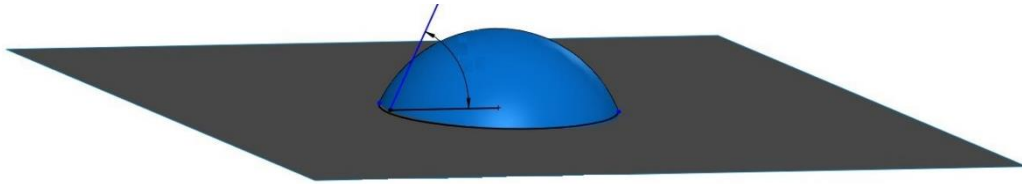


Figura 53: Reproducció simulada d'un assaig d'angle de contacte

3.3.6.5 Altres propietats

Migració

La migració és un assaig on s'estudia la inèrcia que té el film a interaccionar i a solubilitzar-se en un altre medi. Es tracta d'una prova de vital importància quan el material està en contacte amb aliments. La realització de l'assaig ha estat basat en el reglament UE 10/2011 que dictamina que el límit de migració global no pot ésser superior a 10 mg/dm² de la superfície del material plàstic.



Figura 54: Envasos utilitzats en l'assaig de migració

En primer lloc, l'assaig s'ha basat en la preparació d'una dissolució d'etanol al 10% en volum i etanol al 95% en volum, solucions que s'han emprat com a simulants. Posteriorment, s'han preparat provetes amb unes dimensions conegudes i s'han submergit durant 10 dies a 23±1 °C amb 125 ml de simulant dins d'un envàs de vidre normalitzat. Un cop passat el temps requerit, s'ha evaporat el simulant i per pesada diferencial s'ha obtingut la quantitat de polímer migrat.

4 Resultats i discussió

En aquest apartat, es donen a conèixer i es discuteixen els resultats obtinguts en el treball. En primeria instància, es reporta una caracterització extensa dels productes comercials de fonts no renovables que es volen substituir. Addicionalment, també s'hi han inclòs resultats de productes biodegradables presents al mercat per poder justificar amb major fermesa les propietats requerides del producte final a produir.

Un cop establertes i sabudes les característiques que defineixen els productes comercials, s'ha prosseguit per la producció i avaluació de les propietats del nou material. En aquest apartat, s'ha anat caracteritzant com influeix a les propietats l'adhesió d'un nou material dins la matriu, amb la finalitat de conèixer i determinar quines són les millors decisions per assolir els objectius marcats.

Finalment, s'ha dut a terme un anàlisi simple de costos per tal de conèixer si el nou material creat, independentment de les propietats intrínseques d'aquests, és competitiu a nivell econòmic en relació als productes que es volen substituir.

4.1 Caracterització dels productes comercials de base no biodegradable

4.1.1 Bossa del Mercadona

El primer producte de base no biodegradable que s'ha escollit per substituir ha estat la bossa del supermercat Mercadona (BM). Es tracta d'una bossa translúcida produïda per PlasBel Plásticos S.A, amb una capacitat de 30 L i composta d'un copolímer d'etilè i octè de baixa densitat entrecreuada amb un peròxid orgànic.



Figura 55: Bossa del Mercadona (BM)

El mètode de fabricació d'aquest producte es basa en una extrusió i posteriorment en un bufat, processos que tenen com a finalitat la producció d'un film d'un baix espessor

4.1.2 Bossa de plàstic per aliments congelats

Per tal de buscar una major aplicabilitat al material que es vol produir, el segon producte que s'ha seleccionat ha estat una bossa de plàstic per congelar aliments (BC). Aquesta es tracta del model "Bolsas Herméticas Ultra-Zip d'Albal. Es caracteritza per ser totalment transparent, tenir un volum d'1 L i estar formada d'LDPE .



Figura 56: Bossa per a congelats (BC)

Tal i com passa amb BM, BC també ha estat fabricada seguint un procés d'extrusió i posteriorment d'un bufat.

4.1.2.1 Propietats físicomecàniques

FTIR

L'espectroscòpia infraroja és un mètode que s'ha utilitzat per tal de reafirmar de quins polímers estan compostos els films dels productes convencionals. A la Figura 57 i Figura 58 es poden observar els respectius FTIR.

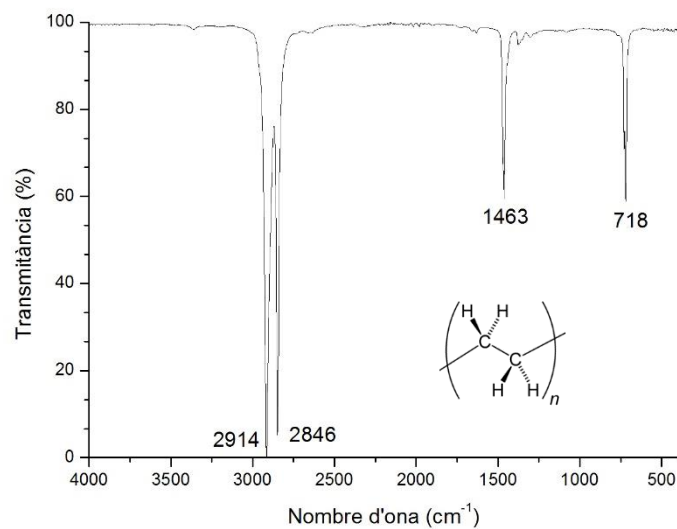


Figura 57: FTIR de BC

Si ens centrem inicialment amb l'FTIR de BC, es pot assegurar que aquesta està formada de polietilè (Gulmine *et al.*, 2002). Aquesta afirmació és sustentada per varis motius. Primerament, perquè el 2914 cm^{-1} és una banda característica d'un enllaç C-H que vibra estirant-se i comprimint-se, moviment conegut com stretching. En segon lloc, la banda assignada a 2846 cm^{-1} és tracta del moviment de l'enllaç C-H₂. En tercer lloc, la banda de 1462 cm^{-1} és una vibració de l'enllaç C-H en flexió, anomenat bending. Finalment, la banda de 718 cm^{-1} és un altre tipus de moviment de l'enllaç C-H designat com a rocking.

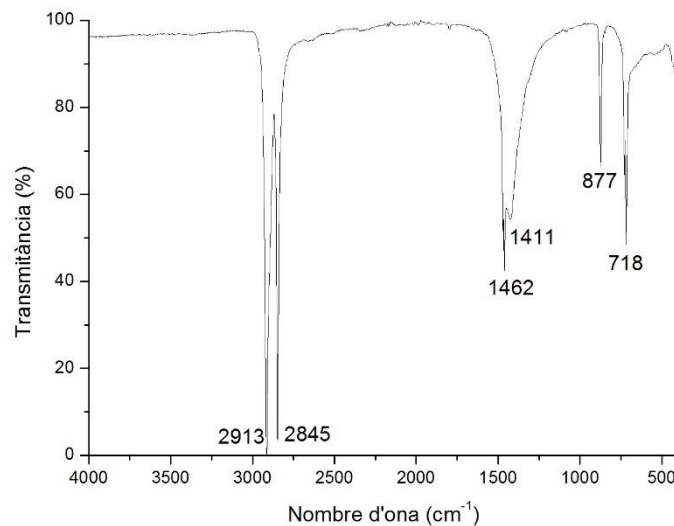


Figura 58: FTIR de BM

Pel que fa BM, es divisa que tot i que té bandes iguals amb BC, fet que significa que conté part de polietilè, hi ha les bandes amples de 1462 cm^{-1} i 1411 cm^{-1} , i de 877 cm^{-1} que indiquen que el plàstic conté una altra espècie polimèrica. A partir de la recerca bibliogràfica (Liao & Wu, 2003) i consultant-ho a l'empresa productora, s'ha conclòs que BM es tracta d'un copolímer d'etilè i octè entrecreuat amb un peròxid.

Gruix, gramatge i densitat

Les propietats morfològiques més senzilles de determinar d'un film són el gruix, el gramatge i la densitat. A la Taula 13 es presenten els valors del gruix, el gramatge i la densitat dels productes convencionals.

Taula 13: Gruix, gramatge i densitat de BM i BC

Mostra	Gruix (mm)	Gramatge (g/m ²)	Densitat (g/cm ³)
BM	0,034±0,001	34,41±0,54	1,01±0,04
BC	0,047±0,002	46,26±1,63	0,97±0,06

Com es pot observar, el gruix dels productes són baixos. Això indica que la fabricació de films amb aquests components no presenta dificultats. Per altra banda, s'observa com la densitat del material és propera a la unitat. Comparant els valors obtinguts amb la bibliografia (Malpass, 2010), s'observa que dins dels plàstics més comuns que s'utilitzen pel processament de productes recurrents, el que té la densitat més similar és el polietilè.

Resistència a tracció

Un cop determinades les propietats físiques més bàsiques, l'assaig que permet definir com es comporta quan s'apliquen esforços en un film, és el de resistència a tracció. A la Taula 14 es comparteixen els valors obtinguts un cop realitzat l'assaig.

Taula 14: Valors obtinguts de l'assaig de resistència a tracció de BM i BC

Mostra	$\sigma_{\text{màx}}$ (MPa)	E (MPa)	ϵ a $\sigma_{\text{màx}}$ (%)
BM	52,13±1,94	141,72±12,2	348,52±18,02
BC	11,20±0,78	215,89±40,5	11,35±2,24

Un cop aportades les dades, es pot detectar com BM gaudeix d'unes excel·lents propietats mecàniques. Presenta una gran tensió i deformació màxima, amb un mòdul relativament baix, fet que indica la baixa rigidesa de la bossa.

BC exhibeix una tensió pròpia del material amb que està composta i les seves propietats a tracció en conjunt són menors que BM. Cal dir però, que la seva funcionalitat no és la mateixa que BM ja que aquesta última està especialment dissenyada per posseir alts atributs fisicomecànics. Per conèixer la veracitat dels valors obtinguts han estat comparats amb la bibliografia i s'ha observat que aquests són vàlids (Strapasson *et al.*, 2005).

Resistència a l'esquinçament

Una altra tècnica emprada per conèixer les propietats dels films és la resistència que tenen aquests a ser esquinçats. A la Taula 15 es mostren els valors obtinguts de la resistència a l'esquinçament de BM i BC

Taula 15: Valors obtinguts de l'assaig de resistència a l'esquinçament de BM i BC

Mostra	Sentit màquina (SM)		Sentit transversal (ST)	
	Força d'esquinçament (mN)	Índex d'esquinçament (mNm ² /g)	Força d'esquinçament (mN)	Índex d'esquinçament (mNm ² /g)
BM	7453,04±257,02	216,66±7,47	457,6±53,67	13,38±1,7
BC	8544,48±357,07	183,36±7,66	4068,72±353,21	87,31±7,58

S'observa com existeix una variació en la força d'esquinçament necessària que ha de realitzar l'Elmendorf en funció de la direcció en que s'hagi produït la fissura.

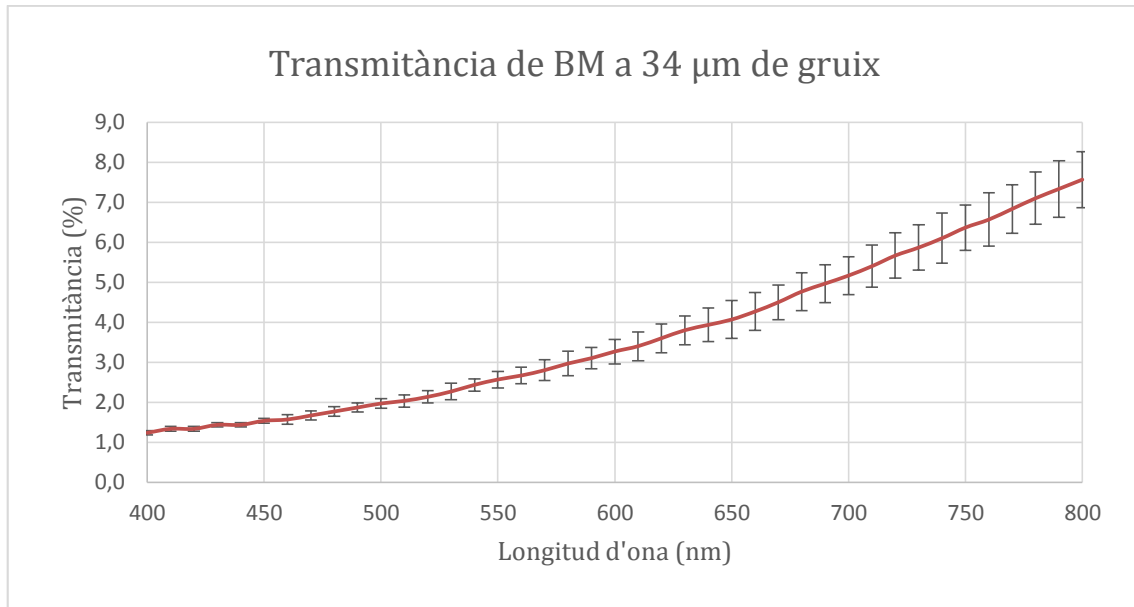
A SM els valors de l'IE han estat majors que a ST en els dos casos. Això és a causa de que a SM, la fissura s'ha produït perpendicularment a la direcció de les cadenes, fet que comporta que s'hagin de trencar enllaços químics, i que en conseqüència, que el material oposi major resistència a ser esquinçat. Altrament, a ST, la fissura es propaga entre cadenes, fet que significa que tant sols s'hagin de trencar enllaços intermoleculars i que per tant, comporta que la força que ha de fer l'aparell per esquinçar el film sigui menor.

Si es realitza una comparació entre els valors dels productes comercials es divisa com BM té presenta major oposició a ser esquinçada respecte BC.

4.1.2.2 Propietats òptiques

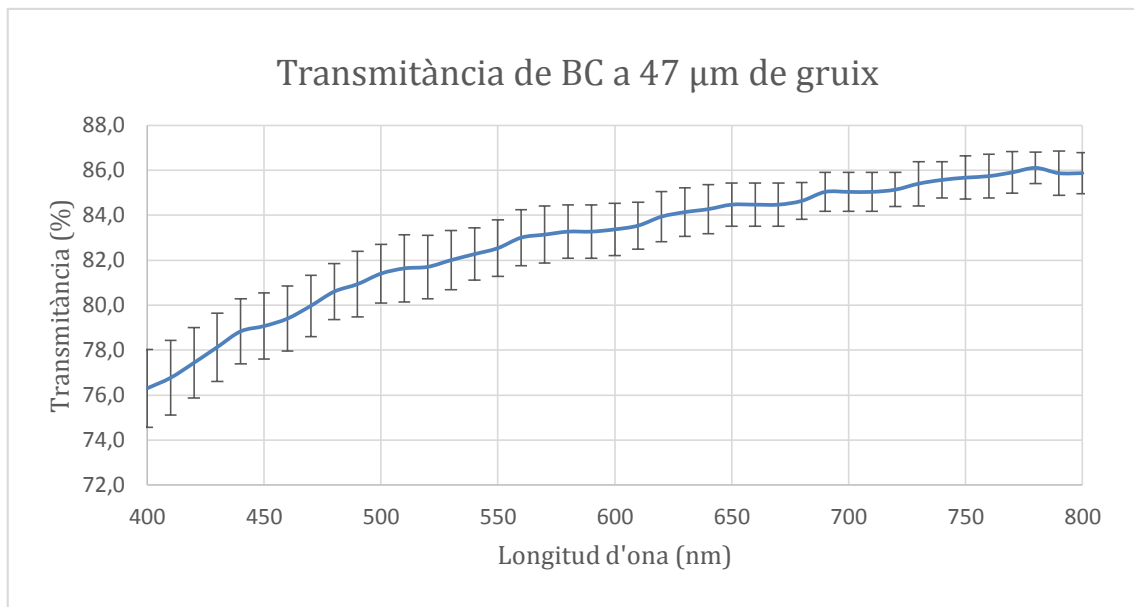
Transmitància

Per tal d'observar la translucidesa dels productes convencionals, s'ha dut a terme un assaig de la transmitància d'aquests. Al Gràfic 1 i Gràfic 2 s'aporten els valors característics de la transmitància entre un rang de longituds d'ona de 800 i 400 nm.



Gràfic 1: Transmissió de BM

Els valors baixos de transmissió de BM en llarg del tram on s'ha realitzat l'assaig, indiquen una baixa transparència del film i reafirmen que es tracta d'un producte opac.



Gràfic 2: Transmissió de BC

Contràriament, els elevats valors de transmissió al tram de longituds d'ona on s'ha realitzat l'assaig de BC, ratifiquen que és un producte transparent.

4.1.2.3 Propietats barrera

Permeabilitat al vapor d'aigua

La propietat que indica quina és la velocitat de difusió que experimenta el vapor d'aigua quan travessa el film, és la permeabilitat al vapor d'aigua. A la Taula 16 hi ha expressats els valors del WVTR en funció del gruix i la WVP.

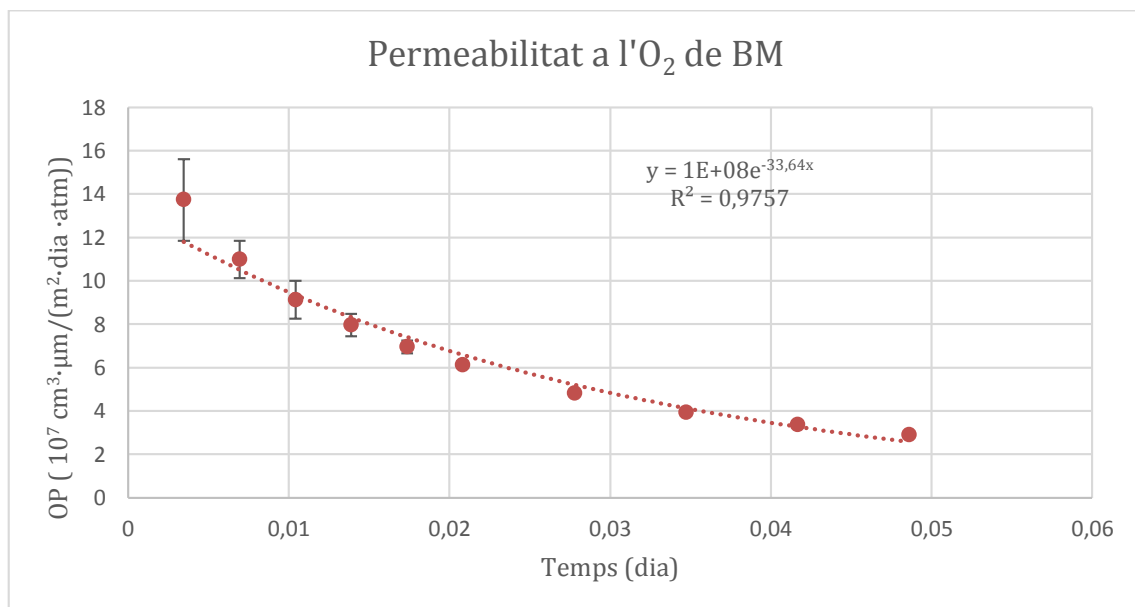
Taula 16: Valors de WVTR i WVP de BM i BC

Mostra	Gruix (mm)	WVTR g/(m ² ·dia)	WVP g/(m·Pa·dia)
BM	0,034±0,001	149,04±0,76	1,80·10 ⁻⁰⁶ ±9,23·10 ⁻⁰⁹
BC	0,047±0,002	2,67±0,06	4,53·10 ⁻⁰⁸ ±1,09·10 ⁻⁰⁹

Tal i com es pot observar, tots dos materials presenten una baixa permeabilitat al vapor d'aigua i especialment en destaca BC. A més a més, la reproductibilitat de l'experiència a causa de la baixa desviació i la bibliografia consultada, corrobora la veracitat dels resultats obtinguts (Mitsubishi Engineering, 2006).

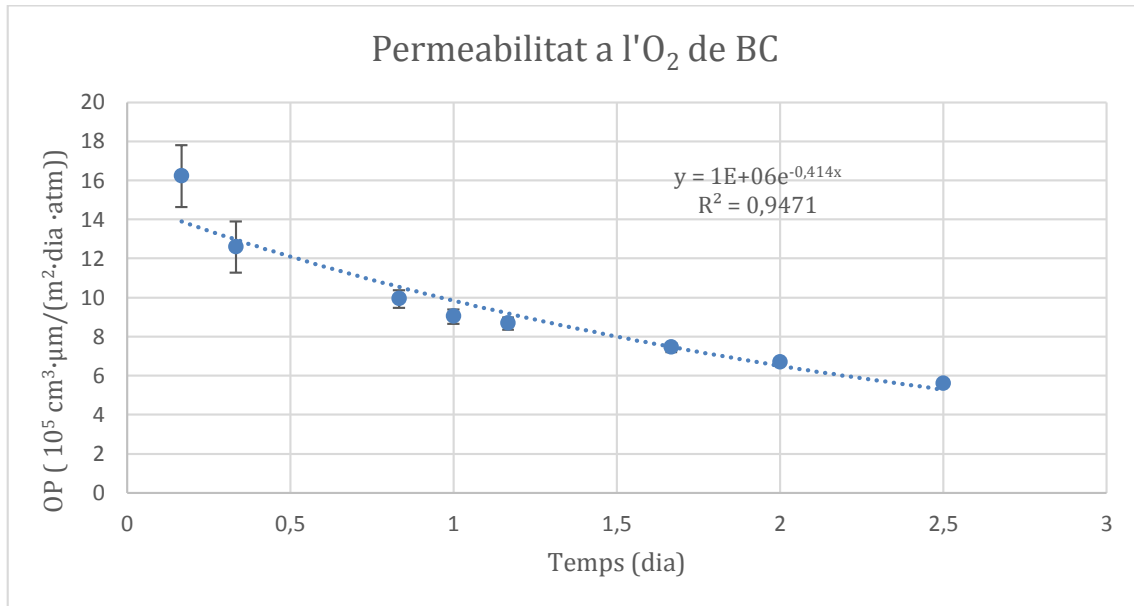
Permeabilitat a l'oxigen

L'atribut que expressa la resistència que experimenta el plàstic al pas d'oxigen a través seu s'anomena permeabilitat a l'oxigen. Els valors obtinguts de permeabilitat a l'oxigen dels productes convencionals es recullen al Gràfic 3 i Gràfic 4.



Gràfic 3: Permeabilitat a l'O₂ de BM

Com es pot veure, la variació de la permeabilitat en el temps és exponencial. Això comporta que la permeabilitat vagi disminuint a mesura que la diferència de pressions entre una i altre zona de l'aparell és menor. S'observa que BM posseeix una baixa permeabilitat a l'O₂ en comparació amb BC.

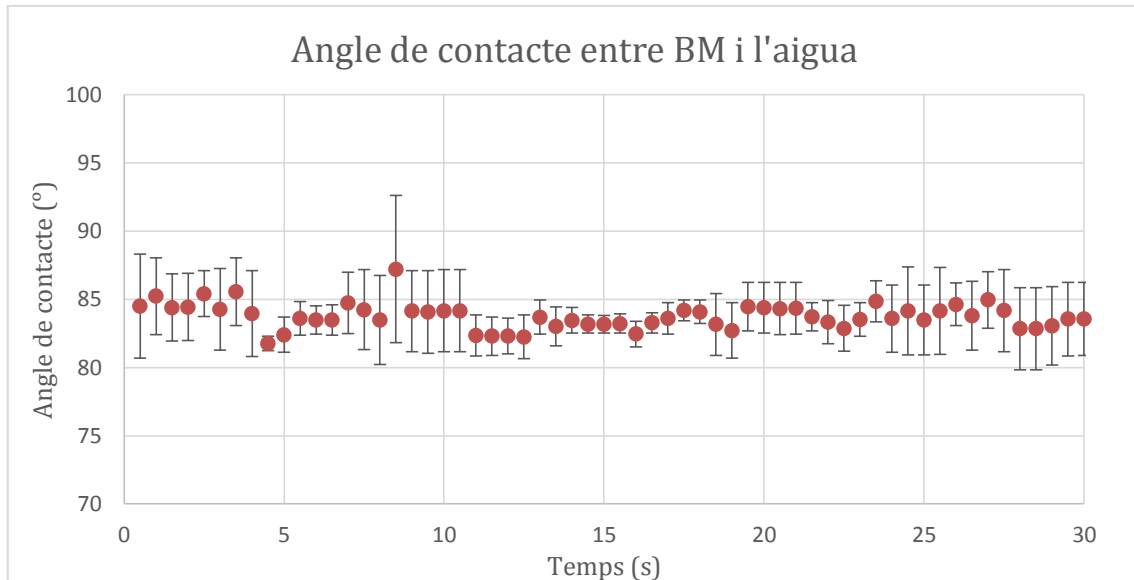


Gràfic 4: Permeabilitat a l'O₂ de BC

Com ja succeeix amb la permeabilitat al vapor d'aigua, BC presenta una excepcional permeabilitat a l'oxigen. Particularment, la resistència a la permeabilitat a l'oxigen és de l'ordre de 100 vegades major que la resistència que oposa BM.

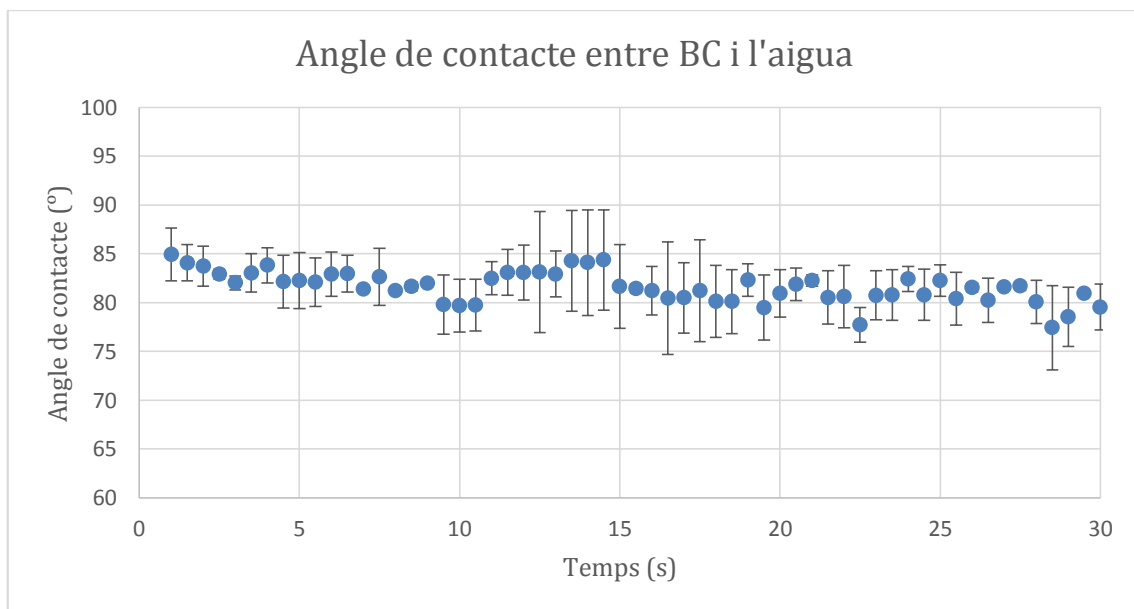
Angle de contacte

Per tal d'estudiar la hidrofobicitat que tenen els films, s'han dut a terme angles de contacte dels productes convencionals. Al Gràfic 5 i Gràfic 6 es presenten els valors característics dels angles de contacte en funció del temps d'aquests.



Gràfic 5: Angle de contacte entre BM i l'aigua

En primera instància, s'observa com l'angle de contacte entre BM i l'aigua es manté constant en el transcurs de l'assaig. Aquest és el primer indicatiu que indica la mala afinitat que té el plàstic envers l'aigua. Per altra banda, el valor alt de l'angle és una altra dada que expressa la hidrofobicitat del plàstic en qüestió.



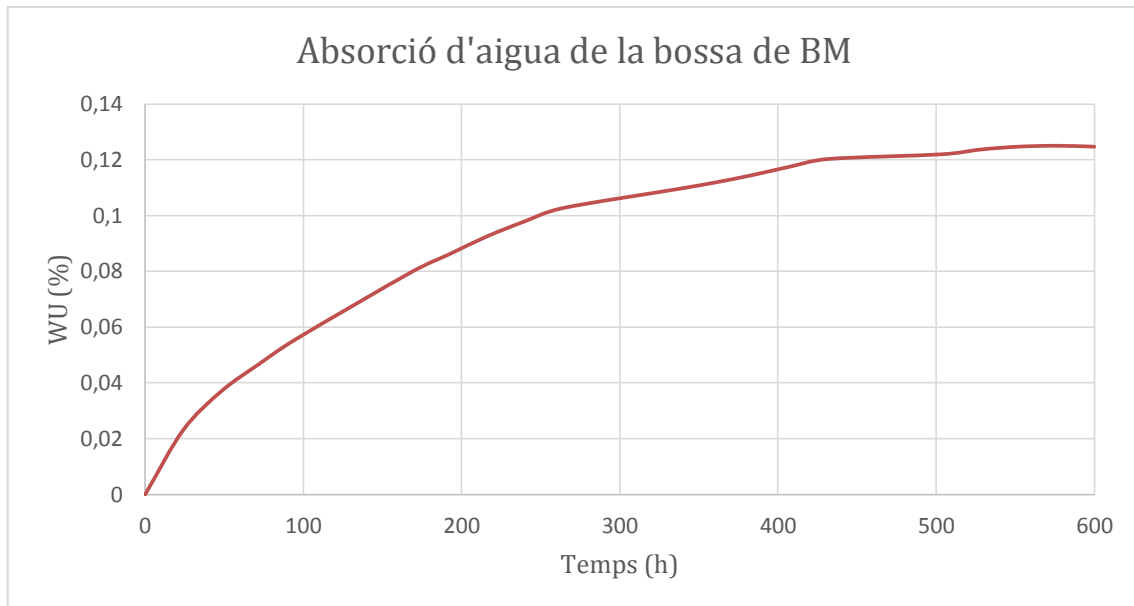
Gràfic 6: Angle de contacte entre BC i l'aigua

Pel que fa el cas de BC, té un comportament molt similar a BM ja que el valor de l'angle és alt i roman constant en llarg de l'experiència, cosa que indica altra vegada, la mala afinitat del plàstic amb l'aigua quan es troben en contacte.

Aquesta experiència també s'ha provat de realitzar-la amb olis vegetals però degut als petits angles i la ràpida desaparició de la gota, que comportava errors sistemàtics alhora de fer la mesura, s'han desestimat els resultats obtinguts.

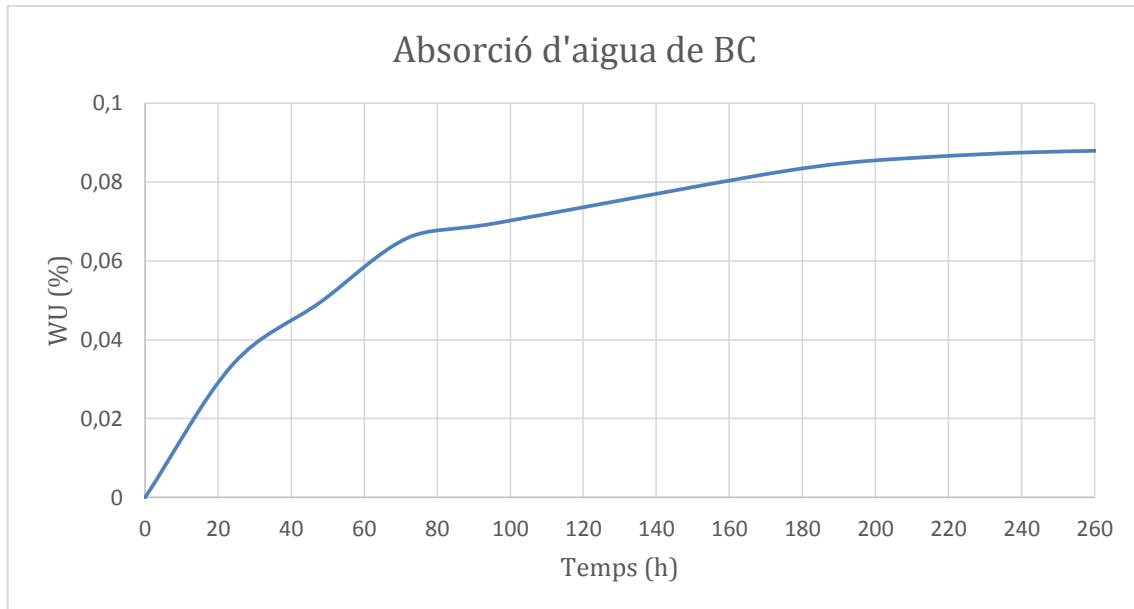
Absorció d'aigua

L'absorció d'aigua del material pot ser una fet que desencadeni variacions significatives de les propietats dels materials. És per aquest motiu, que s'ha estudiat aquesta propietat. En el Gràfic 7 i Gràfic 8 es mostren els resultats obtinguts en l'assaig.



Gràfic 7: Absorció d'aigua de BM

Com es pot analitzar observant el gràfic, l'absorció d'aigua per part de BM es tracta d'un valor molt petit. En concret, l'increment de pes ha estat d'un 0,125% en un mes abans d'estabilitzar-se a unes condicions de 23 °C i 50% HR. Això corrobora que tot i ser un producte de baix espessor, amb la quantitat d'aigua absorbida i el temps que ha tardat a fer-ho, es pot concloure altra vegada que BM té un marcat caràcter hidrofòbic.



Gràfic 8: Absorció d'aigua de BC

Un fet similar es reproduïx en BC, ja en aquest cas, l'increment de pes ha estat de 0,088% i per assolir aquest valor, han transcorregut 2 setmanes a unes condicions de 23 °C i 50%HR. En conseqüència, es pot reafirmar, que també es tracta d'un producte altament hidrofòbic (Mitsubishi Engineering, 2006).

4.1.2.4 Altres propietats

Migració

Per tal d'observar la migració del plàstic en presència d'un simulant, s'ha realitzat l'assaig de migració. A la Taula 17 s'exposen els valors obtinguts.

Taula 17: Valors de l'assaig de migració de BM i BC

Mostra	mg/dm ² en la solució d'etanol al 10%	mg/dm ² en la solució d'etanol al 95%
BM	29,6	1,9
BC	3,8	16

El reglament UE 10/2011 exposa que no poden migrar en el simulant més de 10 mg/ dm² de producte. Així doncs, en el cas de BM quan s'ha utilitzat com a simulant una solució d'etanol al 10% en volum i BC quan s'ha emprat com a simulant una solució d'etanol al 95%, els valors obtinguts són superiors als que marca la

normativa i en conseqüència, no compleixen els requeriments establerts per aquesta.

4.2 Caracterització dels productes comercials de base biodegradable

En l'actualitat, la producció i utilització de productes biobasats i biodegradables comença a ser destacable. A més a més són productes mediambientalment sostenibles, fet que aporta un valor afegit a aquests.

4.2.1 Bossa del Bonpreu

S'ha considerat adequat que la bossa biodegradable del supermercat Bonpreu (BB), sigui un dels productes escollits per tal de caracteritzar les seves propietats més fonamentals. Aquest, es defineix per ser un producte translúcid, produït per Vinçotte, amb una capacitat de 16,5 L i està composta d'una barreja de polímers biobasats i biodegradables, on en destaca el midó com un dels components polimèrics.



Figura 59: Bossa del Bonpreu (BB)

4.2.2 Bossa de compra

L'altre producte que s'ha escollit és un altre model de bossa per fer la compra (BFC). És tracta d'una bossa translúcida, produïda altra vegada per la casa Vinçotte, d'una capacitat de 15 L i formada d'una barreja de polímers biobasats i biodegradables.



Figura 60: Bossa de la compra (BFC)

4.2.2.1 Propietats físicomecàniques

FTIR

Per tal de determinar de quins polímers estan compostos les bosses biodegradables s'han dut a terme espectroscòpia infraroja dels polímers biodegradables més comuns, que posteriorment, han servit per definir de quins polímers estan creats els productes a caracteritzar. A la Figura 61 i Figura 64 es mostren els FTIR dels productes biodegradables caracteritzats.

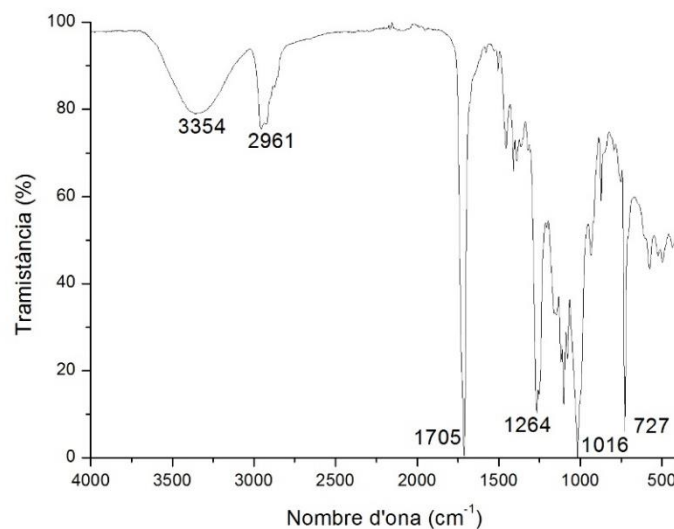


Figura 61: FTIR de BB

Tal i com es pot observar, hi ha varies bandes que caracteritzen BB. En primer lloc, en destaca l'assignació a 3354 cm⁻¹, que es tracta d'una vibració d'un enllaç hidroxil en forma d'stretching, El segon pic característic es tracta del moviment en

forma d'stretching de l'enllaç C-H a 2961 cm^{-1} . A continuació, en destaca l'assignació a 1705 cm^{-1} , una banda potent corresponent a l'enllaç carbonil. Els conjunt de pics entre 1264 i 1016 cm^{-1} són propis de l'un enllaç èster. Finalment, com a últim punt, en destaca el de 718 cm^{-1} , que es tracta d'un altres tipus de moviment de l'enllaç C-H designat rocking (Mano, Koniarova & Reis, 2003).

Un cop designades les bandes característiques de BB, s'ha conclòs que aquest producte està format per una mescla de TPS i un polièster. Per justificar aquesta afirmació, s'han fet els FTIR dels dos polímers esmentats anteriorment. Aquests es reporten a la Figura 62 i Figura 63.

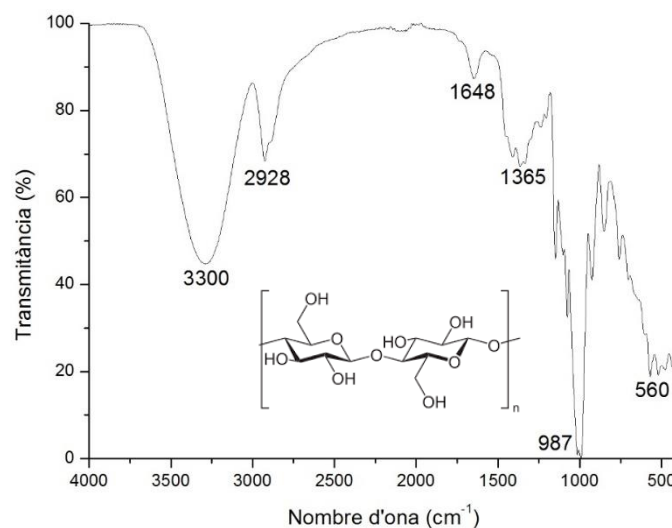


Figura 62: FTIR del TPS

Les bandes que caracteritzen el TPS són el 3300 cm^{-1} , que es tracta de la vibració de l'enllaç hidroxil, el 2929 cm^{-1} que defineix la vibració entre els enllaços C-H, els 1648 cm^{-1} , assignació dels grups hidroxils de l'aigua que conté el midó i com a últim, en destaca la banda de 987 cm^{-1} , una assignació dels enllaços èster.

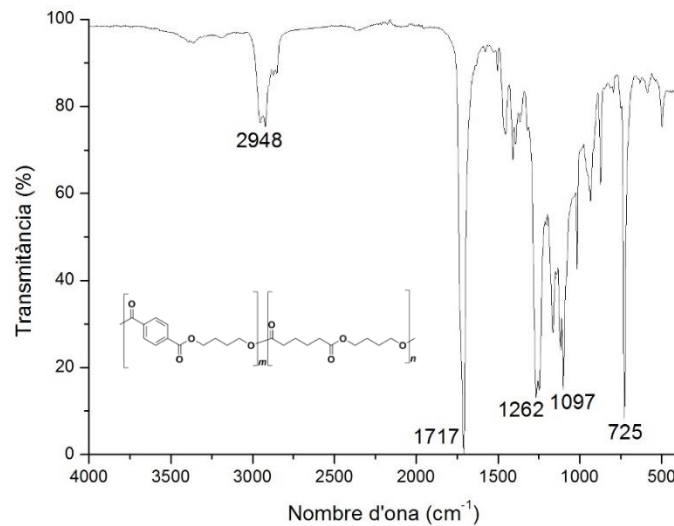


Figura 63: FTIR del PBAT

En el cas del polièster, aquest es definit primerament per la banda de 2948 cm⁻¹, vibració de l'enllaç C-H. En segon lloc, pel marcat punt a 1717 cm⁻¹ responsable de l'enllaç carbonil. En tercer lloc, destaquen la multitud de punts d'entre 1262 i 1097cm⁻¹, assignacions característiques de l'enllaç èster. Finalment, l'últim punt que defineix el PBAT es el 725 cm⁻¹, que defineix la vibració en bending de l'enllaç C-H. Fent recerca bibliogràfica, s'ha descobert que l'empresa productora de bosses, utilitza com a matèria prima per un dels seus models de bossa, una barreja de TPS amb PBAT de la casa Novamont anomenada Mater-Bi.

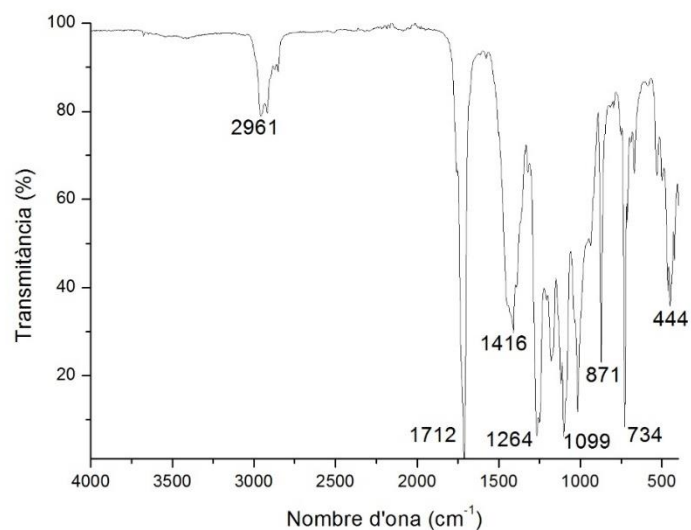


Figura 64: FTIR de BFC

La BFC, es defineix per varis pics característics. Primerament, en destaca el 2961 cm^{-1} que defineix la vibració de l'enllaç C-H en forma d'stretching. En segon lloc, la banda de 1712 cm^{-1} caracteritza l'enllaç C=O. Tercerament, l'assignació a 1416 cm^{-1} correspon a la vibració de l'enllaç C-H₂. En quart lloc, les bandes entre 1264 cm^{-1} , 1099 cm^{-1} i la banda a 871 cm^{-1} defineixen la vibració de l'enllaç C-O. Finalment, l'assignació a 734 cm^{-1} d'un altre mètode de vibració de l'enllaç C-H anomenat bending. En conseqüència, un cop descrites i justificades les bandes, es pot afirmar que BFC està composta d'un o varis polièsters.

Gruix, gramatge i densitat

Els gruix, el gramatge i la densitat dels productes caracteritzats es troben recollits a la Taula 18.

Taula 18: Gruix, gramatge i densitat de BB i BFC

Mostra	Gruix (mm)	Gramatge (g/m²)	Densitat (g/cm³)
BB	0,02±0,001	26,43±0,07	1,32±0,05
BFC	0,017±0,000	22,44±0,09	1,34±0,03

Es pot considerar que gruix i el gramatge de les bosses és baix. Aquesta apreciació indica que la fabricació d'aquestes bosses no presenta dificultats. Altrament, un cop comparat els valors de densitat amb els de la bibliografia consultada (Adamopoulou, 2012; Van De Velde & Kiekens, 2002; Chuayjuljit *et al.*, 2017), es pot afirmar que en tots dos casos es tracten d'una mescla de polímers.

Resistència a tracció

A la Taula 19 s'hi aporten els resultats de l'assaig de resistència a tracció de BB i BFC.

Taula 19: Valors obtinguts de l'assaig resistència a tracció de BB i BFC

Mostra	$\sigma_{\text{màx}}$ (MPa)	E (MPa)	ϵ a $\sigma_{\text{màx}}$ (%)
BB	21,56±2,56	138,43±45,27	201,98±51,26
BFC	22,18±2,51	161,51±35,24	212,51±44,50

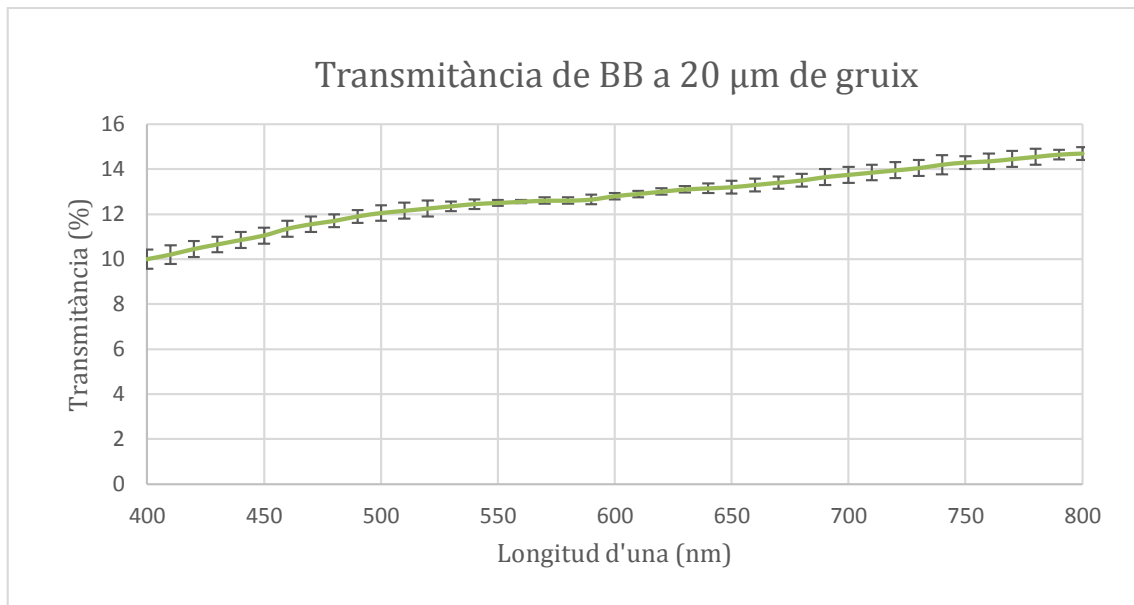
En primera instància, cal esmentar que els productes posseeixen unes bones propietats mecàniques encara que provinguin de fonts renovables. Concretament, presenten una notable tensió màxima amb una elevada elongació, fet que té com a conseqüència que abans de trencar, els films es deformin. Altrament, aquests presenten un baix mòdul, sinònim de la baixa rigidesa del material.

Ara bé, en comparació amb BM, les propietats de resistència a tracció que presenten aquestes són més baixes ja que la resistència a tracció i l'elongació són menors i el mòdul és major.

4.2.2.2 Propietats òptiques

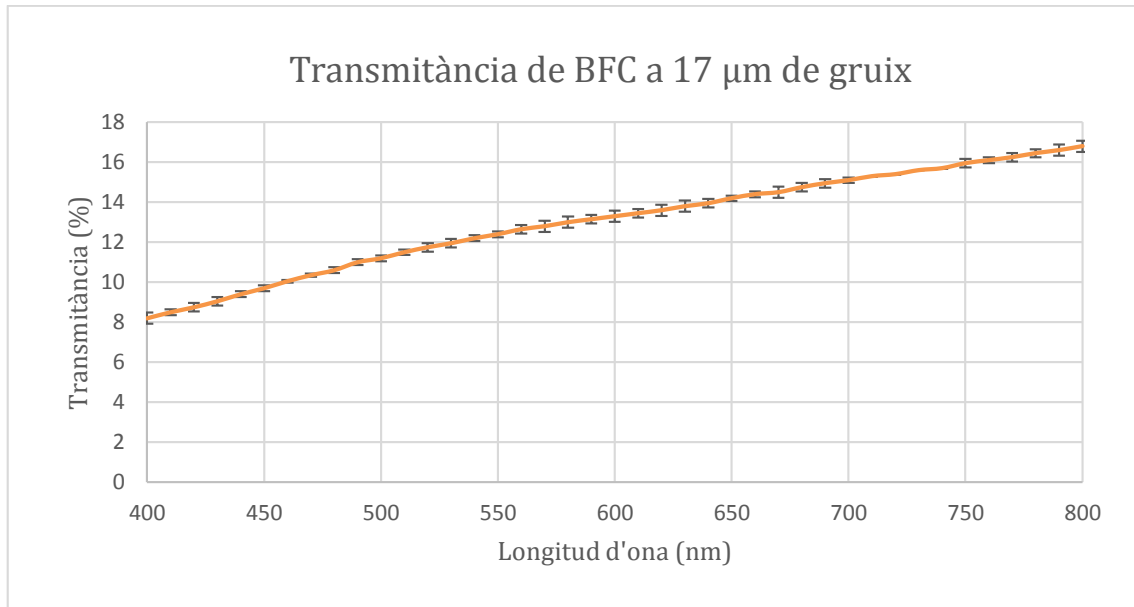
Transmitància

En el Gràfic 9 i Gràfic 10, es presenten els valors resultants de la transmitància dels productes biodegradables.



Gràfic 9: Transmittància de BB

Els baixos valors de transmittància tot i el baix gruix, significa que BB es tracta d'un producte translúcid.



Gràfic 10: Transmissió de BFC

Tal i com passa amb BB, BFC de la marca Vinçotte també presenta una baixa transmissió que comporta que esdevingui un producte translúcid.

4.2.2.3 Propietats barrera

Permeabilitat al vapor d'aigua

Els resultats obtinguts de la bossa dels productes de base biodegradable es recullen a la Taula 20.

Taula 20: Valors de WVTR i WVP de BB i BFC

Mostra	Gruix (mm)	WVTR g/(m ² ·dia)	WVP g/(m·Pa·dia)
BB	0,02±0,001	488,66±3,6	3,47·10 ⁻⁰⁶ ±2,56·10 ⁻⁰⁸
BFC	0,017±0,000	334,26±1,44	2,02·10 ⁻⁰⁶ ±8,71·10 ⁻⁰⁹

Els valors de permeabilitat al vapor d'aigua són menors a BFC que a BB. Això és degut a que BB conté TPS. El TPS està format per midó i glicerina, espècies altament hidrofíliques, que comporten l'augment a la transferència i difusió de l'aigua per l'estructura polimèrica.

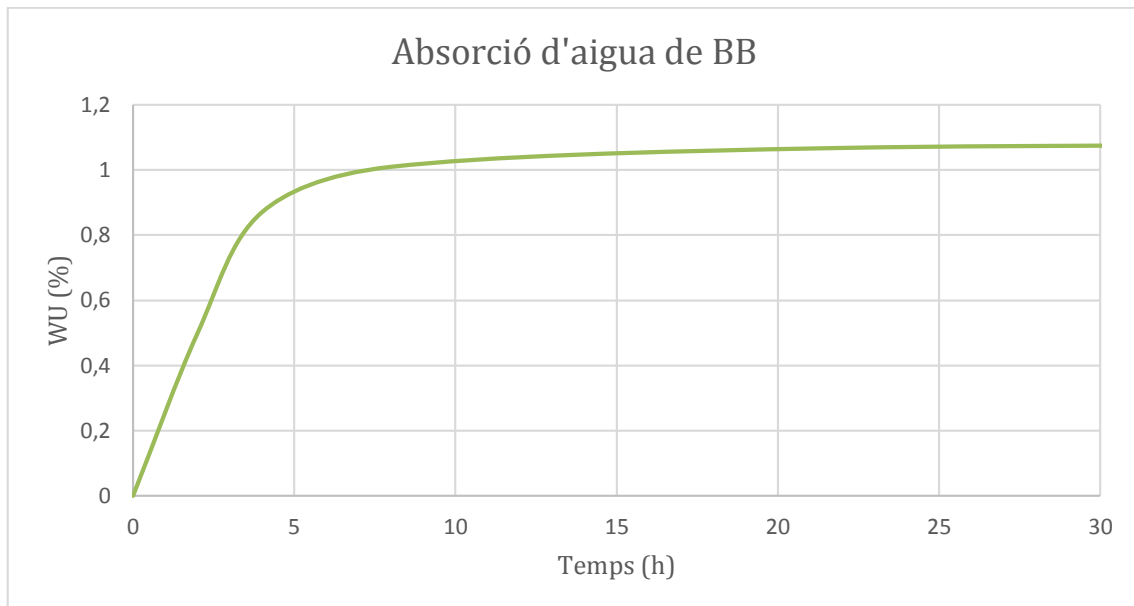
Si comparem els resultats obtinguts amb els de les bosses de base no biodegradable, s'observa com la permeabilitat al vapor d'aigua és major en les bosses de base biodegradable.

Permeabilitat a l'oxigen

En aquests cas, no s'ha pogut portar a terme l'assaig de la permeabilitat a l'oxigen a causa de que les bosses no suportaven el buit generat, fet que comportava que aquestes rebentessin i no es pogués realitzar l'experiència.

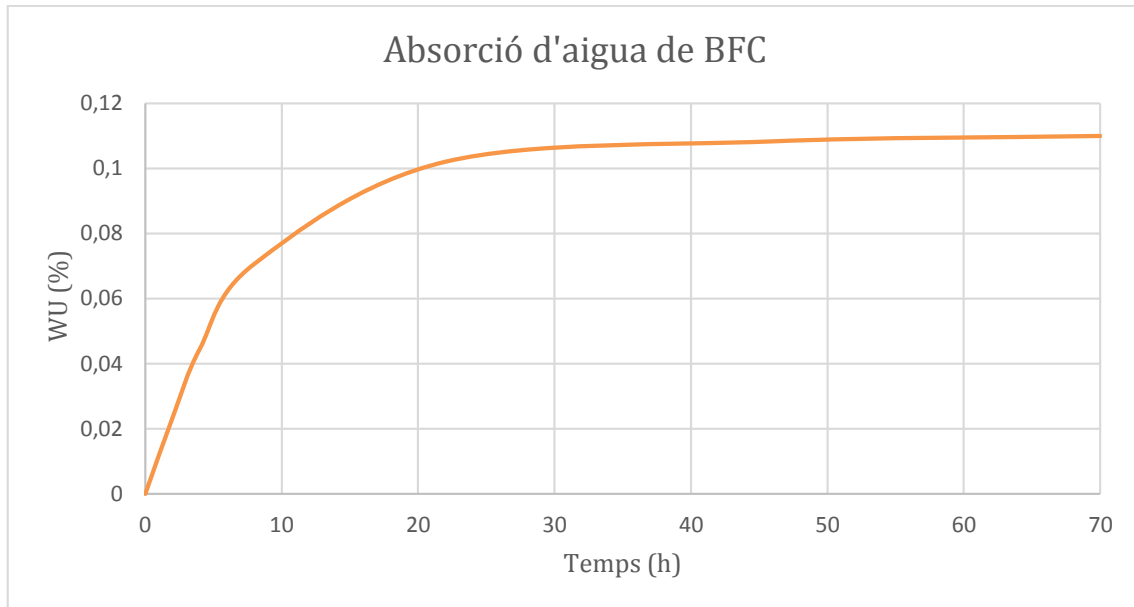
Absorció d'aigua

Al Gràfic 11 i Gràfic 12 s'hi aporten els valors d'absorció d'aigua de les bosses biodegradables. El primer fet a destacar si es compraren els productes és que BB absorbeix una major quantitat d'aigua a causa de que dins la seva estructura conté midó, que com ja s'ha comentat anteriorment, es tracta d'un material polimèric amb una gran capacitat a absorbir aigua.



Gràfic 11: Absorció d'aigua de BB

Tal i com es veu, es detecta un elevat increment de pes del film de BB a les primeres hores mentre que quan han passat unes 8 vuit hores, l'augment de pes és menys progressiu, fins arribar a que el material s'ha saturat completament a unes 30 hores després d'haver començat l'experiència.



Gràfic 12: Absorció d'aigua de BFC

El primer fet a destacar si es compraren els productes de base biodegradable, és que la BB absorbeix una major quantitat d'aigua i amb menys temps. Això és a causa de que dins la seva estructura conté midó, que com ja s'ha comentat anteriorment, es tracta d'un material polimèric amb una gran capacitat a absorbir aigua.

Per altra banda, si es comparen amb els resultats de les bosses de base fòssil, s'observa que en els dos casos, les bosses biodegradables capten una major quantitat d'aigua i el temps amb que ho fan una major rapidesa.

4.3 Caracterització de les matrius

El PLA es tracta d'un polièster biobasat i biodegradable amb excel·lents atributs físicomecànics, barrera i òptics. Aquestes propietats, actualment, l'hi atorguen que gaudeixi del major potencial d'aplicabilitat i de multitud de camps d'investigació dins del món del "packaging". L'inconvenient que existeix amb aquest producte, és el seu elevat cost de producció. Un preu de producció que és entre tres i quatre vegades més car envers als plàstics més comuns com l'LDPE o el PP, comporta que la seva aplicabilitat a productes recurrents no sigui la desitjada.

Per tal de reduir el cost de producte, però que alhora alterar el mínim possible les propietats intrínseques d'aquest, com la capacitat de biodegrada-se, s'ha usat

TPS com a càrrega. La caracterització del PLA, l'elecció del millor TPS i les barreges entre aquests són els temes que es tractaran en aquest punt.

4.3.1 Caracterització dels films de PLA processats per premsa de plats calents

En aquest punt es determinen les propietats més rellevants alhora de caracteritzar el film de PLA obtingut per premsa de plats calents.

4.3.1.1 Propietats físicomecàniques

FTIR

A la Figura 65 s'aporta l'espectre d'infraroig del PLA utilitzat en l'experiència.

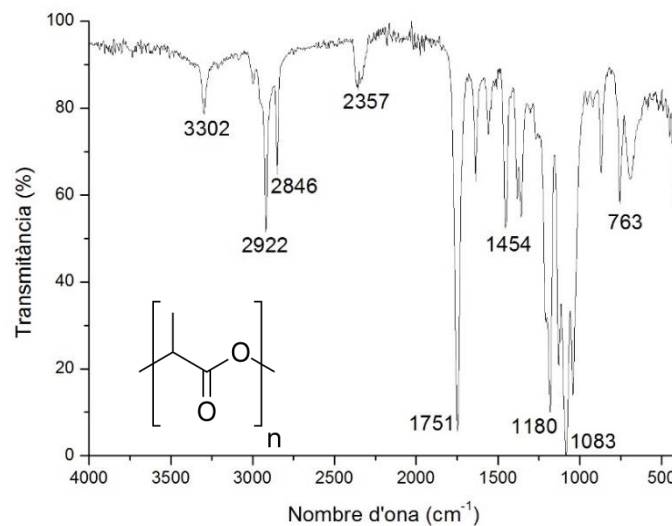


Figura 65: FTIR del PLA

El PLA té un seguit de bandes que el defineixen. En primer lloc, la banda a 3302 cm^{-1} és la vibració dels grups hidroxils terminals de la cadena polimèrica del PLA. Els pics a 2922 i 2846 cm^{-1} es tracta de la vibració de l'enllaç C-H i l'enllaç C-H₂ respectivament. L'assignació a 1751 cm^{-1} corresponen a l'enllaç carbonil mentre que la banda de 1454 cm^{-1} es tracta de l'un altre mètode de vibració de l'enllaç C-H₂. El conjunt de punts entre 1180 i 1083 cm^{-1} són atribuïts a l'enllaç C-O de l'estructura del PLA. Finalment, la banda a 763 cm^{-1} d'un altre tipus de vibració que es dona en l'enllaç C-H (Lasprilla *et al.*, no date).

Gruix, gramatge i densitat

A la Taula 21 es reporten els valors de gruix, gramatge i densitat dels films de PLA produïts amb la premsa de plats calents.

Taula 21: Gruix, gramatge i densitat dels films de PLA

Mostra	Gruix (mm)	Gramatge (g/m ²)	Densitat (g/cm ³)
PLA	0,286±0,01	356,52±19,68	1,25±0,03

El primer fet destacable és que amb el mètode de la premsa de plats calents no s'aconsegueixen assolir valors de gruix baixos. Això no és degut a que el material presenti una limitació al ser processat, sinó que és a causa de que el mètode emprat no es capaç de produir films amb espessors de menor calibre. En segon lloc, si es compara la densitat obtinguda amb la bibliografia consultada, el valor de obtingut sembla ser correcte (Jamshidian *et al.*, 2010).

Resistència a tracció

A la Taula 22 es reporten els valors de resistència a tracció dels films de PLA produïts per premsa de plats calents.

Taula 22: Valors obtinguts de l'assaig de resistència a tracció dels films de PLA

Mostra	σ_{\max} (MPa)	E (MPa)	ϵ a σ_{\max} (%)
PLA	50,25±1,25	2990±136,42	2,50±,09

Analitzats els resultats obtinguts es certifica que el PLA gaudeix de notables propietats mecàniques. En primer lloc, es caracteritza per posseir una gran resistència a tracció, propietat que l'hi permet sostenir una grans d'esforços. En segon lloc, el PLA es defineix per posseir un gran Mòdul de Young, propietat que indica una elevada rigidesa del material. Finalment, la deformació que experimenta al moment que se l'hi aplica la màxima tensió és un valor baix. Els valors obtinguts han estat contrastats amb la bibliografia i s'han considerat correctes (Rhim, Hong & Ha, 2009). Si comparem el valors del PLA amb els resultats dels productes a substituir s'observa que aquest posseeix una bona tensió però per contrapartida, té una menor elongació i un major mòdul de Young.

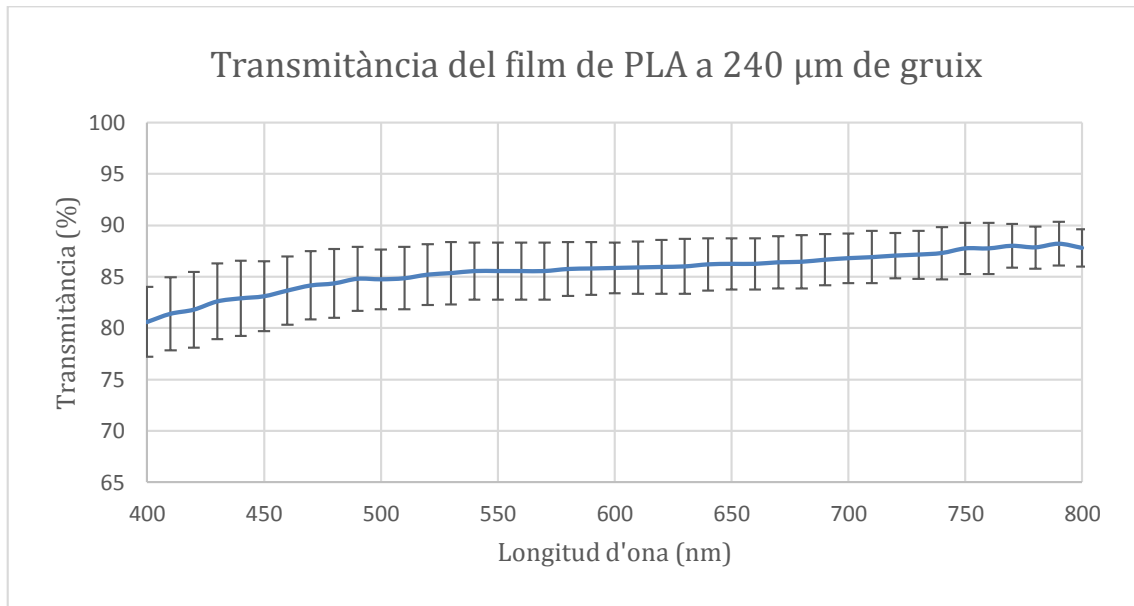
Si transportem els valors obtinguts al nostre camp d'estudi, ens interessa produir un material que suporti alts esforços però que alhora sigui flexible i elàstic. En conseqüència, una de les accions correctives a dur a terme és l'addició d'un additiu

per disminuir el mòdul i augmentar l'elongació però que el mateix temps, no variï la tensió significativament.

4.3.1.2 Propietats òptiques

Transmitància

Al Gràfic 13 s'hi aporten els valors obtinguts un cop realitzada la transmitància dels films de PLA.



Gràfic 13: Transmitància del film de PLA

Estudiant els resultats obtinguts, es veu com el film de PLA presenta valors de transmitància elevats en llarg de l'escombrat que s'ha realitzat. Això significa que es tracta d'un producte transparent. Els valors són representatius ja que són similars als de la bibliografia consultada (Svagan *et al.*, 2012).

4.3.1.3 Propietats barrera

Permeabilitat al vapor d'aigua

A la Taula 23 es mostren els valors obtinguts de l'assaig de la permeabilitat al vapor d'aigua dels films de PLA processats per premsa de plats calents.

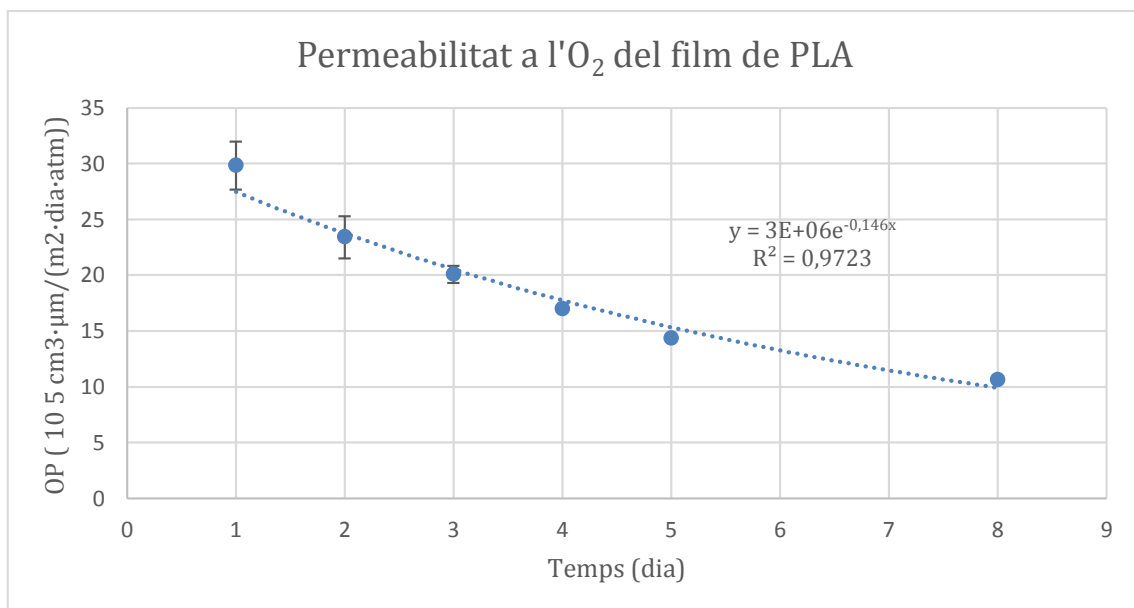
Taula 23: Valors de WVTR i WVP dels films de PLA

Mostra	Gruix (mm)	WVTR g/(m ² ·dia)	WVP g/(m·Pa·dia)
PLA	0,305±0,004	4,5±0,09	4,87·10 ⁻⁰⁷ ±1,28·10 ⁻⁰⁸

Primerament, s'ha comprovat si els valors de WVP obtinguts s'assimilen en ordre de magnitud amb els resultats de la bibliografia i s'ha observat que els resultats són significatius (Rhim, Hong & Ha, 2009). En segon lloc, si es comparen els resultats del PLA amb els productes que es té la intenció de substituir, BM presenta una permeabilitat major mentre que BC té una permeabilitat menor respecte el film de PLA. En contrapartida si comparem els valors del film de PLA amb els productes biodegradables, s'observa com en tots dos casos els productes presenten una major permeabilitat a l'aigua.

Permeabilitat a l'oxigen

Al Gràfic 14 es mostren els valors obtinguts de l'experiència de la permeabilitat a l'oxigen dels films de PLA

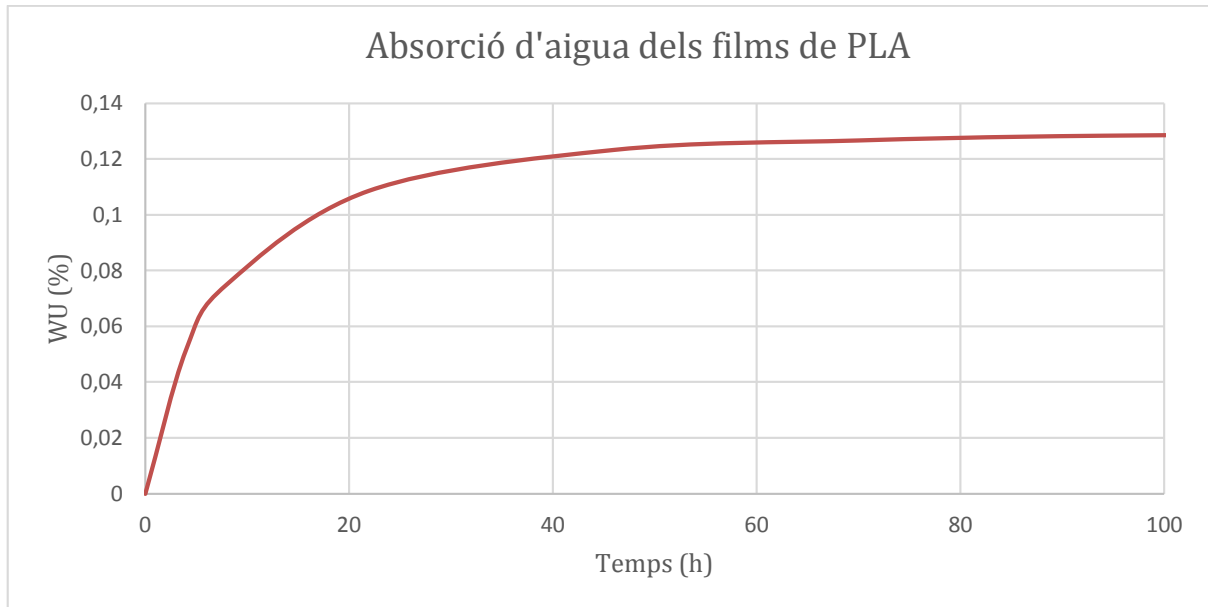


Gràfic 14: Permeabilitat a l'O₂ del film de PLA

Analitzant i comparant els valors de permeabilitat a l'O₂ del PLA amb els del productes convencionals, s'extreu que el PLA té una menor resistència a la difusió d'oxigen a través de la seva estructura en comparació amb BC mentre que aquest fet és tot el contrari pel que fa a BM.

Absorció d'aigua

Al Gràfic 15 s'exposa el valor l'absorció d'aigua del PLA.



Gràfic 15: Absorció d'aigua dels films de PLA

Si es comparen els valors d'absorció totals amb els productes de base no biodegradable que es volen substituir, s'observa com el PLA té una major tendència a absorbir aigua. Altrament, si es realitza la comparativa amb els productes d'origen biodegradable, es denota que els films de PLA absorbeixen menys aigua que BB però per contrapartida, n'absorbeixen més que BFC. Cal tenir en compte, que el PLA és un material polimèric amb una alta sensibilitat hidrolítica, fet que comporta que una petita quantitat absorbida d'aigua, afecti de manera transcendent a les propietats d'aquest (Cairncross *et al.*, 2006)

4.3.2 Caracterització dels films de TPS processats amb Brabender i premsa de plats calents

En aquest apartat s'ha determinat en base els resultats obtinguts quin és el TPS amb millors propietats físicomecàniques tal de barrejar-lo amb el PLA. Addicionalment, també s'estudiaran altres propietats físiques i òptiques per tal de justificar posteriorment els resultats quan es barregi PLA amb TPS.

4.3.2.1 Propietats fisicoquímiques

FTIR

L'FTIR del TPS s'ha reportat i s'ha analitzat extensament a la Figura 62 quan s'ha caracteritzat de quins materials està composta BB.

Gruix, gramatge i densitat

A la Taula 24 es reporten el gruix, el gramatge i la densitat de dels diferents films preparats de TPS produïts per Brabender i premsa de plats calents.

Taula 24: Gruix, gramatge i densitat dels films de TPS

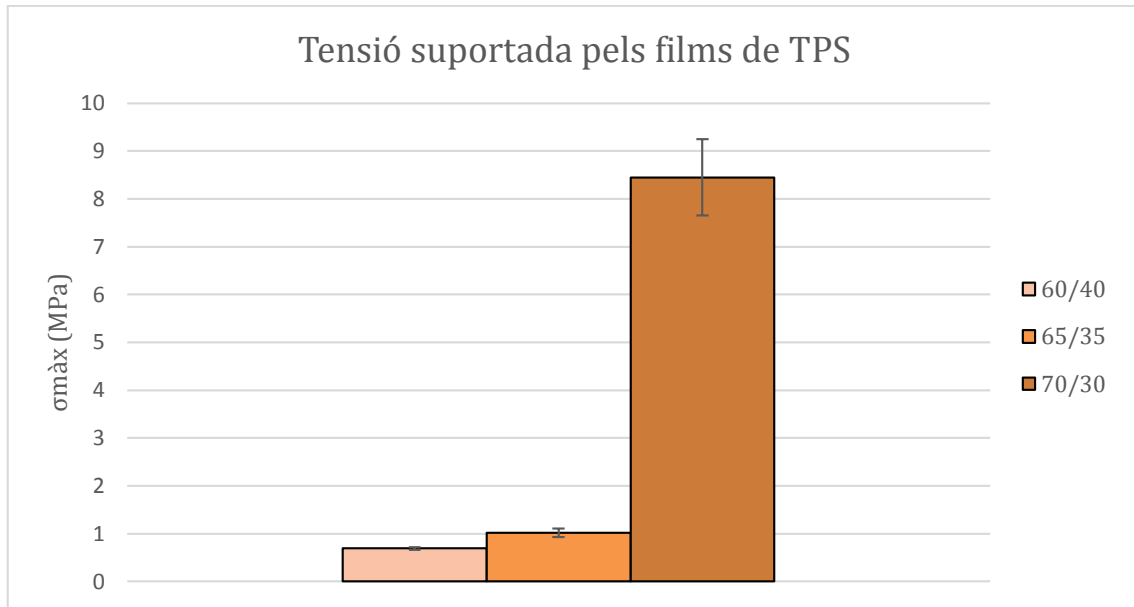
Mostra	Gruix (mm)	Gramatge (g/m²)	Densitat (g/cm³)
60/40	0,401±0,040	559,30±55,77	1,39±0,01
65/35	0,354±0,026	501,76±39,59	1,41±0,02
70/30	0,447±0,044	641,83±68,26	1,43±0,01

El primer fet destacable analitzant els resultats és la gran desviació entre els valors de del gruix i el gramatge d'una mateixa composició. Això es degut a que quan s'ha realitzat aquest assaig s'han utilitzats diferents parts del film. Aquest fet indica que el sistema que la premsa de plats calents és un mètode de producció de films que no permet tenir un control efectiu sobre el gruix dels films.

Observant els valors de densitat, s'entreveu que a mesura que s'augmenta el percentatge de midó dins la barreja, la densitat també ho fa. Això és degut a que es redueix la quantitat de glicerol, espècie amb una densitat de 1,26 g/cm³ respecte a una densitat aproximada de 1,5 g/cm³ del midó, comporta un augment de densitat del material (Marousis & Saravacos, 1990).

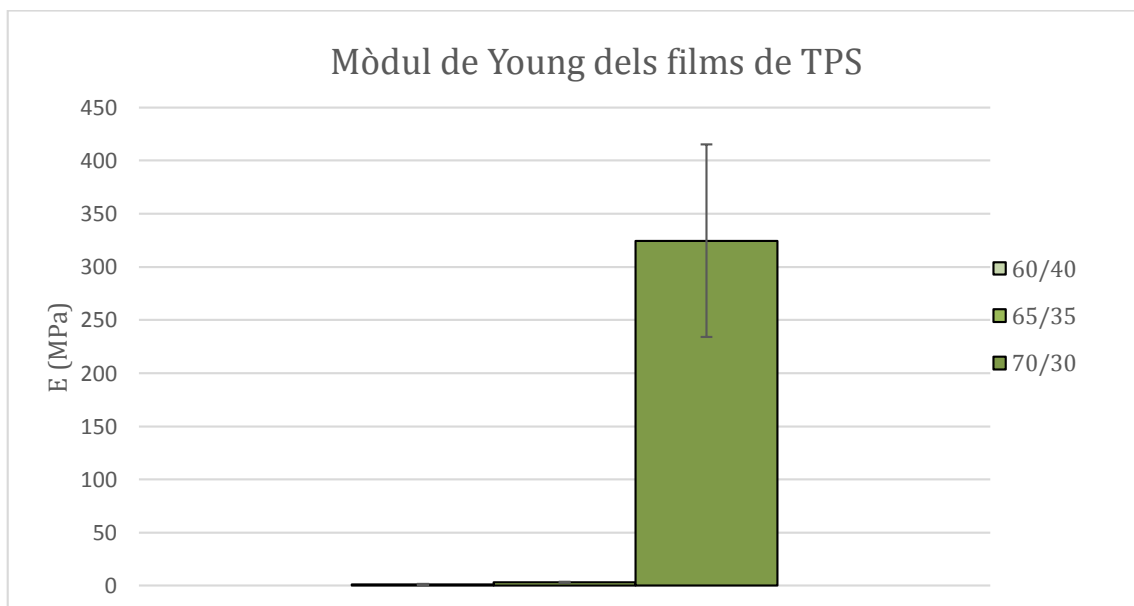
Resistència a tracció

Al Gràfic 16, Gràfic 17 i Gràfic 18, s'hi aporten els resultats característics de resistència a tracció de les diferents composicions de TPS produïdes per Brabender i premsa de plats calents.



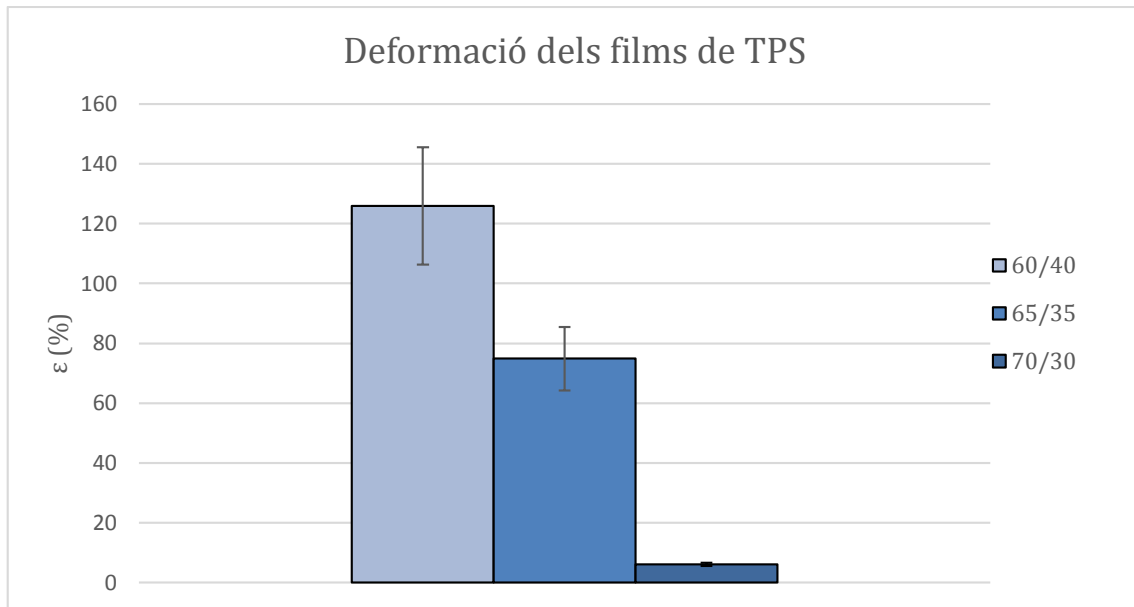
Gràfic 16: Valors obtinguts de tensió dels diferents films de TPS

Tal i com reporten Mali *et al.*, 2005 i Talja *et al.*, 2006, un fet similar s'ha donat quan s'han dut a terme els assajos de resistència a tracció de les diferents composicions de TPS. Primerament, la resistència a ruptura en les barreges de midó/glicerina augmenta de forma exponencial a mesura que augmenta el contingut de midó dins d'aquesta. Això és a causa de que a mesura de que es redueix la quantitat de glicerol, l'efecte de plastificació no és tant elevat, i per tant, el plastificant perd capacitat de trencar els ponts d'hidrogen entre cadenes de midó natiu.



Gràfic 17: Valors obtinguts del Mòdul de Young dels diferents films de TPS

Com es pot dividir, a mesura que augmenta la concentració de midó dins la barreja de TPS, també ho fa el mòdul de Young. Per exemplificar-ho, la composició 60/40 de midó/glicerina assoleix un valor de 1,21 MPa mentre que a la 70/30 el Mòdul de Young adquireix la xifra de 324 MPa. Això és a causa de que a mesura que disminueix la quantitat de plastificant, aquest va perdent la capacitat per trencar les forces atractives entre cadenes de midó i per tant, té com a conseqüència la generació d'una estructura més rígida però alhora més fràgil.



Gràfic 18: Valors obtinguts de deformació dels diferents films de TPS

Finalment, si ens centrem amb la deformació a tensió màxima, es veu com disminueix de forma exponencial a mesura que augmenta la quantitat de midó a la mescla de TPS. Al reduir la quantitat de plastificant, augmenten els enllaços de ponts d'hidrogen entre cadenes, fixen l'estructura i per tant, provoquen que aquesta pugui suportar menys deformació.

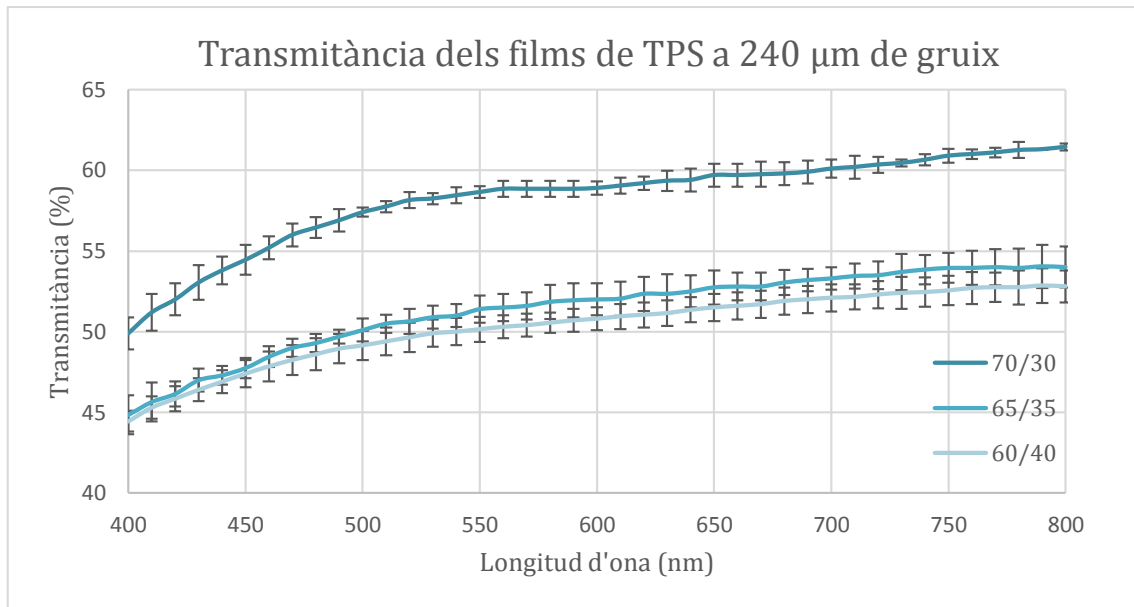
Per tant, per tal de minimitzar la variació de les propietats a resistència a tracció dels films de PLA, s'escollirà el TPS de composició 70% de midó, 30% de glicerina, que és la composició que presenta una millor resistència a tracció. En aquests cas però, degut a la baixa deformació que també presenta el TPS, serà important l'addició d'un additiu per tal d'intentar augmentar la deformació a tensió màxima.

Si s'estudien els resultats obtinguts del TPS 70% de midó, 30% de glicerina i es comparen amb els valors obtinguts amb el PLA, es divisa com aquest segon presenta millors propietats a resistència a tracció, bàsicament perquè presenta una

millor tensió. En conseqüència, per tal d'incrementar les propietats mecàniques dels films de base de midó i reduir el cost dels films de PLA, es realitzaran barreges del millor TPS i PLA.

4.3.2.2 Propietats òptiques

Al Gràfic 19 s'hi aporten els escombrats de les mescles de TPS que es van produir per Brabender i processar per premsa de plats calents.



Gràfic 19: Transmittàncies dels diferents films de TPS

El primer fet destacable a comentar és que independentment de les composicions dels films de TPS, pel fet de tenir una elevada transmittància permeten designar-los com a films transparents. Si s'entra en detall alhora d'analitzar els resultats, es percep com a major concentració de midó dins la barreja, millor és la transmittància.

4.3.2.3 Propietats barrera

Permeabilitat al vapor d'aigua

Els valors obtinguts de l'assaig de la permeabilitats dels films de midó processats amb Brabender i obtinguts amb la premsa de plats calents, es presenten a la Taula 25.

Taula 25: Valors de WVTR i WVP dels films de TPS

Mostra	Gruix (mm)	WVTR g/(m ² ·dia)	WVP g/(m·Pa·dia)
60/40	0,294±0,024	3774,62±195,53	3,89·10 ⁻⁰⁴ ±1,86·10 ⁻⁰⁵
65/35	0,483±0,01	1972,44±72,49	3,38·10 ⁻⁰⁴ ±5,72·10 ⁻⁰⁶
70/30	0,441±0,01	1993,92±21,28	3,13·10 ⁻⁰⁴ ±4,43·10 ⁻⁰⁶

Analitzat es resultats obtinguts de l'experiència, s'observa com els films de TPS presenten una elevada permeabilitat en comparació amb les bosses de plàstic de base no biodegradable, biodegradable i amb els films de PLA. En el cas on aquesta diferència és més abismal és amb BC ja que aquesta presenta aproximadament 1000 vegades menys de permeabilitat.

Un altre fet destacable, és que a mesura que augmenta la quantitat de glicerol de la barreja, també ho fa la permeabilitat. Això és pel fet de que per efecte de la plastificació, l'estructura es manté menys cohesionada. La baixa cohesió entre cadenes té com a conseqüència l'augment del volum lliure entre cadenes i per tant, que el film tingui una major aptitud per captar aigua i difondre-la (Talja *et al.*, 2006; Hansen *et al.*, 2012).

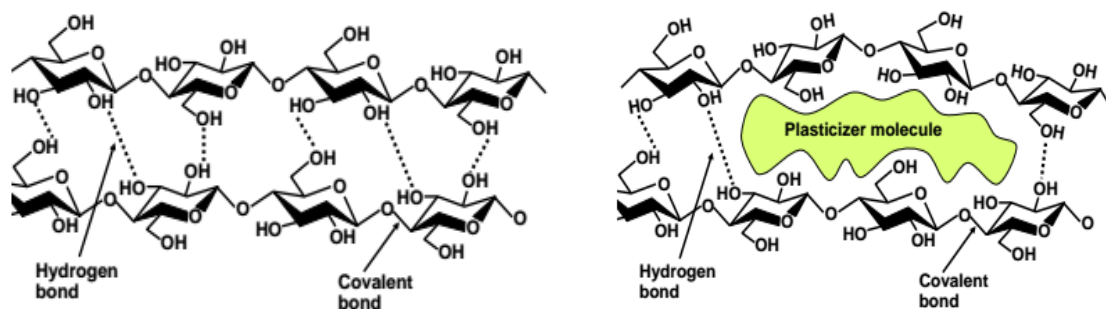


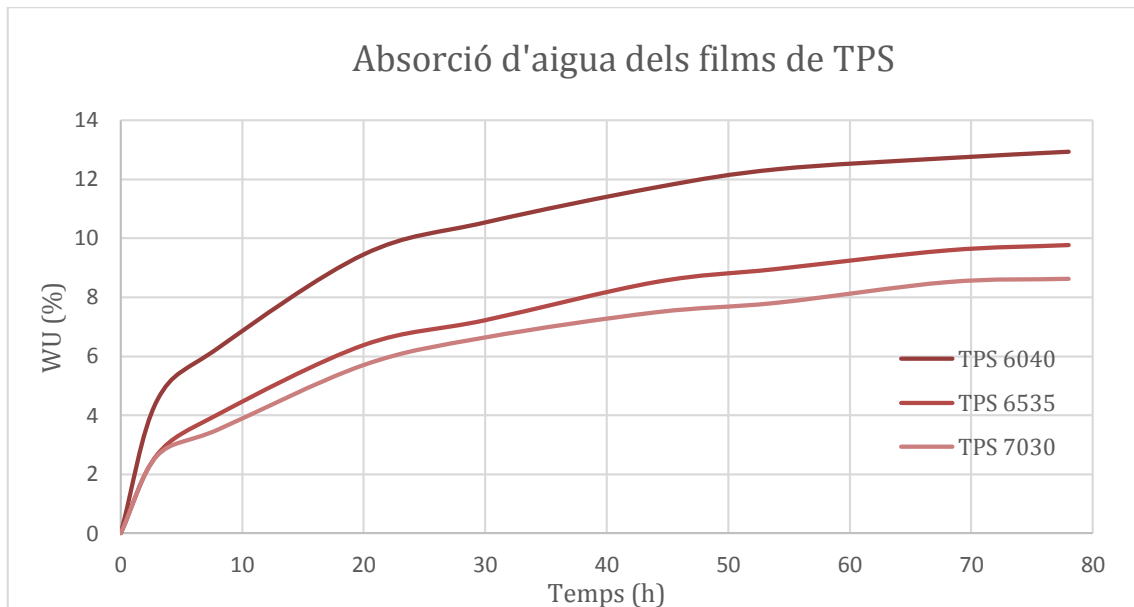
Figura 66: Conseqüències de l'efecte de plastificació (Hansen *et al.*, 2012)

Permeabilitat a l'oxigen

En aquest cas l'assaig de permeabilitat al vapor d'aigua no s'ha pogut portar a terme ja que els films de midó presentaven una baixa resistència al moment d'aplicar el buit, fet que comportava el teu trencament immediat.

Absorció d'aigua

Els resultats obtinguts de l'assaig d'absorció d'aigua dels films de TPS produïts per Brabender i processats per premsa de plats calents, es mostren al Gràfic 20.



Gràfic 20: Absorció d'aigua dels films de TPS

En aquest apartat existeixen varis fets a comentar. En primera instància, la quantitat absorbida d'aigua pels films és molt elevada respecte els altres films produïts i els productes que es desitgen substituir. En segon lloc, si es comparen de les diferents composicions de TPS preparades, es detecta com a mesura que augmenta la quantitat de plastificant a la barreja, també ho fa la quantitat d'aigua absorbida pel film. Això es pot atribuir gràcies a la gran hidrofilitat del glicerol ja que presenta una gran quantitat de grups hidroxils que són capaços de generar ponts d'hidrogen amb l'aigua i l'increment de l'efecte plastificant, que comporta un augment del volum lliure entre cadenes, espai que és ocupat per les molècules d'aigua.

4.3.3 Processament de TPS per extrusió

Una altre experiència que s'ha realitzat ha estat la comparació dels resultats en base a la producció i processament de TPS entre la Brabender i la premsa de plats calents, i l'extrusora.

4.3.3.1 Propietats físicomecàniques

Gruix, gramatge i densitat

Els valors de gruix, gramatge i densitat dels films produïts per extrusió es troben recollits a la Taula 26.

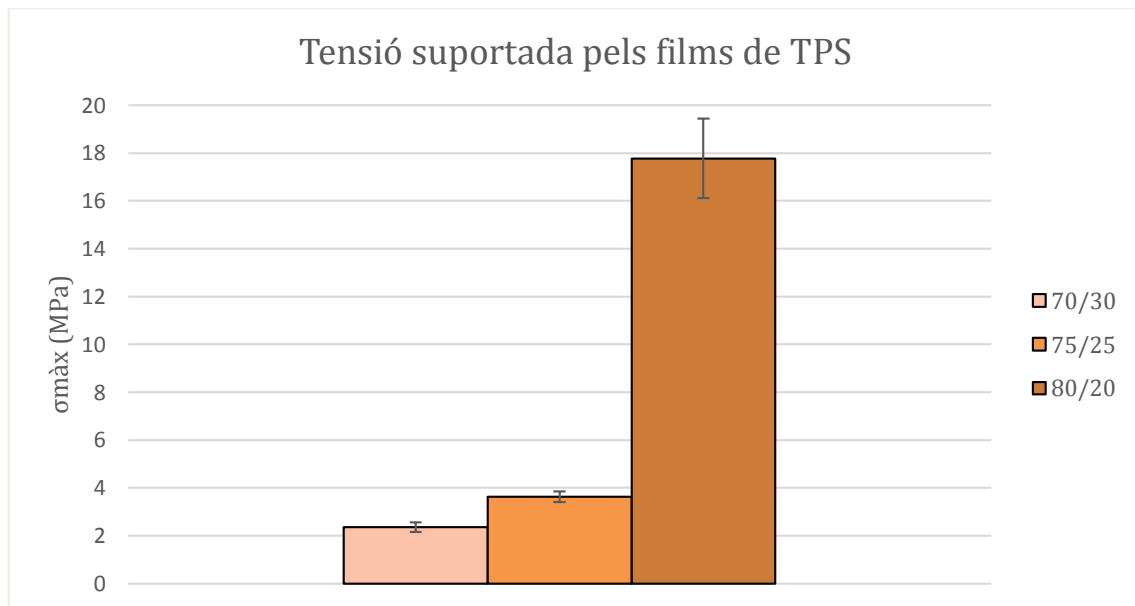
Taula 26: Valors de gruix, gramatge i densitat dels films de TPS

Mostra	Gruix (mm)	Gramatge (g/m ²)	Densitat (g/cm ³)
TPS 70/30	0,208±0,008	295,55±18,86	1,42±0,01
TPS 75/25	0,196±0,007	280,35±16,90	1,43±0,01
TPS 80/20	0,206±0,009	300,94±24,4	1,46±0,02

Tal i com es pot observar si es comparen els resultats obtinguts amb els films de TPS produïts per Brabender, no s'observen diferències significatives en la densitat. Ara bé, el procés d'extrusió permet obtenir films amb espessors menors i més constants, fet que es tradueix en detriment del gramatge.

Resistència a tracció

Els resultats obtinguts de l'assaig a resistència a tracció dels films de TPS produïts per extrusió es mostren al Gràfic 21, Gràfic 22 i Gràfic 23.



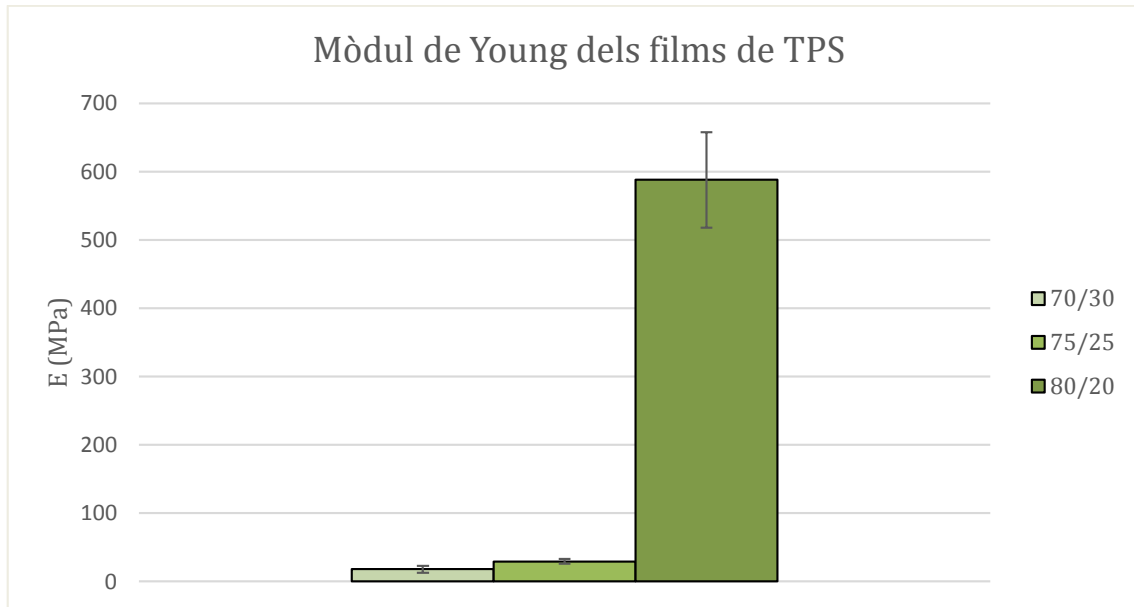
Gràfic 21: Valors obtinguts de tensió a ruptura dels diferents films de TPS

Tal i com succeeix amb els films produïts per Brabender, la disminució de glicerina a la mescla, comporta un descens de la capacitat per eliminar les

interaccions intermoleculars del midó, fet que comporta un augment de la resistència del material.

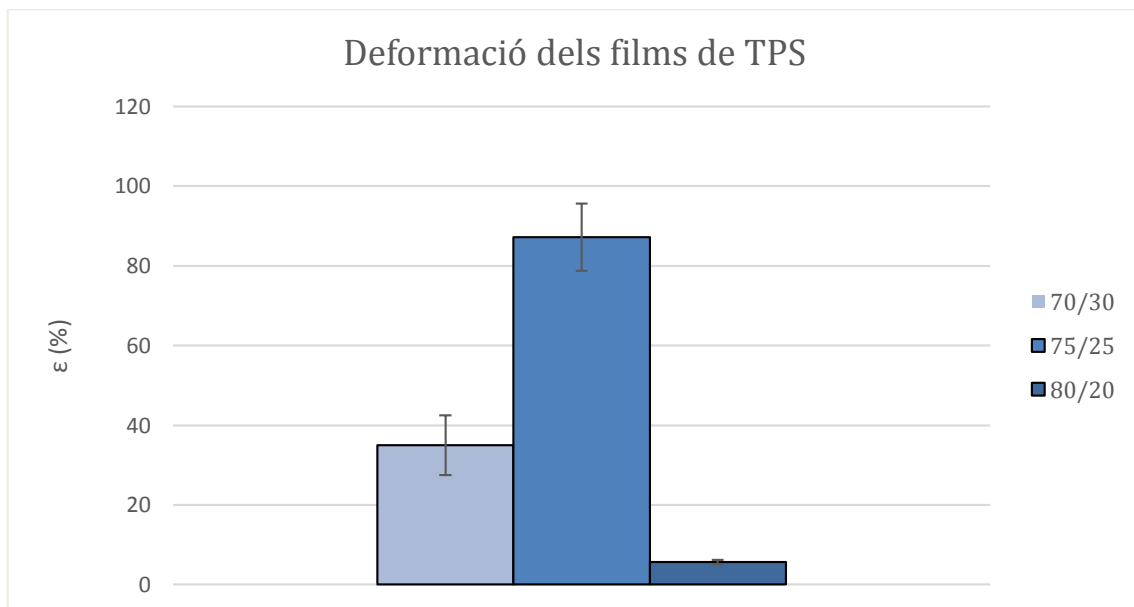
El primer punt a destacar si es comparen els valors obtinguts entre els dos mètodes de processament, és que existeix una millor plastificació amb la Brabender. Aquesta afirmació es corrobora observant els valors de resistència a tracció de la composició 70% de midó 30% de glicerina, on la Brabender posseeix majors atributs fisicomecànics.

No s'han pogut realitzar les mateixes composicions a causa de que en el procés d'extrusió, si no es treballa per sobre un 70% de midó dins la barreja, comporta que el TPS format esdevingui un material sense les suficients propietats mecàniques per posteriorment, utilitzar-lo pels productes que es volen substituir. De la mateixa manera que al moment que s'ha intentat produir TPS amb un 75% de midó i un 25% de glicerina amb Brabender, s'ha obtingut un film amb una alta rigidesa però alhora amb una elevada fragilitat que comporta que no es pugin realitzar assajos com el de resistència a tracció. Això és degut a que el temps de residència del TPS de la Brabender és major, fet que comporta que la glicerina tingui una major capacitat per trencar els enllaços intermoleculars i crear una nova estructura més homogènia. Tot i la millor plastificació que es dona a la Brabender, en aquesta experiència, és tracta d'un cas en que la bona plastificació perjudica les propietats mecàniques de la mostra ja que s'assoleixen valors més alts de resistència a tracció amb els films produïts per extrusió. Pel que fa la producció i processament de TPS amb l'extrusora, si no s'hagessin tingut els problemes comentats anteriorment, la concentració amb la qual s'hauria decidit realitzar l'experiència hauria estat la de 80% midó i 20% glicerina.



Gràfic 22: Valors obtinguts de Mòdul de Young dels diferents films de TPS

Tal i com passa amb els films produïts per Brabender i premsa de plats calets, la disminució de glicerina en la mescla repercuteix en que el material esdevingui més rígid a causa de l'augment dels ponts d'hidrogen entre cadenes i en conseqüència, això repercuteix en que hi hagi un augment del mòdul de Young.



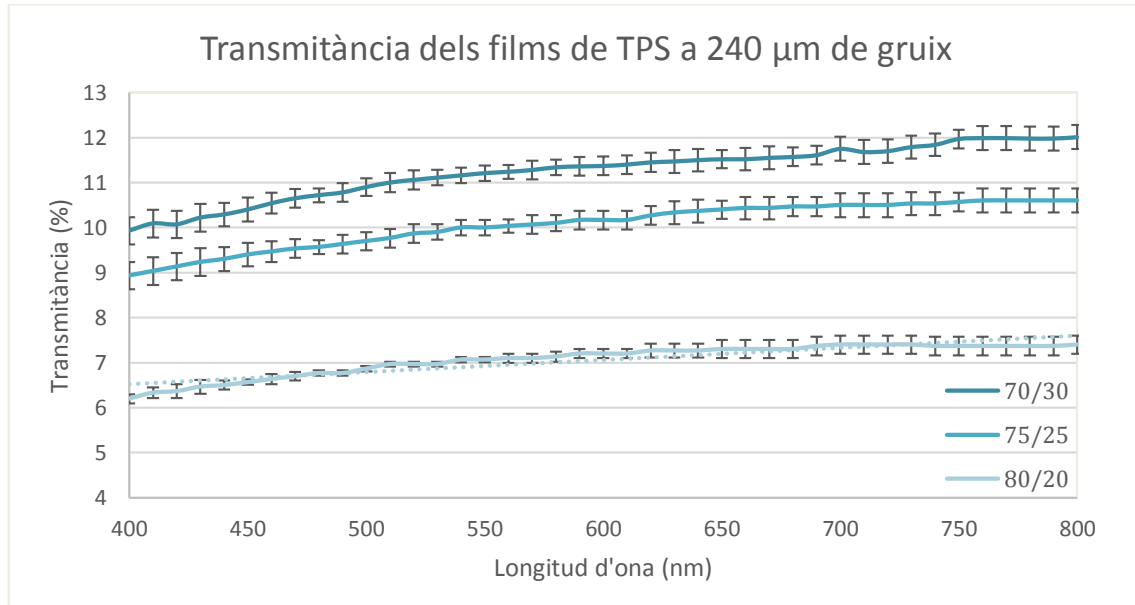
Gràfic 23: Valors obtinguts de la deformació dels diferents films de TPS

En la deformació s'experimenta un fet curiós. La debilitat dels film de composició 70% de midó i 30% de glicerina, té com a conseqüència que aquests trenquin a deformacions més baixes de les esperades. Tot i això, en línies generals, s'observa una tendència decreixent de la deformació a mesura que augmenta la

quantitat de midó dins la barreja de TPS a causa de l'increment dels enllaços entre cadenes polimèriques.

4.3.3.2 Propietats òptiques

Al Gràfic 24 s'exposen els resultats de la transmissió de les concentracions de TPS treballades pel procés d'extrusió.



Gràfic 24: Transmissió dels diferents films de TPS

Analitzant els resultats, s'observa que els valors de transmissió són baixos. Això té com a conseqüència que els films esdevinguin opacs. A més a més, es divisa com a mesura que augmenta la quantitat de midó a l'interior de la barreja de TPS, existeix una disminució significativa de la transmissió del film de TPS. S'ha arribat a la conclusió que això és degut a que al moment de l'estiratge del film amb la calandra, es produeix una orientació i un reordenament de les cadenes de midó que comporta un augment de la cristal·linitat del material i al mateix temps, de l'opacitat d'aquest. En conseqüència, és lògic que l'opacitat augmenti a mesura que s'incrementa la quantitat de midó dins l'estructura polimèrica del TPS, ja que hi ha una major quantitat de cadenes que es reestructuren formant una estructura més ordenada.

4.3.4 Processament de TPS amb aigua per extrusió

A la fase inicial, quan es produïa TPS amb extrusora, es va determinar quina era la incidència que provocava en les propietats a resistència a tracció, afegir aigua quan es barrejava midó i glicerina. En aquest cas, tant sols es va experimentar

amb l'extrusora a causa de que el plantejament del treball estava enfocat a utilitzar l'extrusora. No es provar amb la Brabender perquè l'extrusora va servir per determinar que els resultats obtinguts no repercutien en una millora de les propietats.

La finalitat d'aquest assaig és generar una acció de desestructuració del TPS addicional mitjançant l'aigua amb a finalitat de poder produir films de TPS de major transparència processats per extrusió. S'ha treballat amb la composició que ha donat millors atributs físicomecànics.

4.3.4.1 Propietats físicomecàniques

Gruix, gramatge i tracció

A la Taula 27 es mostren els valors de gruix, gramatge i tracció dels diferents films de TPS amb aigua produïts per extrusió.

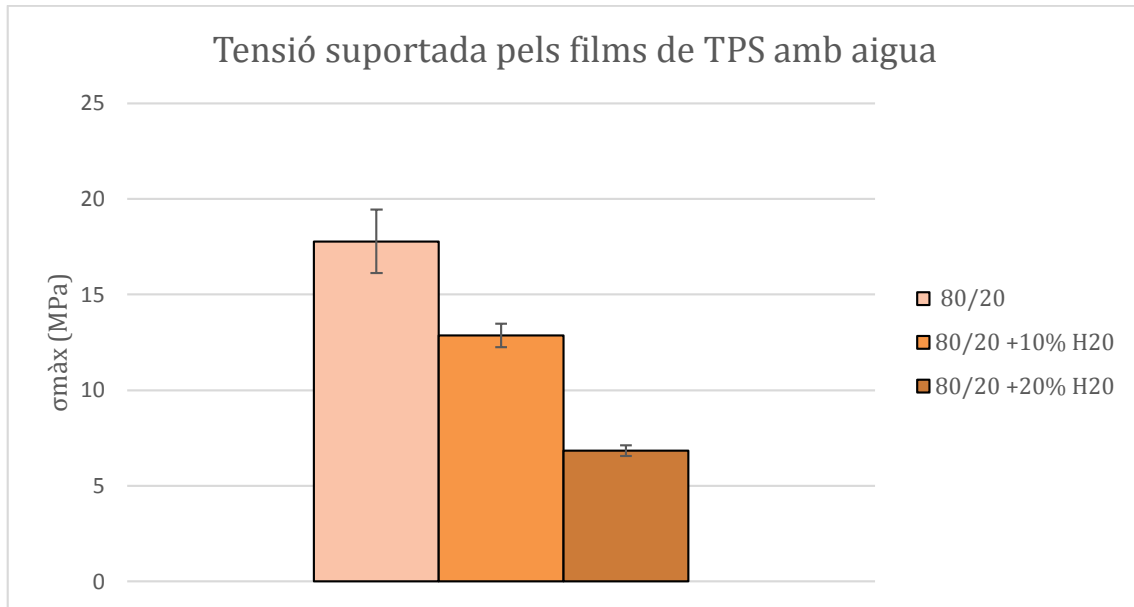
Taula 27: Valors de gruix, gramatge i densitat dels films de TPS amb aigua

Mostra	Gruix (mm)	Gramatge (g/m²)	Densitat (g/cm³)
TPS 80/20	0,206±0,009	300,94±24,4	1,46±0,02
TPS 80/20+10% H₂O	0,202±0,008	293,06±22,11	1,45±0,02
TPS 80/20+20% H₂O	0,203±0,01	292,42±23,23	1,44±0,01

Tot i que no existeixen canvis molt significatius en la densitat respecte els films de TPS sense aigua produïts amb extrusió i per Brabender i premsa de plats calents, la disminució de la densitat dels films de midó es pot atribuir a que gràcies a l'efecte plastificant i el baix pes molecular de l'aigua, que per una banda, augmenta el volum lliure entre cadenes polimèriques i per altra banda, l'aigua residual present disminueix la densitat de total la mescla (Gontard, Gulibert & Cuq, 1993)

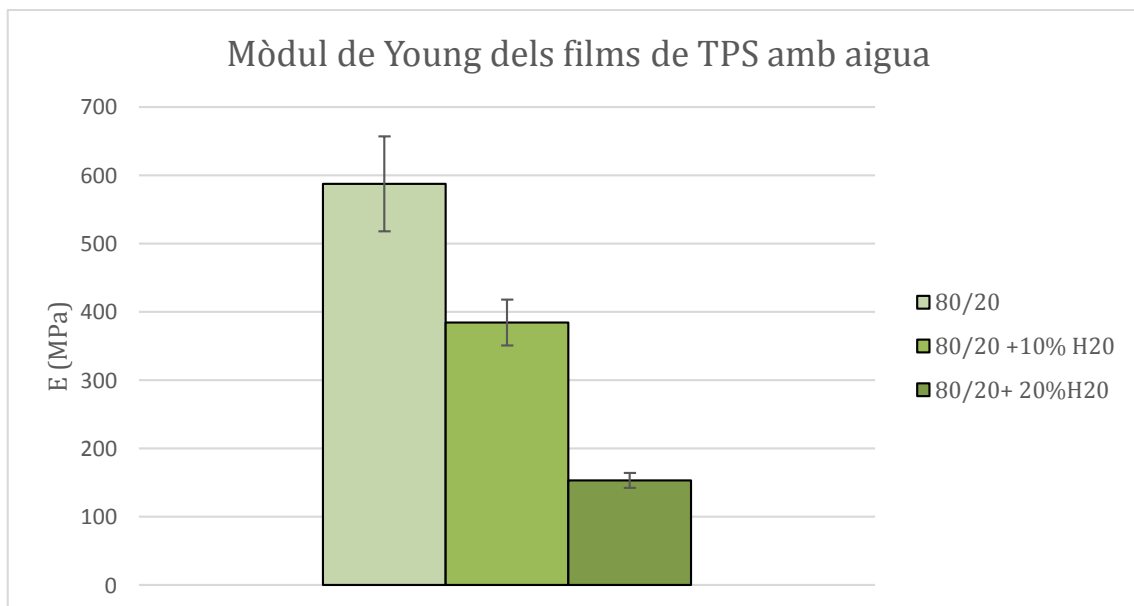
Resistència a tracció

Els resultats dels films de TPS amb aigua processats per extrusió es mostren al Gràfic 25, Gràfic 26 i Gràfic 27.



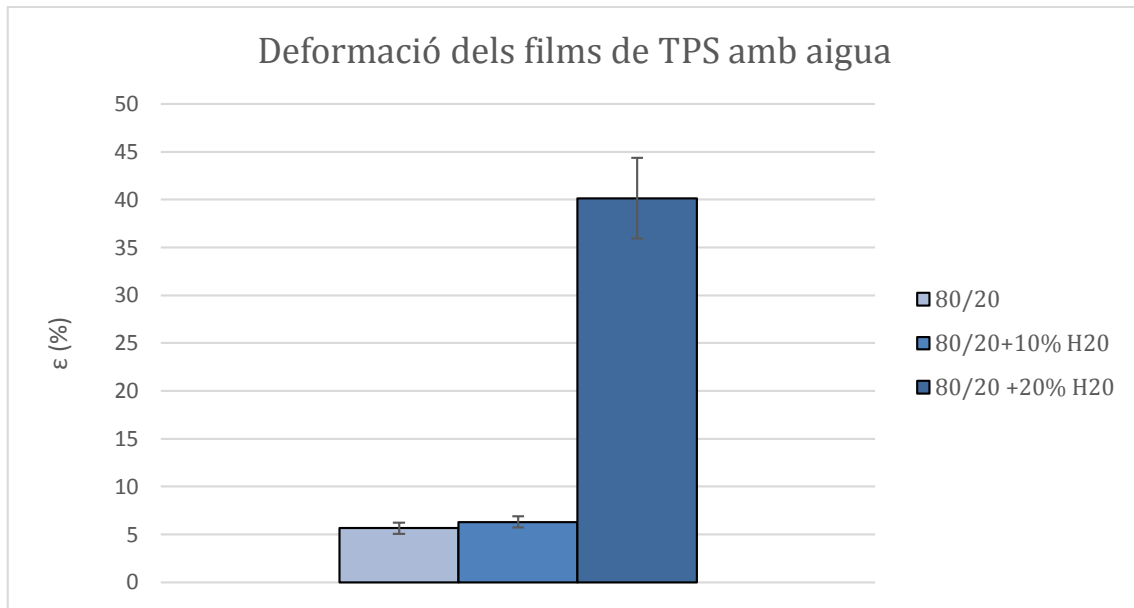
Gràfic 25: Valors obtinguts de tensió dels diferents films de TPS amb aigua

Si s'estudien els resultats, es nota que a mesura que augmenta la quantitat d'aigua dins la barreja de TPS, la tensió que pot suportar el film decreix. Això és a causa de que l'aigua es comporta com un plastificant addicional i en conseqüència, actua disminuint les forces interactives del midó i augmentant la mobilitat de les cadenes del polímer, fet que provoca l'obtenció de films més flexibles però alhora més dèbils i menys rígids (Gontard, Gulibert & Cuq, 1993).



Gràfic 26: Valors obtinguts de resistència a tracció dels diferents films de TPS

Si ens centrem amb el mòdul de Young dels films de TPS i aigua que s'han obtingut, s'observa una disminució d'aquest a mesura que augmenta el contingut d'aigua en els films.

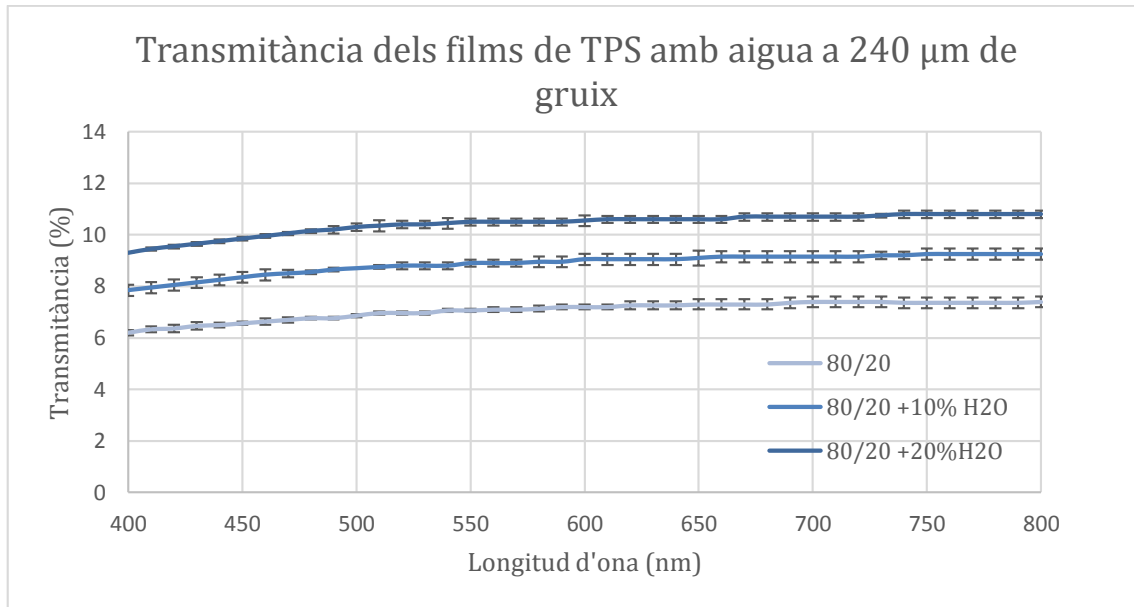


Gràfic 27: Valors obtinguts de deformació dels diferents films de TPS amb aigua

Si s'analitzen els resultats de la deformació, s'observa que quan s'incrementa el contingut d'aigua dins dels films, existeix un augment de la deformació gràcies a que les cadenes tenen una major mobilitat.

4.3.4.2 Propietats òptiques

Al Gràfic 28 s'hi aporta l'escombrat de transmitàncies que s'ha dut a terme dels diferents films de TPS amb aigua processades per extrusió.



Gràfic 28: Escombrat de transmittàncies dels films de TPS amb aigua produïts per extrusió

Amb relació amb els resultats obtinguts, s'observa que a mesura que s'incrementa la quantitat d'aigua als films de TPS, aquests esdevenen més transparents. Tot i això els valors de transmittància són baixos, per la qual cosa els films continuen essent opacs, i la transmittància no augmenta significativament, ja que entre el 80/20 sense aigua i el 80/20 amb un 20% d'aigua respecte la totalitat, només són separats per aproximadament 3 punts. La baixa transmittància torna a ser atribuïble al reordenament de l'estructura i en conseqüència, en l'augment de la cristallinitat d'aquesta.

En resum, l'addició d'aigua dins l'estructura del TPS aporta una menor resistència a tracció, un augment de la flexibilitat i una major deformació. Altrament, també s'observa un augment poc important en la transmittància dels films.

Si s'afegís aigua als films de midó i glicerina produïts per Brabender i premsa de plats calents, s'observaria que l'efecte plastificant de l'aigua aportaria una disminució de la tensió dels films, fet que no volem que es produeixi. A més a més, l'addició d'aigua als films de midó i glicerina de TPS, comportaria que quan el TPS es barreja amb el PLA per tal d'augmentar les propietats mecàniques, s'afavoriria la hidrolització de les cadenes polimèriques de PLA i en conseqüència, s'obtindria un film de PLA i TPS amb unes propietats més baixes de les esperades.

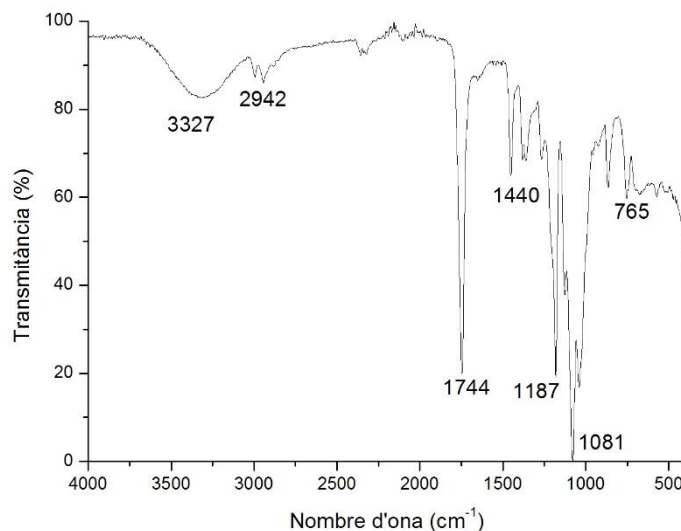
4.3.5 Producció de mescles de PLA i TPS

En el següent punt es mostren els resultats obtinguts del PLA i TPS produïts per Brabender i premsa de plats calents. L'objectiu d'aquests propers punts és determinar la barreja amb millors propietats físicomecàniques. Tot i això, es reportaran les propietats òptiques i barrera més importants de la mescla que s'esculli com la més adequada.

4.3.5.1 Propietats físicomecàniques

FTIR

Al Gràfic 29 s'exposa l'FTIR d'una de les mescles de PLA i TPS produïdes per Brabender i premsa de plats calents



Gràfic 29: FTIR de la mescla de 50% PLA 50% TPS 70/30

Les bandes que ratifiquen que la mescla conté TPS són el 3327 cm^{-1} , que es tracta de l'enllaç hidroxil, el 2942 cm^{-1} que defineix la vibració entre els enllaços C-H i el conjunt de bandes properes a 1000 cm^{-1} , vibracions responsables de l'enllaç èster. Pel que fa el PLA, tot i tenir pics característics absorbits per les bandes de TPS, el punt que el defineix de forma característica és la banda a 1744 cm^{-1} , corresponent a l'enllaç carbonil. També es caracteritza pel conjunt de punts entre 1187 i 1081 cm^{-1} , que es poden atribuir a l'enllaç C-O de l'estructura del PLA. Finalment hi ha altres bandes secundàries que el defineixen com la banda de 1454 cm^{-1} , es tracta de l'un altre tipus de vibració de l'enllaç C-H₂ o a 765 cm^{-1} , que es tracta d'un altre mètode de vibració que es dona a l'enllaç C-H.

Gruix, Gramatge i densitat

Els resultats de gruix, gramatge i densitat les mescles realitzades es presenten a la Taula 28.

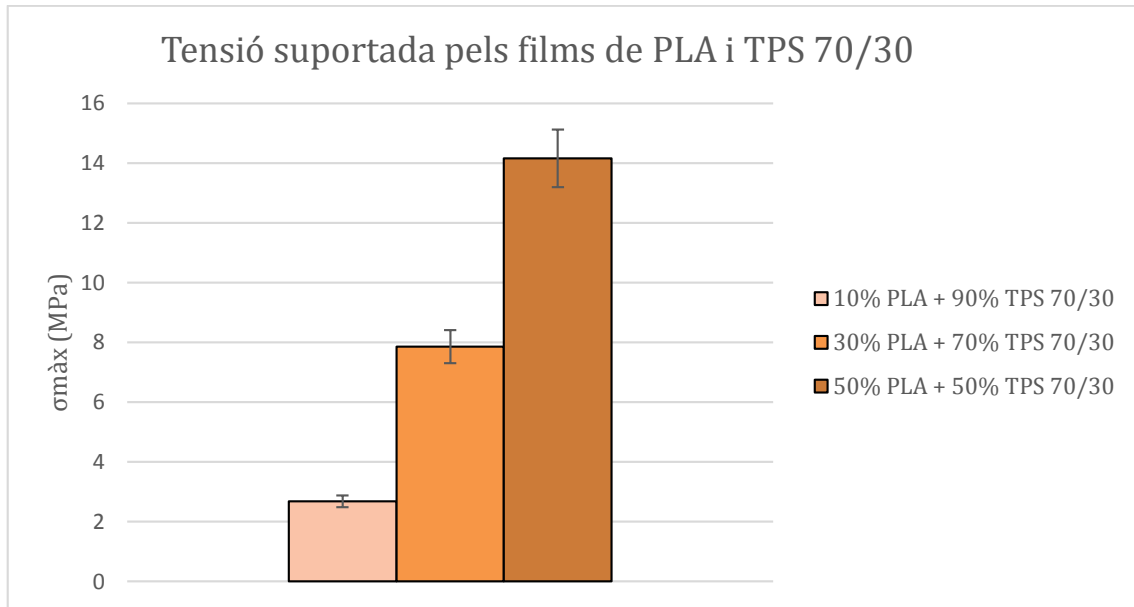
Taula 28: Valors de gruix, gramatge i densitat de les mescles de PLA i TPS

Mostra	Gruix (mm)	Gramatge (g/m²)	Densitat (g/cm³)
90% TPS 70/30+10%PLA	0,301±0,021	423,32±27,16	1,41±0,01
70% TPS 70/30+30%PLA	0,294±0,015	385,96±18,42	1,31±0,01
50% TPS 70/30+50%PLA	0,22±0,052	264,69±61,25	1,20±0,03

Analitzant els resultats obtinguts, el primer punt que cal esmentar és que experimentalment no es compleix el valor de la densitat esperada. En concret, a mesura que augmenta el percentatge de PLA en la barreja, més gran és la diferència entre el valor teòric i real. L'explicació que es dóna per aquest fet és que existeix una mala interfase entre els dos polímers que constitueixen la mescla, ja que el PLA té un marcat caràcter hidrofòbic mentre que el TPS és altament hidrofílic. Si aquest fet s'estudia microestructuralment, la mala interfase comporta una repulsió entre cadenes que es tradueix en augment del volum lliure, que comporta una reducció de massa en un volum definit.

Resistència a tracció

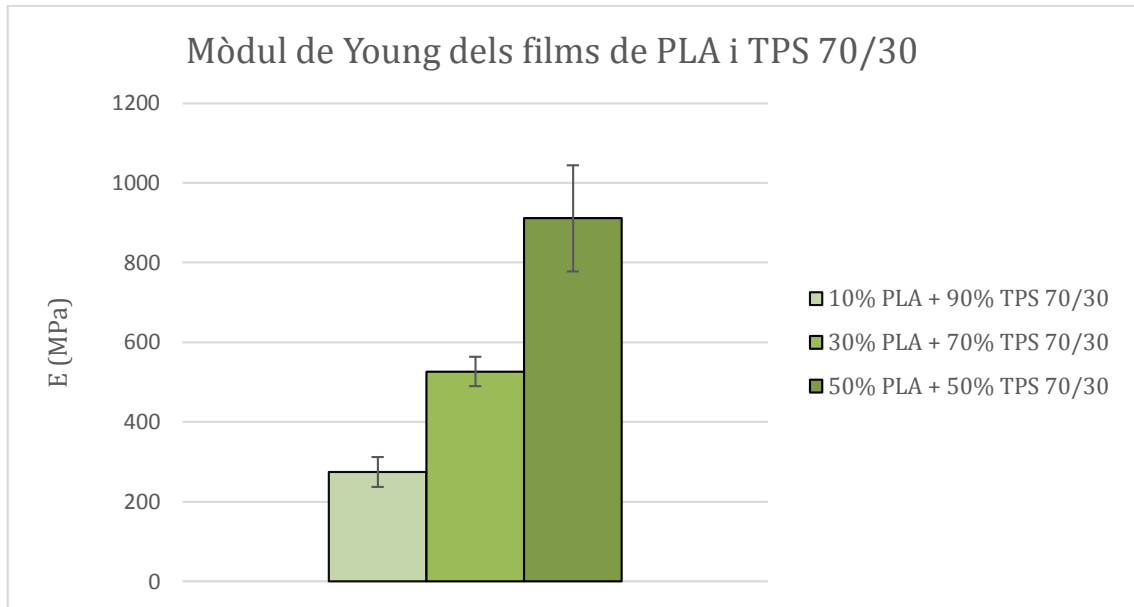
Els valors resultants de l'assaig de resistència a tracció es reporten al Gràfic 30, Gràfic 31 i Gràfic 32.



Gràfic 30: Tensió suportada pels diferents films PLA i TPS

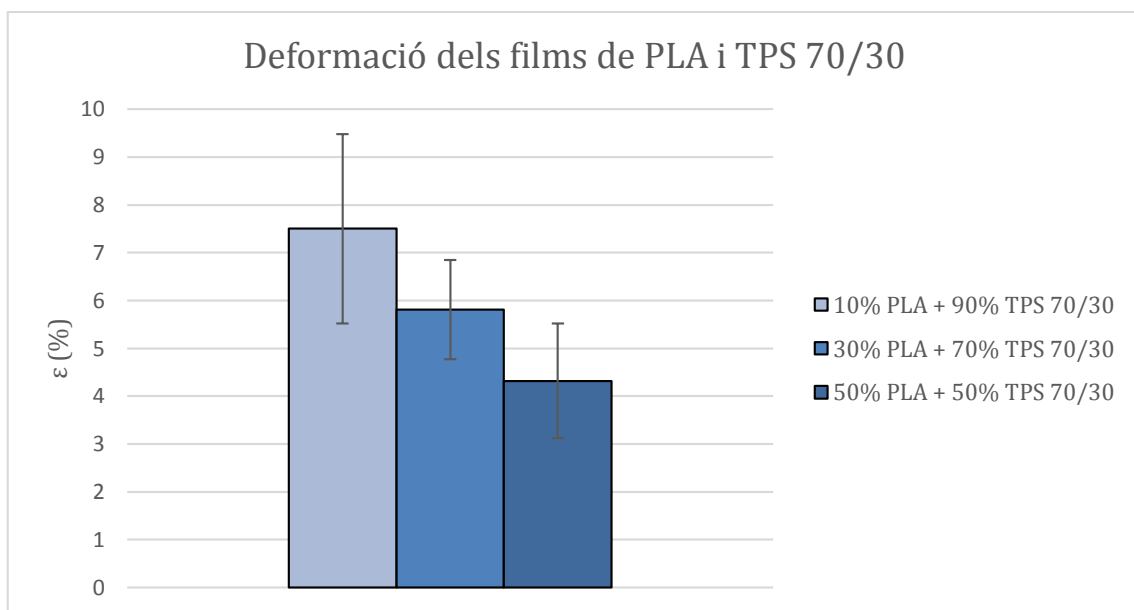
El primer fet a comentar un cop presentats els valors de tensió, és que existeix una mala interfase. Aquest fet és simple de veure ja que el TPS té 8,45 MPa de tensió i el PLA 50,25 MPa i segons la regla de les mescles (ROM) si la interfase fos perfecte, les barreges haurien de presentar respectivament 13,27 MPa, 22,4 MPa i 30,9 MPa de tensió a ruptura.

El valor de tensió és més baix que l'esperat perquè els polímers emprats no s'associen bé causa de que el PLA té gran caràcter hidrofòbic mentre que contràriament, el TPS té una alta capacitat per absorbir aigua. Aquest fet comporta que dins el material polimèric es generin microfases independents de PLA i TPS que debiliten el material. La millor interfase es produeix amb la mescla de 50% PLA i 50% TPS 70/30. Per aquest motiu i perquè presenta els millors atributs de resistència a tracció de totes les mescles produïdes, s'ha escollit com a base per continuar amb l'experiència.



Gràfic 31: Valors obtinguts de deformació dels diferents films de PLA i TPS 70/30

Tal i com es pot veure, existeix una tendència en la qual s'observa com a mesura que augmenta el percentatge de PLA dins la mescla, també ho fa el mòdul de Young. Això significa que l'addició de PLA comporta una rigidització del material. Tot i aquest fet, la mala interfase comporta que la rigidesa dels films no sigui l'esperada ja que el TPS 70/30 sol presenta un major Mòdul de Young que la mescla amb un 10% de PLA, tot tenint en consideració que el PLA sol presenta 2990 MPa de Mòdul de Young.



Gràfic 32: Valors obtinguts de Mòdul de Young dels diferents films de PLA i TPS 70/30

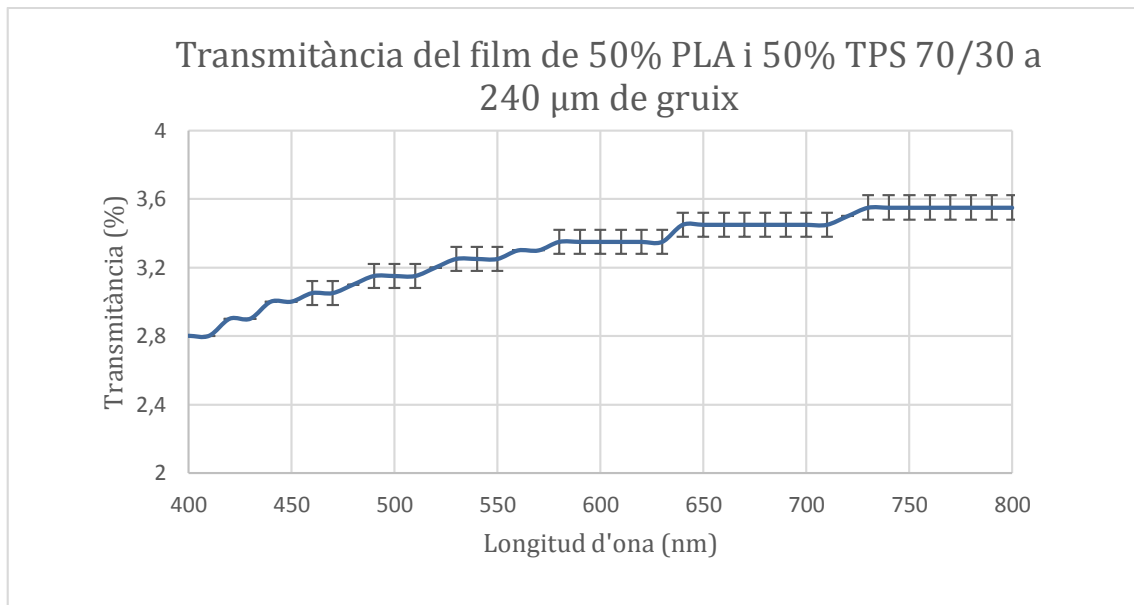
Amb els valors de deformació, s'observa que a mesura que augmenta el contingut de PLA a la mescla, la deformació d'aquesta es redueix. La mala interfase, comporta que la deformació de les diferents composicions estudiades sigui diferent a l'esperada.

Si comparem els valors obtinguts amb els productes comercials, s'observa la composició escollida només presenta una millor resistència a tracció que BC. A més a més, presenta una major rigidesa i una menor deformació en relació als productes caracteritzats.

4.3.5.2 Propietats òptiques

Transmitància

Els valors de transmitància del film de 50% PLA i 50% TPS 70/30 processat per Brabender i premsa de plats calents es presenten al Gràfic 33.



Gràfic 33: Transmissió del film de 50% PLA i 50% TPS 70/30 a 240 micres de gruix

Com s'observa, el film de TPS i PLA és opac ja que posseeix una baixa transmissió. Cal recordar que els films de TPS i PLA són transparents. La raó per la qual pot ser explicat que els films siguin opacs és a causa de que es generen microfases de TPS i PLA independents entre sí. Com que aquests polímers presenten índex de refracció diferents, quan es difon la llum a través seu, degut a que constantment es produeix un canvi en l'angle de refracció, la llum queda atrapada i en conseqüència, es produeix una reducció de la intensitat de la llum que es difon a través del film.

4.3.5.3 Propietats barrera

S'han estudiat les propietats barrera de la mescla que s'ha considerat l'escollida per continuar l'estudi.

Permeabilitat al vapor d'aigua

A la Taula 29 es mostra el resultat de la permeabilitat al vapor d'aigua del film de 50% PLA i 50% TPS 70/30.

Taula 29: Valors de WVTR i WVP del film de 50% PLA 50%TPS 70/30

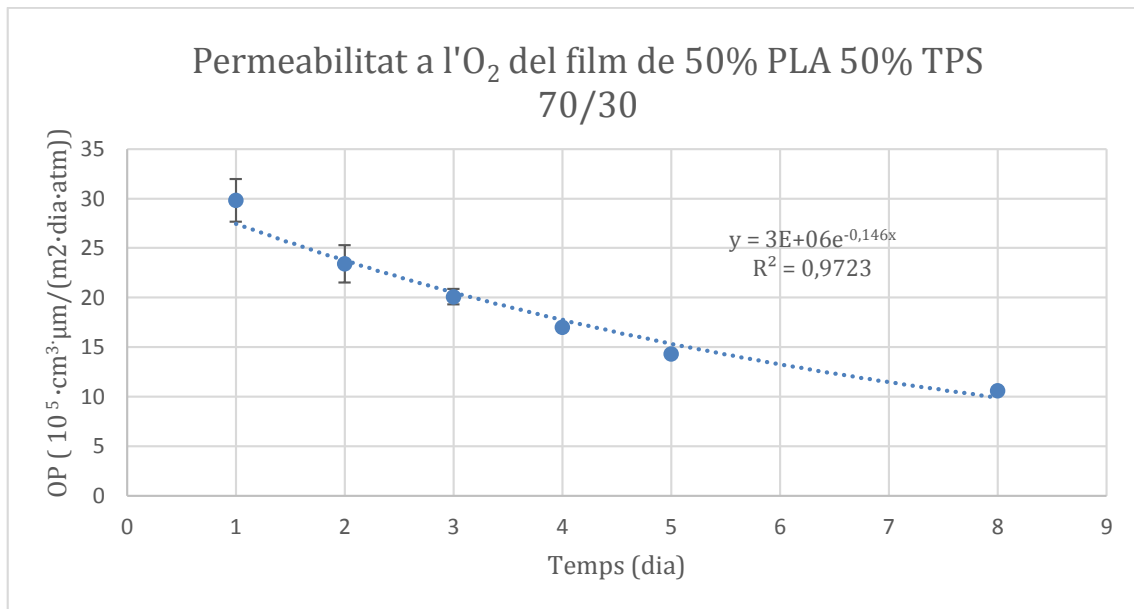
Mostra	Gruix (mm)	WVTR g/(m²·dia)	WVP g/(m·Pa·dia)
50% PLA 50% TPS 70/30	0,164±0,006	470,41±50,26	2,74·10 ⁻⁰⁵ ±2,59·10 ⁻⁰⁶

Si s'estudia el valor de permeabilitat al vapor d'aigua, s'observa que el film obtingut presenta una major permeabilitat que el PLA però per contrapartida, té una menor permeabilitat que el TPS. En conseqüència, el valor obtingut sembla ser lògic.

Si comparem la permeabilitat del film amb la dels productes comercials, ja siguin o no de base biodegradable, s'observa que el nostre material presenta una major permeabilitat.

Permeabilitat a l'oxigen

Al Gràfic 34 es mostren els valors de permeabilitat a l'oxigen del film de 50% PLA i 50% TPS 70/30 processat per Brabender i produït per premsa de plats calents.



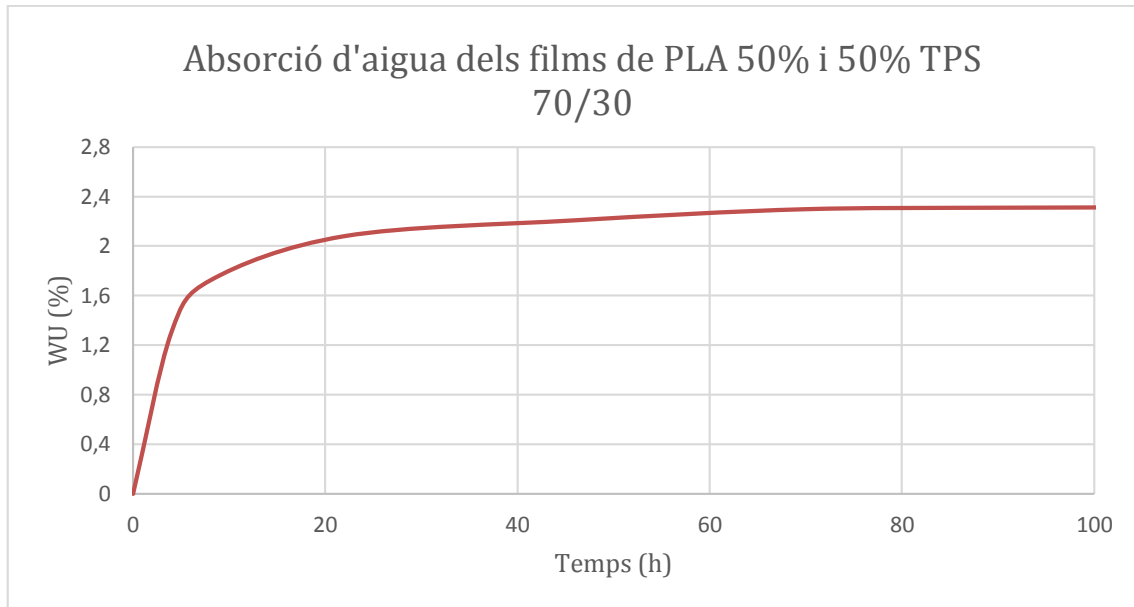
Gràfic 34: Permeabilitat a l'O₂ dels films de 50%PLA i 50% TPS 70/30

El primer fet destacable quan s'analitza el Gràfic 34 és que s'incrementa la permeabilitat a l'oxigen respecte els films de PLA pur. Això pot ser degut a que l'addició de TPS a l'estructura del midó a comportat un augment del volum lliure a causa de la mala interfase, que té com a efecte que les molècules d'oxigen es difonguin amb major facilitat.

Per altra banda, si es compara el valor obtingut amb els films amb què estan constituïts els productes comercials, s'observa que el film produït presenta una major permeabilitat a l'oxigen.

Absorció d'aigua

Al Gràfic 35 s'hi aporta l'evolució de l'absorció d'aigua dels films del 50% PLA i 50% TPS 70/30.



Gràfic 35: Absorció d'aigua dels films de 50%PLA 50%TPS 70/30

Observant els resultats obtinguts, s'observa que l'increment de pes acumulat es troba situat a un 2,3%, valor que es situa entremig dels films de PLA i TPS sols. Aquest fet indica una certa coherència dels resultats. Tot i aquest fet, la quantitat absorbida d'aigua afecta negativament al TPS i PLA ja que en rebaixa les propietats a causa de que existeix un procés d'hidrolització dels polímers quan es troben en contacte amb aigua.

Altrament, si es compara el valor obtingut amb el dels productes del mercat, es divisa com el film produït té una major capacitat d'absorbir aigua.

4.3.6 Addició d'agents compatibilitzats a la barreja de PLA i TPS

Un cop determinada quina és la millor barreja de TPS i PLA per la producció de films, atès que no existeix una bona compatibilitat entre el TPS i PLA, s'ha intentat millorar aquesta deficiència.

La interfase juga un paper important en les propietats mecàniques dels compostos polimèrics. Amb la finalitat de millorar la compatibilitat entre els dos polímers, s'han utilitzat agents d'acoblament, compostos químics amb grups funcionals hàbils per reaccionar i generar noves estructures polimèriques.

En aquests treball s'ha utilitzat anhídrid maleic (AM) com a element compatibilitzant. Es tracta d'una espècie altament reactiva amb el PLA si s'utilitza un iniciador de la reacció i a més a més, la presència d'aquest comporta els grups anhídres de l'AM puguin reaccionar amb els grups hidroxils del midó per formar

enllaços èsters com es pot observar a la Figura 28 (Zhang & Sun, 2004; Huneault & Li, 2006). Addicionalment, es poden crear ponts d'hidrogen entre els grups carbonil del PLA i els grups hidroxil del midó. Com a iniciador s'ha utilitzat peròxid de benzoil (PB).

4.3.6.1 Propietats físicomecàniques

Gruix, gramatge i densitat

A la Taula 30 es reporten els valors de gruix, gramatge i densitat de les mescles amb agent d'acoblament i iniciador.

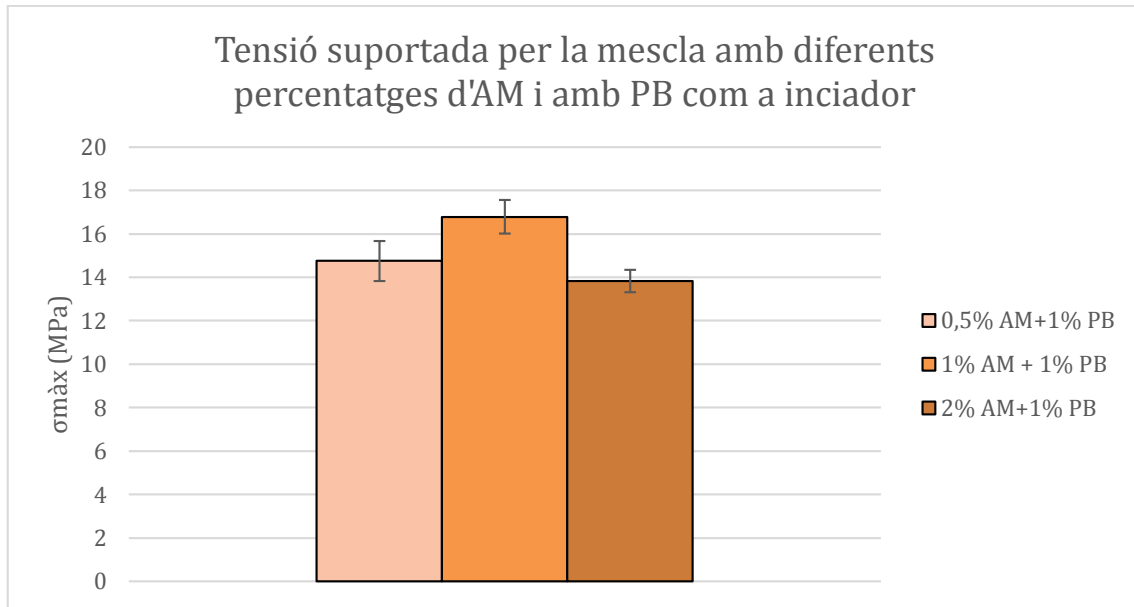
Taula 30: Valors de gruix, gramatge i densitat de la mescla amb AM i PB

Mostra	Gruix (mm)	Gramatge (g/m²)	Densitat (g/cm³)
0,5% AM+1% PB	0,29±0,028	352,09±33,17	1,21±0,01
1% AM+1% PB	0,313±0,03	383,42±35,18	1,22±0,01
2% AM+1% PB	0,314±0,013	383,36±14,19	1,22±0,01

Un cop presentats els resultats destaca que no existeix una variació significativa de la densitat amb films que no contenen AM i PB ja que les desviacions recauen dins dels límits d'uns i altres films. A més a més continua existint mala interfase entre els polímers degut a que la densitat no és l'esperada.

Resistència a tracció

A continuació, mitjançant el Gràfic 36, Gràfic 37, i Gràfic 38 es presenten els resultats obtinguts de l'assaig de resistència a tracció del film de PLA 50% TPS 50% 70/30 amb varis percentatges d'AM i amb PB com a iniciador que s'han processat per Brabender i premsa de plats calents.

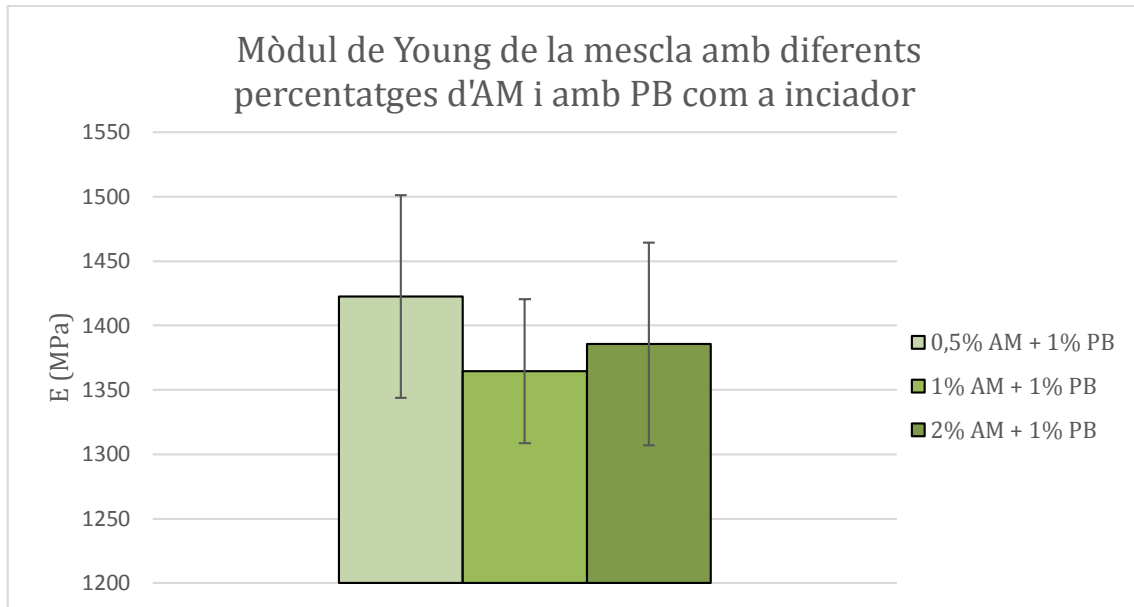


Gràfic 36: Valors obtinguts de tensió dels films amb diferents percentatges d'AM i amb PB com a iniciador

Si s'analitzen els resultats obtinguts, l'addició de AM en presència de PB, aporta millores a la resistència a tracció dels films del 50% PLA i 50% TPS 70/30 si no es supera l'1% d'AM. Si es sobrepassar aquest valor, l'AM addicional que no ha reaccionat degut a que tracta d'una molècula molt petita en comparació a les cadenes de polímer, actua com una càrrega, tot produint una disminució de la tensió d'aquest.

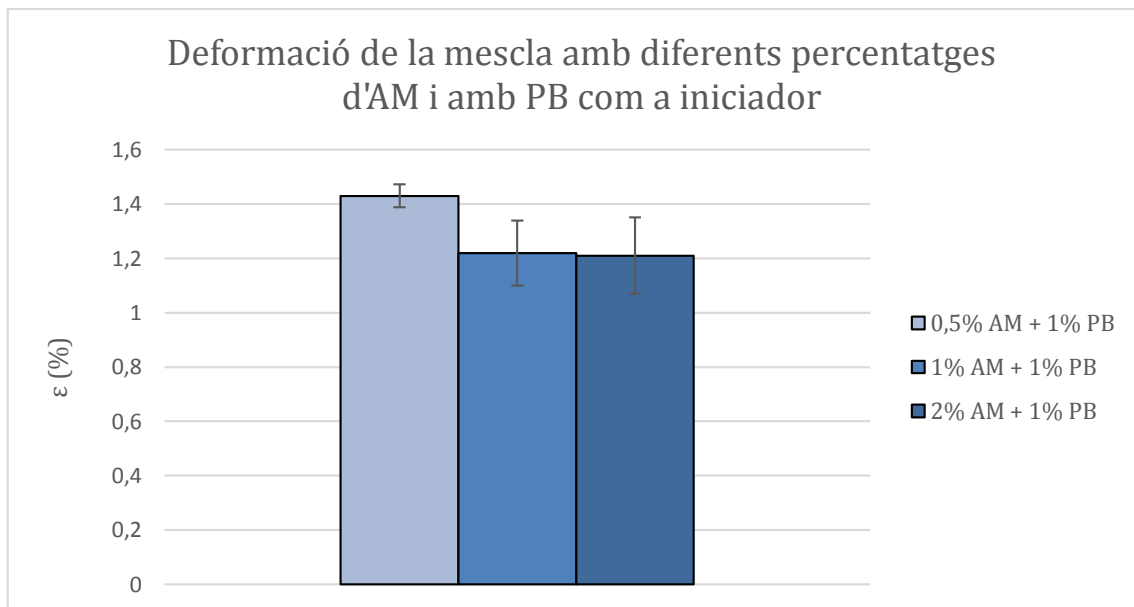
Com es veu, la composició amb AM i PB que suporta una major tensió, és quan s'afegeix un 1% d'AM i un 1% de PB. Si comparem aquest resultat amb valor que s'hauria d'obtenir teòricament, s'observa que la diferència ha disminuït notablement. Això indica que l'addició d'AM i PB ha comportat una millora de la compatibilitat entre els polímers.

La composició que s'ha escollit per continuar l'experiència ha estat la que presenta més bons atributs que en aquest cas, es tracta de la que està formada per un 50% PLA i 50% TPS 70/30 i un 1% d'AM i un 1% de PB.



Gràfic 37: Valors obtinguts de Mòdul de Young dels films amb diferents percentatges d'AM i amb PB com a iniciador

L'addició d'AM i PB rigiditza els films de 50% PLA i 50%TPS 70/30 ja que hi ha un increment important del mòdul de Young. L'addició excessiva d'AM debilita el film i comporta una disminució del mòdul de Young.



Gràfic 38: Valors obtinguts de deformació dels films amb diferents percentatges d'AM i amb PB com a iniciador

L'addició d'AM i PB dins les mescles té com a conseqüència la disminució de la deformació de forma marcada dels films de 50% PLA i 50%TPS 70/30. Aquest detall

es pot explicar en base a que es genera una nova estructura, més rígida però alhora menys dúctil.

Si es valoren els resultats en comparació als productes de base comercial, s'observa que la tensió és superior a la bossa de congelador i és equiparable al de les bosses d'origen biodegradable. Ara bé, no s'assoleixen les propietats mecàniques de la bossa del Mercadona.

Determinació del pes que suporta la bossa de Mercadona.

Comparant els resultats de la barreja de TPS i PLA amb additius amb BC, s'observa que aquesta presenta una tensió a ruptura de 52,13 MPa, resultat molt major del que pot assolir el film produït. Si es tradueix aquest valor amb el pes que pot suportar una persona quan la transporta, cal dir que es tracta d'una bossa sobredimensionada. Amb la finalitat de fer-se una idea del valor en pes que pot suportar aquesta, s'ha realitzat una experiència que ha consistit de diverses proves. Primerament, un cop conegut el volum de la bossa, es va omplir aquesta d'aigua. A la Figura 67, es mostra la imatge de la prova.



Figura 67: Bossa del Mercadona amb aigua al seu interior

Com es pot veure, la bossa completament omplerta amb aigua és capaç de suportar el pes de l'aigua sense rebentar. Aquest resultat indica que si es considera la densitat de 1 g/cm^3 , aquesta sosté un pes d'aproximadament 300 N.

Amb la finalitat de conèixer quin és el màxim pes que pot sostenir la bossa, es va omplir amb peces de major densitat que l'aigua, tals com pesos i es van utilitzar ampolles d'aigua a fi de tenir una millor precisió als instants finals de l'experiència.



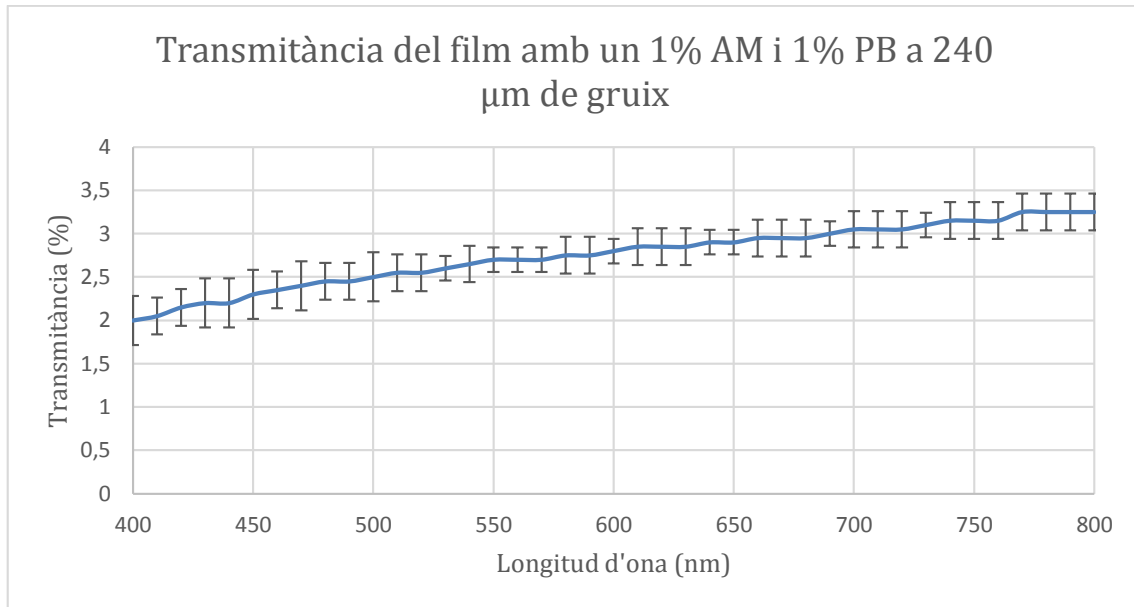
Figura 68: (1): Bossa carregada amb al moment de màxima carrega (2): Bossa quan ha reventat a causa de no suportar el pes acumulat

Un cop realitzada la prova, el pes que va suportar la bossa abans de rebentar va ser de més de 415 N, pes que si es tradueix en massa, són uns 41,5 kg. Aquesta experiència corrobora que pocs éssers humans tenen la suficient força per aguantar i transportar aquest pes durant un temps determinat i per tant, es conclou que la bossa de Mercadona està dotada d'unes propietats mecàniques exagerades.

4.3.6.2 Propietats òptiques

Transmitància

L'escombrat de transmitàncies del film de 50% PLA i 50% TPS 70/30 i un 1% d'AM i un 1% de PB es mostra al Gràfic 39.



Gràfic 39: Transmissió del film de 50% de PLA 50%TPS un 1% d'AM un 1% de PB a 240 micres de gruix

Tot i que s'observa una petita disminució de la transmissió envers al film que no conté AM i PB, es pot considerar que la transparència del film no varia significativament, i per tant, que el film produït roman opac.

4.3.6.3 Propietats barrera

Permeabilitat al vapor d'aigua

La Taula 31 resumeix els valors de permeabilitat al vapor d'aigua de la mescla de 50% PLA + 50% TPS 70/30 + 1% AM + 1% PB produïda per Brabender i premsa de plats calents.

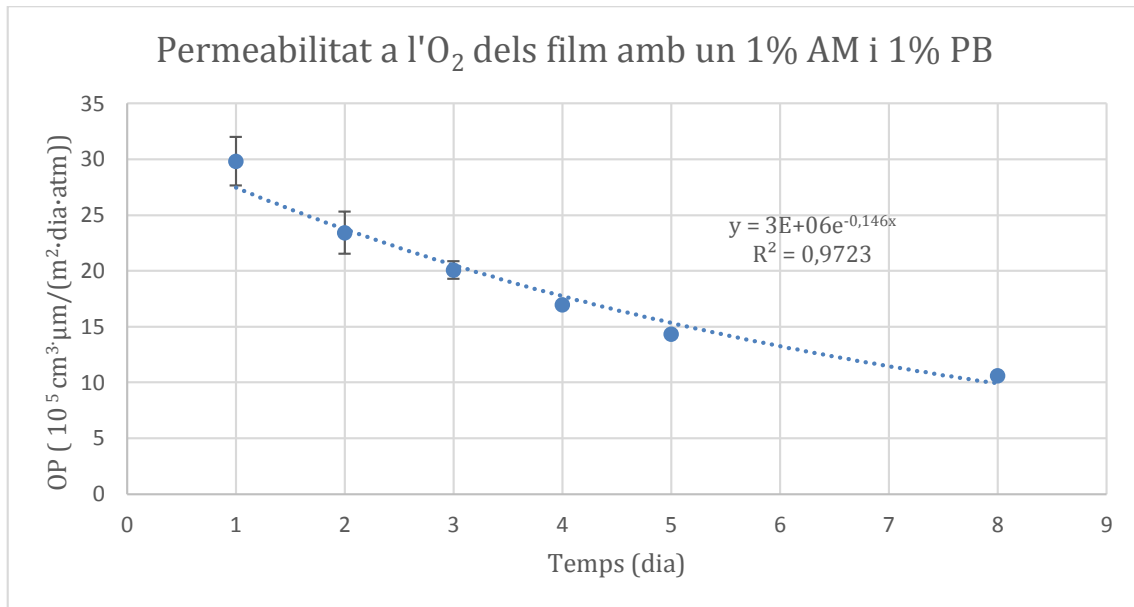
Taula 31: Valor de WVTR i WVP de 50% de PLA 50%TPS 70/30 1% d'AM 1% de PB

Mostra	Gruix (mm)	WVTR g/(m ² ·dia)	WVP g/(m·Pa·dia)
1% AM + 1% PB	0,286±0,012	273,63±1,83	2,78·10 ⁻⁰⁵ ±1,24·10 ⁻⁰⁶

El valor de permeabilitat del vapor d'aigua quan s'ha addicionat AM i PB no reporta diferències significatives amb el que no en conté AM i PB.

Permeabilitat a l'oxigen

Al Gràfic 40 s'hi exposa la permeabilitat a l'oxigen dels films de 50% PLA 50% TPS 70/30 1% AM 1% PB produïts per Brabender i premsa de plats calents.

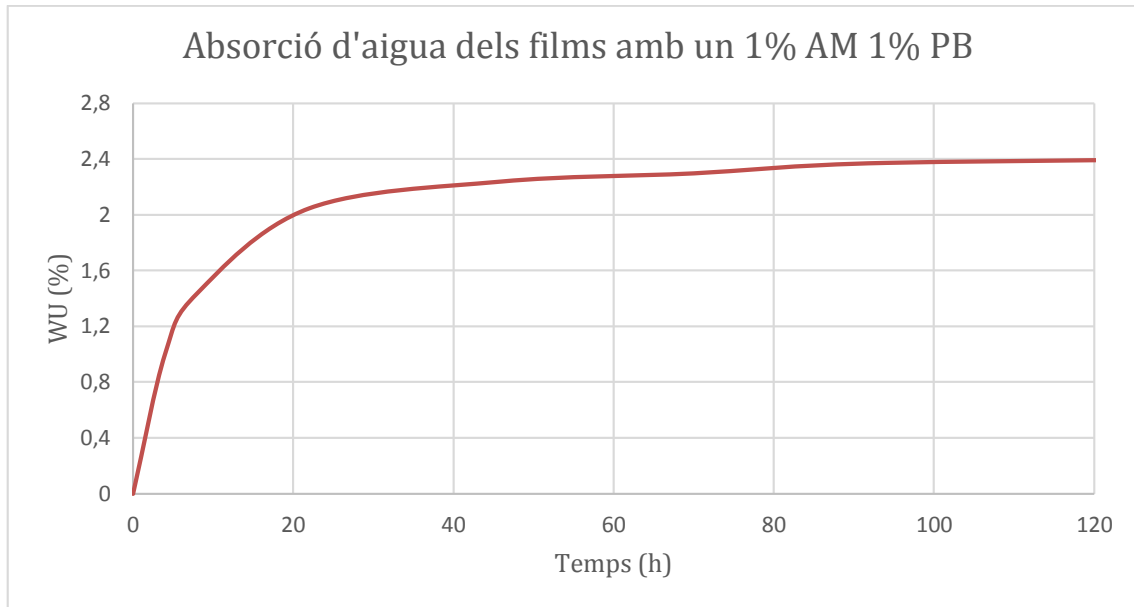


Gràfic 40: Permeabilitat a l'O₂ dels films de 50%PLA 50% TPS 70/30 1%AM 1%PB

Tal com succeeix amb la permeabilitat al vapor d'aigua, els films amb AM i PB no reporten canvis significatius pel que fa la permeabilitat a l'oxigen.

Absorció d'aigua

Al Gràfic 41, s'exposa l'evolució de l'absorció d'aigua del film de PLA 50% i 50% TPS 70/30 1% AM 1% PB processats per Brabender i produïts per premsa de plats calents.



Gràfic 41: Absorció d'aigua dels films de PLA 50% 50% TPS 70/30 1% AM 1% PB

En consonància amb les altres propietats barrera, l'addició d'AM i PB no afecta de manera important l'absorció d'aigua del film.

4.4 Millora de la deformació dels films

4.4.1 Addició de PCL

Degut a que els films de TPS i PLA amb AM i PB no presenten una bona deformació, en aquesta secció s'ha buscat millorar aquesta propietat.

A priori, la PCL es tracta d'un bon candidat per tal d'augmentar la deformació ja que presenta un baix mòdul de Young (400 MPa aprox.) i una elevada elongació a ruptura (400% aprox.). A més a més, es tracta d'un polièster biobasat que té una excel·lent compatibilitat amb el PLA (López-Rodríguez *et al.*, 2006; Simões, Viana & Cunha, 2009).

4.4.1.1 Propietats físicomecàniques

Gruix, gramatge i densitat

A la Taula 32 es resumeixen els valors del gruix, el gramatge i la densitat de les diferents mescla de 50% PLA 50% TPS i 1% AM 1%PB on s'hi ha incorporat diferents percentatges de PCL.

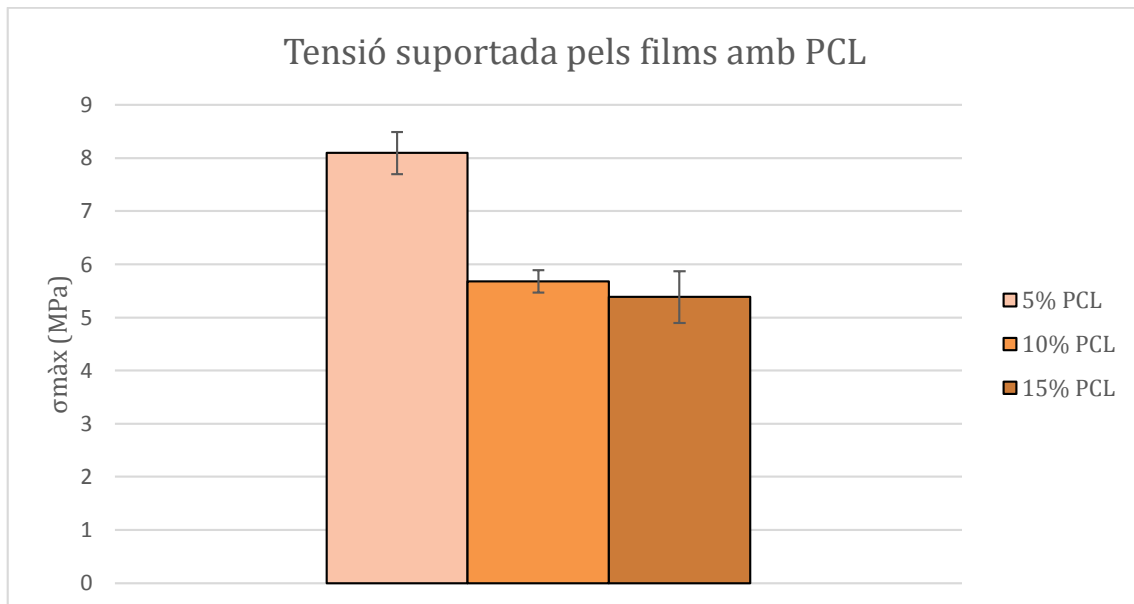
Taula 32: Valors de gruix, gramatge i densitat de films condicionats amb PCL

Mostra	Gruix (mm)	Gramatge (g/m ²)	Densitat (g/cm ³)
5% PCL	0,254±0,0318	314,48±32,27	1,23±0,01
10% PCL	0,237±0,013	290,83±15,72	1,23±0,01
15% PCL	0,236±0,024	289,33±30,42	1,22±0,01

Tal i com s'observa, la densitat roman molt semblant respecte els altres casos exposats anteriorment. Això indica que no hi ha una millora de la interfase addicionant PCL. Tot i aquest apunt, es divisa una petita variació de la densitat a mesura que augmenta el percentatge de PCL. Això pot ser explicat ja que aquesta té una densitat de 1,15 g/cm³ i actua rebaixant la densitat global de la mescla.

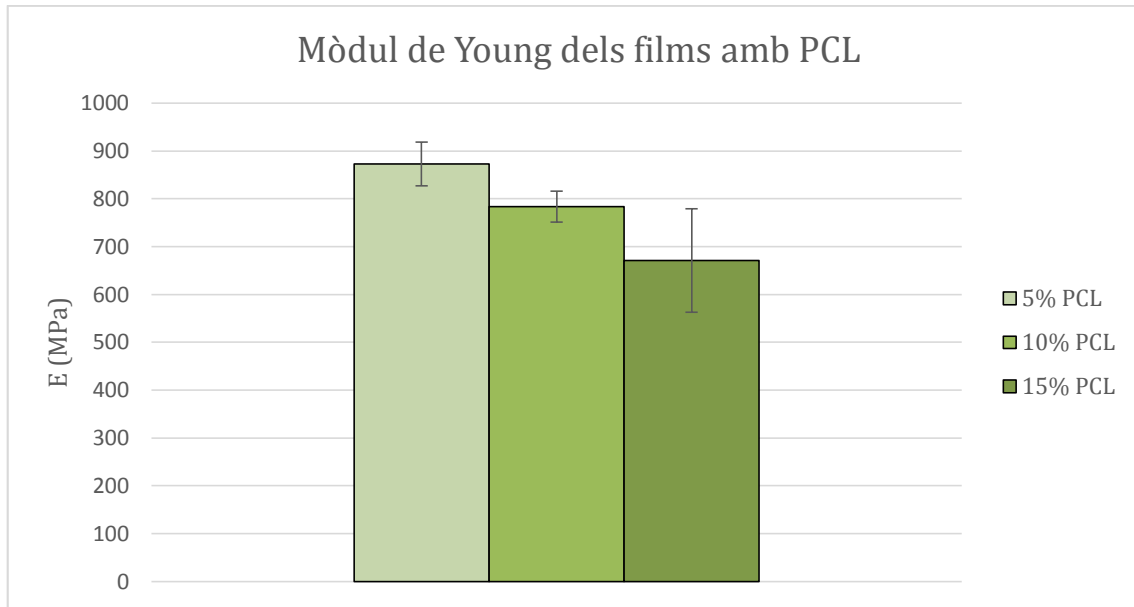
Resistència a tracció

Al Gràfic 42, Gràfic 43 i Gràfic 44 es reporten els resultats referents a l'addició de PCL a la mescla de 50% PLA 50%TPS 1% AM i 1% PB.



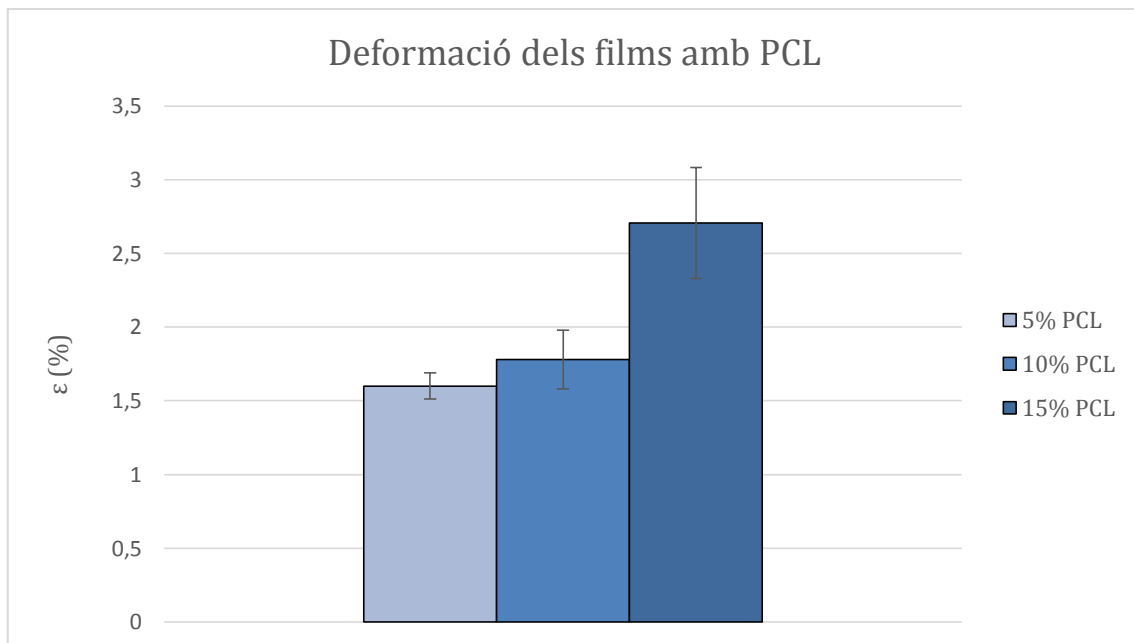
Gràfic 42: Valors obtinguts de tensió dels films amb diferents percentatge de PCL

Si analitzem els resultats i els comparem amb els obtinguts anteriorment, s'observa que l'addició de PCL afecta negativament a la tensió ja que aquesta va disminuint a mesura que va augmenta el contingut de PCL dins la mescla (Broz, 2003).



Gràfic 43: Valors obtinguts de Mòdul de Young dels films amb diferents percentatge de PCL

El baix mòdul de Young de la PCL, comporta una desrigidització del material a mesura que s'augmenta el percentatge d'aquesta dins de la mescla (Simões, Viana & Cunha, 2009).



Gràfic 44: Valors obtinguts de deformació dels films amb diferents percentatge de PCL

Observant els resultats obtinguts, es detecta que a mesura que augmenta la quantitat de PCL, s'incrementa la deformació a tensió màxima a causa de que la PCL és un polímer que es caracteritza per posseir una elevada deformació a tensió màxima.

Tot i que els films experimenten un lleuger augment de la deformació a tensió màxima, per contrapartida, existeix un notable detriment de la tensió. Això és degut a que la PCL posseeix una baixa tensió màxima que afecta de manera negativa la tensió màxima que pot suportar el film. Aquest fet combinat amb que no existeix una bona interfase entre la PCL i TPS, comporta que les propietats físicomecàniques no siguin les desitjades i que l'addició de PCL no sigui una solució per tal de resoldre aquest defecte. En conseqüència, no s'addicionarà PCL als films.

A causa de que les propietats a resistència a tracció dels films amb PCL no són les esperades i per tant no s'investigarà més en aquest front, no s'han realitzat els assajos referents a les propietats òptiques i a les propietats barrera.

Per tal d'incrementar la deformació, s'han seguit altres vies com l'addició de Joncryl (resina acrílica), ja que en treballs previs (Al-Itry, Lamnawar & Maazouz, 2012) s'havia observat que millorava la deformació del PLA, tot rebaixant sensiblement les propietats d'aquest. En el nostre cas però, no s'han reportat millores significatives de la deformació. En conseqüència, els resultats ja no s'han exposat en aquest treball.

4.5 Millora de les propietats barrera

Un cop estudiades i optimitzades les propietats físicomecàniques de la mescla entre PLA i TPS, el següent pas és incrementar les propietats barrera per tal de produir un producte més competitiu i amb més camps d'aplicació. Els mètodes emprats per tal d'aconseguir-ho, han estat en base a l'addició de nanofibres de cel·lulosa i nanosilicats (Svagan *et al.*, 2012; Rhim, Hong & Ha, 2009; Hubbe *et al.*, 2017).

En aquests punt, també s'han estudiat les propietats físicomecàniques més fonamentals per tal de determinar des d'una alta perspectiva, quin efecte comporta l'addició de nanofibres de cel·lulosa i nanosilicats.

4.5.1 Millora de les propietats barrera amb nanofibres de cel·lulosa en un medi de glicerina

El primer mètode que s'ha emprat per intentar millorar les propietats barrera dels films de 50% PLA 50% TPS 1% AM i 1% PB és addicionant nanofibres de cel·lulosa que es troben amb glicerina. La justificació perquè s'utilitza com a medi la glicerina i no d'aigua per les nanofibres de cel·lulosa és per tal de reduir la capacitat

que té l'aigua per hidrolitzar el PLA contingut als films i així, minimitzar la pèrdua de propietats fisicomecàniques (Li & Mccarthy, 1999).

4.5.1.1 Propietats fisicomecàniques

Gruix, gramatge i densitat

A la Taula 33 es mostren els resultats obtinguts al addicionar CNF en un medi de glicerina als films.

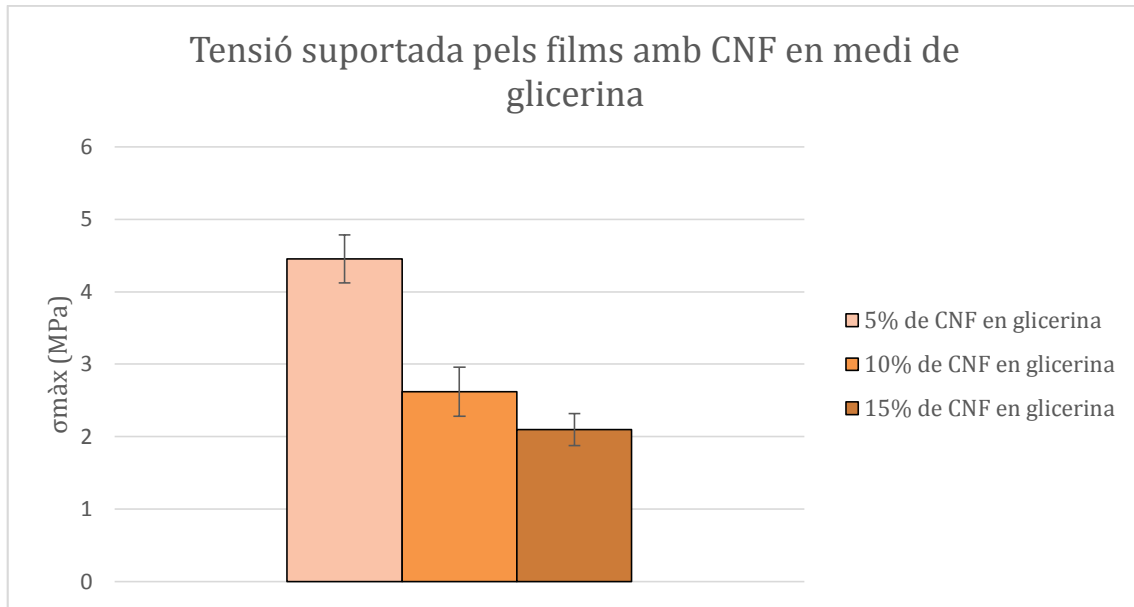
Taula 33: Gruix, gramatge i densitat dels films que incorporen CNF amb un medi de glicerina

Mostra	Gruix (mm)	Gramatge (g/m²)	Densitat (g/cm³)
5% CNF Glicerina	0,313±0,032	382,33±40,01	1,23±0,01
10% CNF Glicerina	0,297±0,036	364,00±47,19	1,23±0,04
15% CNF Glicerina	0,314±0,02	388,33±24,61	1,23±0,03

Observant els resultats, no es reporten diferències significatives en la densitat. En primera instància, la baixa compatibilitat es manté a causa no hi ha un increment de la densitat. A més a més, la densitat no varia ja que per una banda, la densitat de la glicerina que és de 1,24 g/cm³, valor molt semblant a la de la barreja i per altra banda, la quantitat de CNF, tot i que tinguin una densitat propera a l'1,5 g/cm³ en pes sec, com que la consistència és propera a l'1% i la quantitat de glicerina amb CNF que s'addiciona es baixa, comporta que la densitat de les CNF no esdevingui important en el conjunt.

Propietats fisicomecàniques

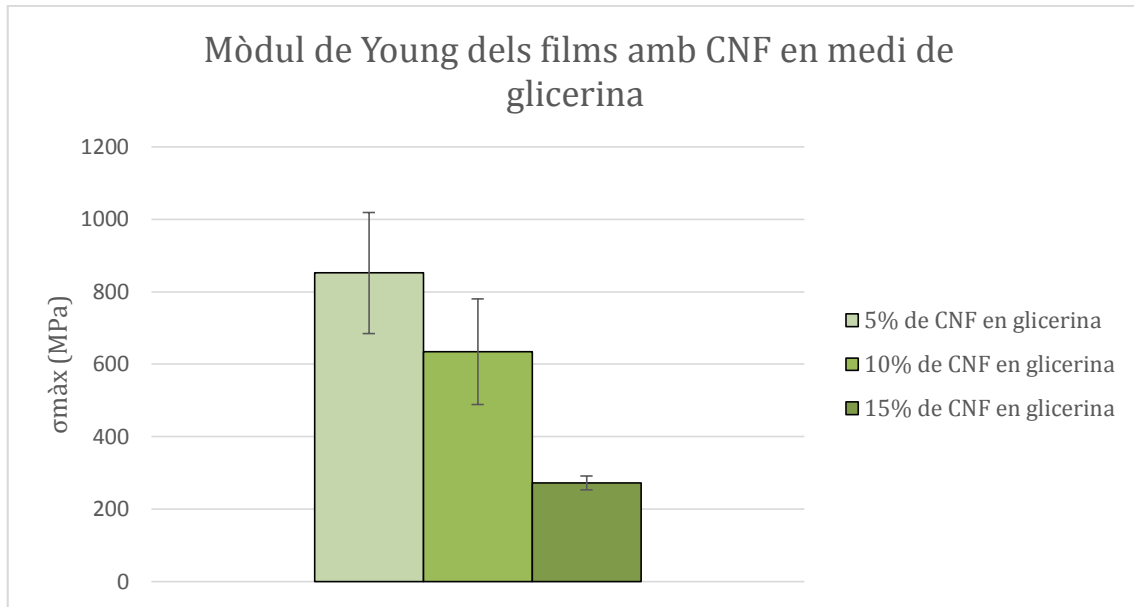
Al Gràfic 45, Gràfic 46 i Gràfic 47, s'exposen els valors obtinguts de l'assaig on s'afegeixen CNF en un medi de glicerina.



Gràfic 45: Valors obtinguts de tensió dels films amb diferents percentatge de CNF en glicerina

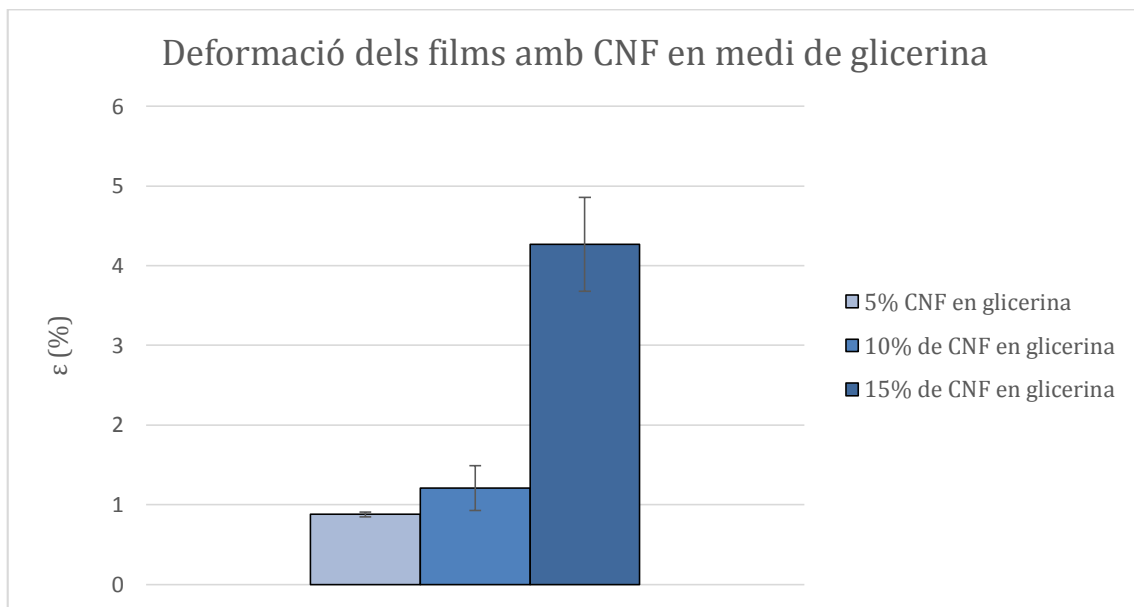
L'addició de CNF redueix la tensió que poden suportar els films a mesura que n'augmenta la quantitat a la mescla. Això pot ser causat per la plastificació addicional que genera la quantitat de glicerina que s'ha introduït amb les CNF, provocant que es redueixin les interaccions intermoleculares entre les cadenes de midó i que en conseqüència, decaigui la tensió. Aquest fet sumat amb que existeix una mala interfase entre el TPS i el PLA comporta que les propietats no siguin les desitjades i per tant, que es descarti com a material per substituir els productes convencionals

Un possible solució per tal d'impartir millors propietats mecàniques seria preparar la glicerina amb CNF amb el midó i a partir d'aquí, generar TPS.



Gràfic 46: Valors obtinguts de Mòdul de Young dels films amb diferents percentatge de CNF en glicerina

Tal i com succeeix quan s'augmenta el contingut de glicerina a la mescla, el material esdevé més ductil però alhora menys rígid. Aquest fet es pot corroborar amb la disminució del mòdul de Young a mesura que s'incrementa la quantitat de glicerina a la mostra.



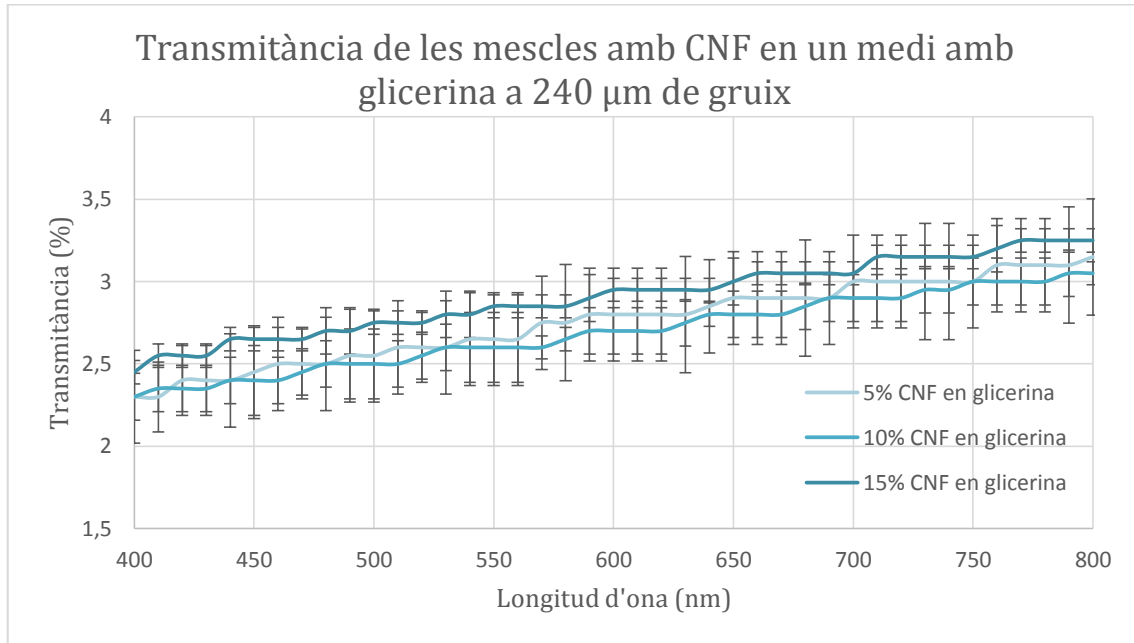
Gràfic 47: Valors obtinguts de deformació pels films amb diferents percentatges de CNF en glicerina

Un fet similar es reproduïx en la deformació. S'observa una desrigidització del material a causa de l'augment de glicerina a la mescla, que comporta que el film

esdevingui més flexible i en conseqüència, més apte per sofrir deformacions però alhora, més dèbil quan està sotmès a esforços.

4.5.1.2 Propietats òptiques

Les propietats òptiques de les mostres on s'hi ha addicionat CNF amb glicerina es troben al Gràfic 48.



Gràfic 48: Transmittància de les diferents mesclures que s'han preparat amb CNF en un medi amb glicerina

No s'observen canvis significatius en la transmittància respecte els films que no contenen CNF en un medi de glicerina. En conseqüència, es pot concloure que l'addició de CNF en un medi de glicerina no afecta la transparència dels films.

4.5.1.3 Propietats barrera

Permeabilitat al vapor d'aigua

Els resultats de la permeabilitat al vapor d'aigua dels diferents films que contenen CNF en un medi de glicerina, es recullen a la Taula 34.

Taula 34: Valors de WVTR i WVP dels films on s'hi ha addicionat CNF en un medi de glicerina

Mostra	Gruix (mm)	WVTR g/(m ² ·dia)	WVP g/(m·Pa·dia)
5% CNF en glicerina	0,212±0,019	1082,29±68,81	7,65·10 ⁻⁰⁵ ±1,62·10 ⁻⁰⁶
10% CNF en glicerina	0,233±0,017	1331,46±68,14	1,1·10 ⁻⁰⁴ ±8,89·10 ⁻⁰⁶
15% CNF en glicerina	0,218±0,011	1544,45±47,78	1,23·10 ⁻⁰⁴ ±3,4·10 ⁻⁰⁶

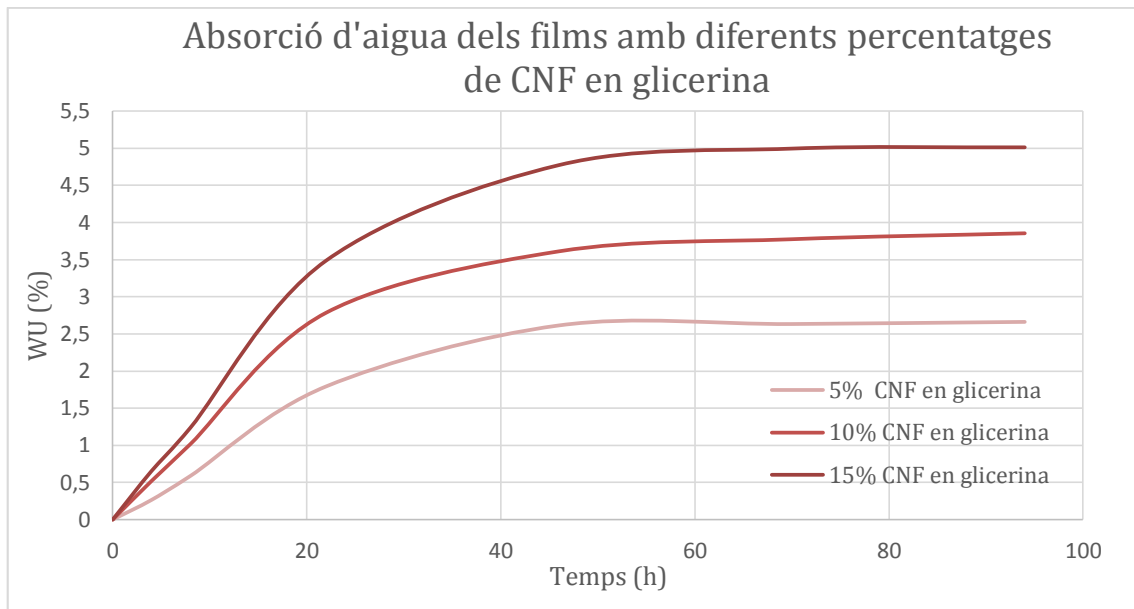
Tal i com s'observa, la permeabilitat al vapor d'aigua augmenta a mesura que la quantitat CNF amb glicerina també ho fa amb la mescla. L'increment de la permeabilitat pot ser ocasionat degut a l'augment de quantitat de glicerina a la mostra. Una major quantitat de glicerina comporta una millor plastificació que té com a conseqüència, l'increment de volum lliure entre cadenes, que fa que sigui més fàcil la transferència i difusió de molècules com la de l'aigua. Altrament, també cal tenir en compte que les nanofibres de cel·lulosa tenen un marcat caràcter hidrofílic, propietat que incrementa l'absorció i la transmissió d'aigua a través del material.

Permeabilitat a l'oxigen

No s'han pogut realitzar els assajos de permeabilitat a l'oxigen a causa de que els films són dèbils i quan se'ls hi aplicava el buit es trencaven.

Absorció d'aigua

Al Gràfic 49 s'aporten les gràfiques que reflecteixen l'absorció d'aigua dels films en funció del temps.



Gràfic 49: Absorció d'aigua dels films amb diferents percentatges de CNF en glicerina

Tot i que els estudis previs (Nasri-Nasrabadi, Behzad & Bagheri, 2014) exposen que l'addició de CNF redueix l'absorció d'aigua dels films, en el nostre cas no s'ha donat aquest fet. L'explicació que justifica aquest resultat és primerament, perquè que les nanofibres de cel·lulosa tenen caràcter hidrofílic, propietat que augmenta l'absorció d'aigua del film. Segonament, tot i l'absorció d'aigua que pot generar d'addició de CNF, s'hi ha de sumar l'aportació que fa la glicerina, augmentant el volum lliure entre cadenes i provocant que es puguin acollir un major nombre de molècules d'aigua a l'estructura polimèrica.

Un cop testat quin és l'efecte que es produeix quan s'addicionen nanofibres de cel·lulosa en un medi en glicerina, s'ha conclòs aquestes redueixen les propietats físicomecàniques i no milloren les propietats barrera.

4.5.2 Millora de les propietats barrera amb nanofibres de cel·lulosa en un medi aquós

Tot i que el contacte entre l'aigua i el PLA a altes temperatures comporta la degradació del PLA a causa de la hidrolització de les cadenes d'aquest (Gupta & Kumar, 2007) s'ha testat si existeix una millora significativa de les propietats si s'utilitza aigua com a medi de les CNF.

4.5.2.1 Propietats físicomecàniques

Gruix, Gramatge i densitat

Els resultats obtinguts de gruix, gramatge i densitat referents a l'addició de CNF en medi aquós en diferents percentatges es reporten a la Taula 35.

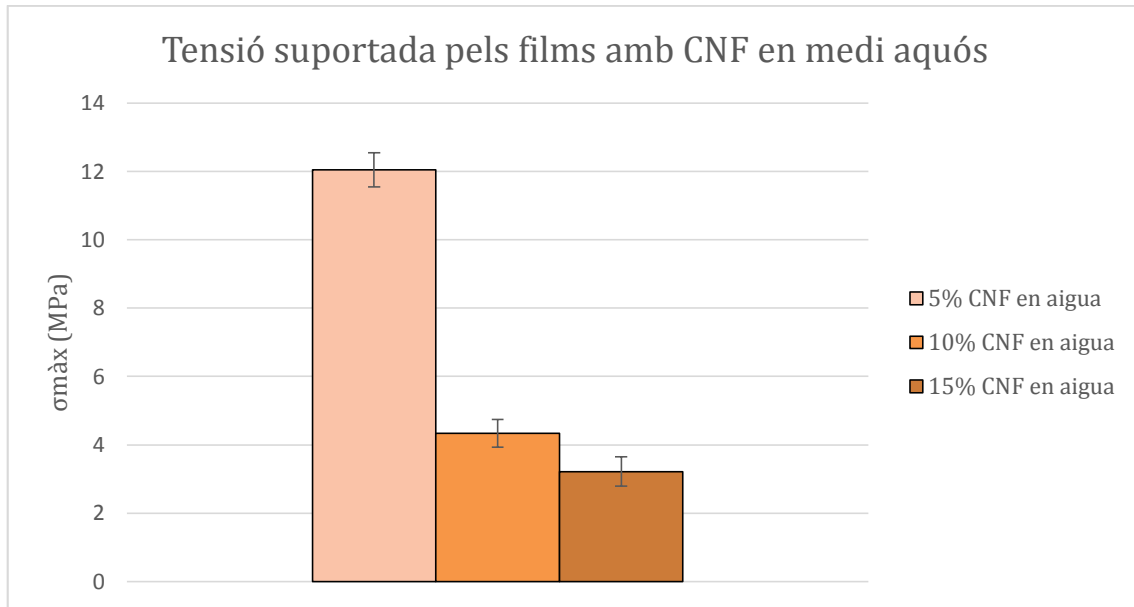
Taula 35: Gruix, gramatge i densitat dels films que incorporen CNF amb un medi aquós

Mostra	Gruix (mm)	Gramatge (g/m²)	Densitat (g/cm³)
5% CNF en aigua	0,252±0,027	311,4±33,95	1,23±0,01
10% CNF en aigua	0,316±0,021	389,08±28,98	1,23±0,03
15% CNF en aigua	0,303±0,029	373,94±37,22	1,23±0,01

Un cop obtinguts els resultats, es poden destacar tres fets a comentar. Primerament, que la densitat real és menor a l'esperada, i això indica, que la interfase no ha millorat. En segon terme, que l'addició d'aigua no a fet variar significativament la densitat dels films, ja que aquesta s'ha evaporat durant el processos de formació dels films. Finalment, que les CNF, tot i tenir una elevada densitat (1,5 g/cm³), a causa de que es troben en molt poca proporció, comporta que la densitat de la barreja no es vegi alterada.

Resistència a tracció

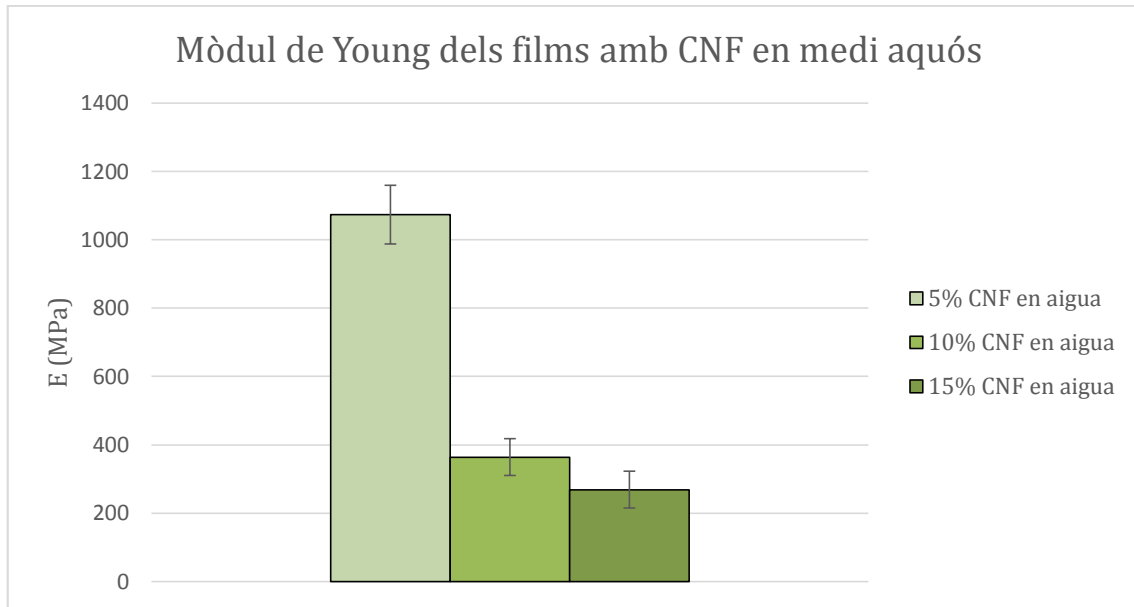
Al Gràfic 50, Gràfic 51, Gràfic 52 s'hi exposen els valors obtinguts de l'assaig a tracció quan s'ha afegit CNF en medi aquós a la mescla.



Gràfic 50: Valors obtinguts de tensió dels films amb diferents percentatge de CNF en medi aquós

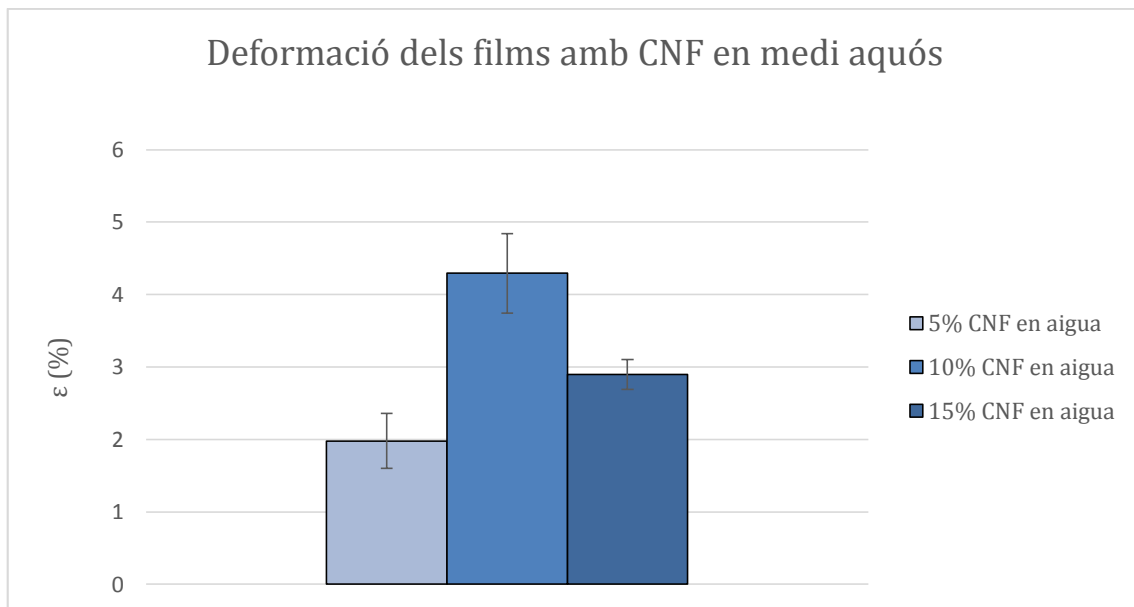
L'increment de CNF en aigua produeixen un decrement de la tensió suportada pels films. Aquesta afirmació es pot justificar per dos motius. Primerament, la introducció d'aigua dins la barreja comporta una millor plastificació i una disminució de les interaccions entre cadenes de midó, que té com a conseqüència, una reducció de l'esforç que tolera el film. En segon terme, el contacte de l'aigua que conté el midó amb el PLA, té com a resultat la hidrolització de les cadenes i per tant, la pèrdua de propietats del PLA, que es tradueixen a unes pitjors propietats de la mescla.

A causa que les propietats mecàniques es veuen greument alterades per la presència de l'aigua, no s'utilitzarà aquesta mostra per tal de substituir els productes escollits. Tot i això, les propietats mecàniques són millors que les mostres que contenen CNF en glicerina ja que amb percentatges iguals, presenten una millor tensió. Això indica que el poder de plastificació de l'aigua és menor que el de la glicerina.



Gràfic 51: Valors obtinguts de Mòdul de Young dels films amb diferents percentatge de CNF en medi aquós

La disminució de les unions entre cadenes de midó, té com a conseqüència, la desrigidització del material, que es veu reflectit en un decrement del Mòdul de Young.



Gràfic 52: Valors obtinguts de deformació dels films amb diferents percentatge de CNF en medi aquós

Un increment de la plastificació, té com a repercussió la disminució dels ponts d'hidrogen entre les cadenes del midó, que ocasiona una major mobilitat de les

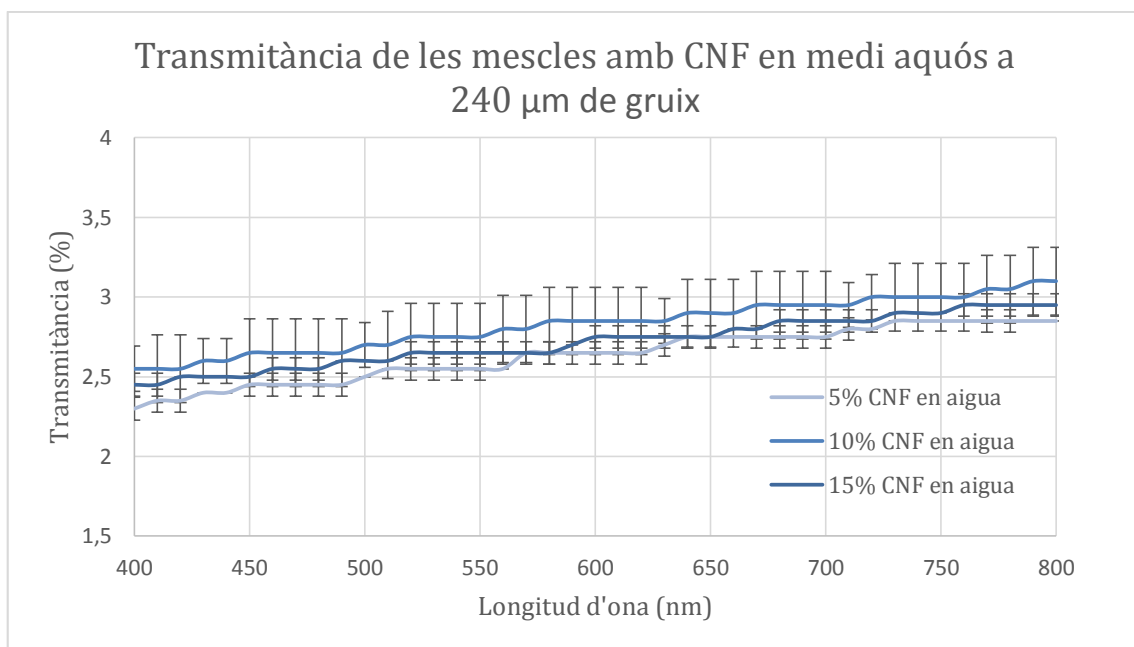
cadena a causa d'un augment del volum lliure i per tant, comporta que els films tinguin una major capacitat de deformar-se.

La debilitat que experimenten els films en incorporar cada vegada més quantitat d'aigua, comporta que els films no suportin la deformació esperada. Aquest fet es reflecteix en la mostra quan s'addiciona un 15% de CNF en medi aquós.

4.5.2.2 Propietats òptiques

Transmitància

Els resultats de la transmitància dels films que contenen CNF en medi aquós es mostren al Gràfic 53.



Gràfic 53: *Transmitància de les diferents mescles que s'han preparat amb CNF en medi aquós*

Un cop presentats els resultats, el primer fet destacable és que l'addició de CNF en un medi aquós no modifica la transmitància dels films i per tant, els films romanen opacs. En segon lloc, s'observa com la transmitància d'aquests és independent a la quantitat d'aigua introduïda ja que presenten una transparència similar.

4.5.2.3 Propietats barrera

Permeabilitat al vapor d'aigua

A la Taula 36 es mostren els resultats de l'assaig de permeabilitat del vapor d'aigua dels films que contenen CNF en medi aquós.

Taula 36: Valors de WVTR i WVP dels films on s'hi han addiconat CNF en un medi aquós

Mostra	Gruix (mm)	WVTR g/(m²·dia)	WVP g/(m·Pa·dia)
5% CNF en aigua	0,186±0,019	491,88±3,27	3,25·10 ⁻⁰⁵ ±3,27·10 ⁻⁰⁶
10% CNF en aigua	0,212±0,015	1415,1±122,69	1,06·10 ⁻⁰⁴ ±3,06·10 ⁻⁰⁶
15% CNF en aigua	0,233±0,021	1481,78±70,08	1,21·10 ⁻⁰⁴ ±3,54·10 ⁻⁰⁵

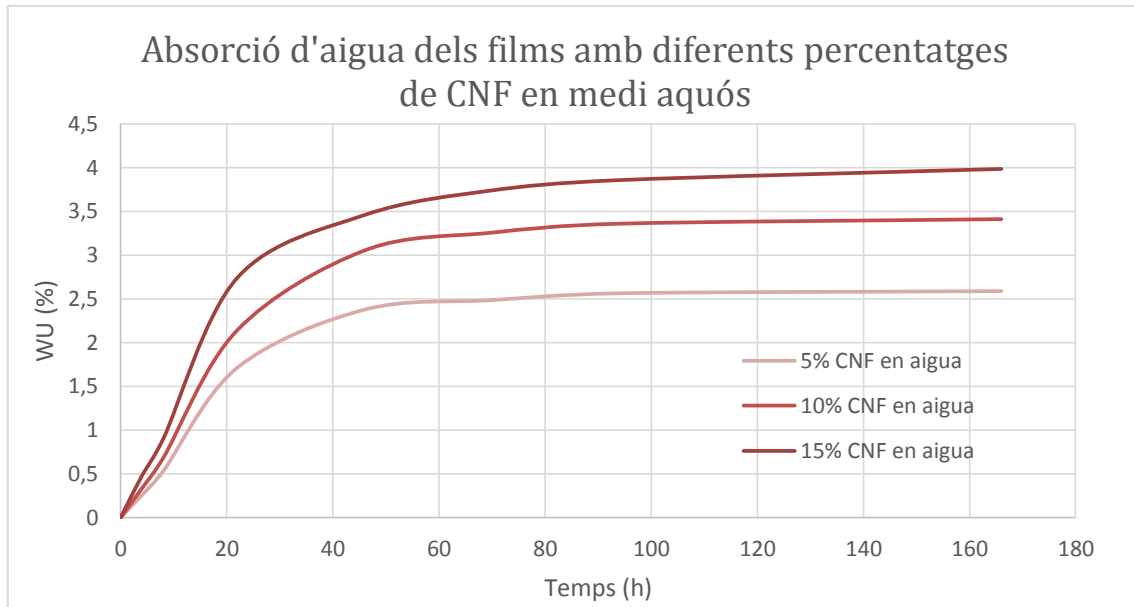
L'addició de CNF en medi aquós, afecta la permeabilitat al vapor d'aigua del film. Concretament, augmenta la permeabilitat d'aquest. Això és degut a que l'efecte de plastificació addicional produït per l'aigua del medi de les CNF, incrementa el volum lliure entre cadenes i en conseqüència, produeix que la difusió de molècules com les de l'aigua, sigui més factible. Comparant el valor amb les mesclures amb CNF en un medi de glicerina s'observa tenen un comportament similar pel que fa l'augment de la permeabilitat.

Permeabilitat a l'oxigen

No s'ha pogut realitzar l'assaig de la permeabilitat a l'oxigen a causa de que els films eren molt dèbils i es trencaven quan se'ls hi aplicava el buit.

Absorció d'aigua

Al Gràfic 54 es presenta l'absorció d'aigua dels films amb diferents percentatges de CNF en medi aquós .



Gràfic 54: Absorció d'aigua dels films amb diferents percentatges de CNF en medi aquós

Com es pot observar, a mesura que augmenta el percentatge de CNF en medi aquós, s'observa un increment de l'aigua absorbida pels films. Tot i aquest fet, el creixement es menor en relació als films que contenen CNF en glicerina.

El motiu pel qual els films tenen més capacitat d'absorbir aigua és degut a que a mesura que s'augmenta el percentatge d'aigua, es produeix una major desestructuració del midó, fet que augmenta l'espai entre cadenes polimèriques i provoca que les molècules d'aigua puguin quedar-se retingudes a l'interior del film amb més quantitat i facilitat.

Un cop exposats els resultats obtinguts dels assajos relacionats amb les CNF en aigua, s'ha conclòs que no 'utilitzaran a posteriori perquè ens redueixen les propietats fisicomecàniques i alhora no augmenten les propietats barrera.

4.5.3 Millora de les propietats barrera amb nanosilicats

L'últim mètode que s'ha utilitzat per tal d'augmentar les propietats barrera, ha estat en base a l'addició de nanosilicats a la mescla de 50% PLA 50% TPS i 1% AM i 1% PB.

4.5.3.1 Propietats fisicomecàniques

Gruix, gramatge i densitat

A la Taula 37 s'exposen els valors de gruix, gramatge i densitat dels films on s'hi ha afegit diversos percentatges de nanoclays.

Taula 37: Gruix, gramatge i densitat dels films que incorporen nanoclays

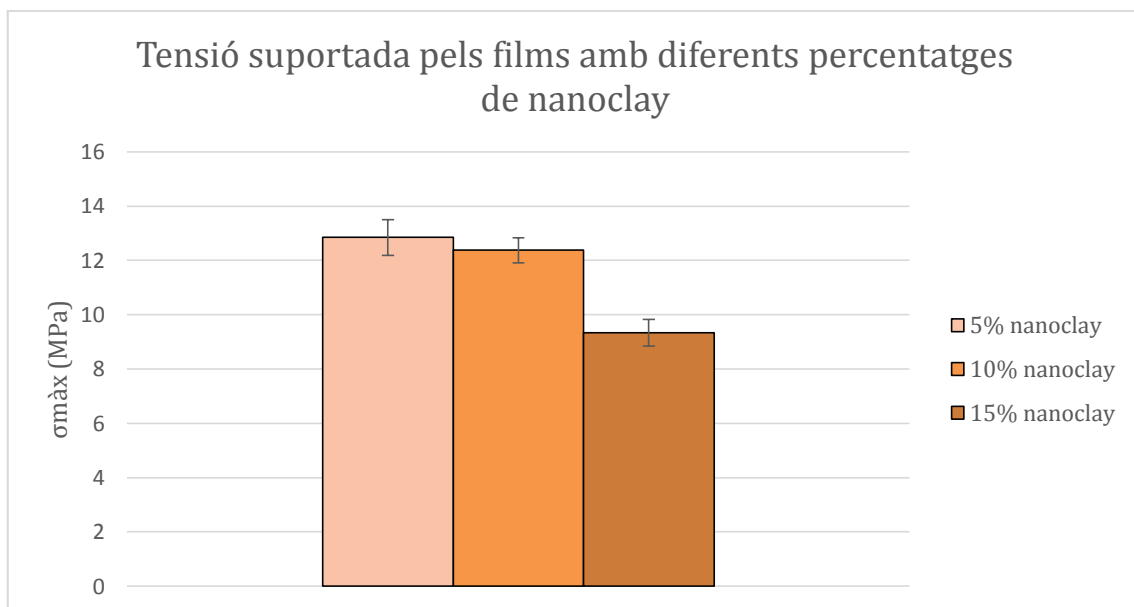
Mostra	Gruix (mm)	Gramatge (g/m ²)	Densitat (g/cm ³)
5% Nanoclay	0,228±0,023	285,56±28,04	1,25±0,01
10% Nanoclay	0,279±0,027	357,77±33,53	1,28±0,01
15% Nanoclay	0,264±0,03	351,32±41,28	1,32±0,01

Al introduir nanoclays, es divisa un increment marcat de la densitat a mesura que augmenta la quantitat d'aquesta nanopartícula als films. Això es degut a que tipus nanoclay emprat, que es tracta de la bentonita, té una de densitat propera als 2,5 g/cm³, un valor molt superior si es compara amb la de la mescla. En conseqüència, per poca quantitat que s'hi introdueixi, la mescla experimenta una variació brusca de la densitat.

Tot i l'increment de la densitat, aquesta encara es troba per sota del valor esperat a causa de la mala interfase que existeix entre el PLA i el TPS.

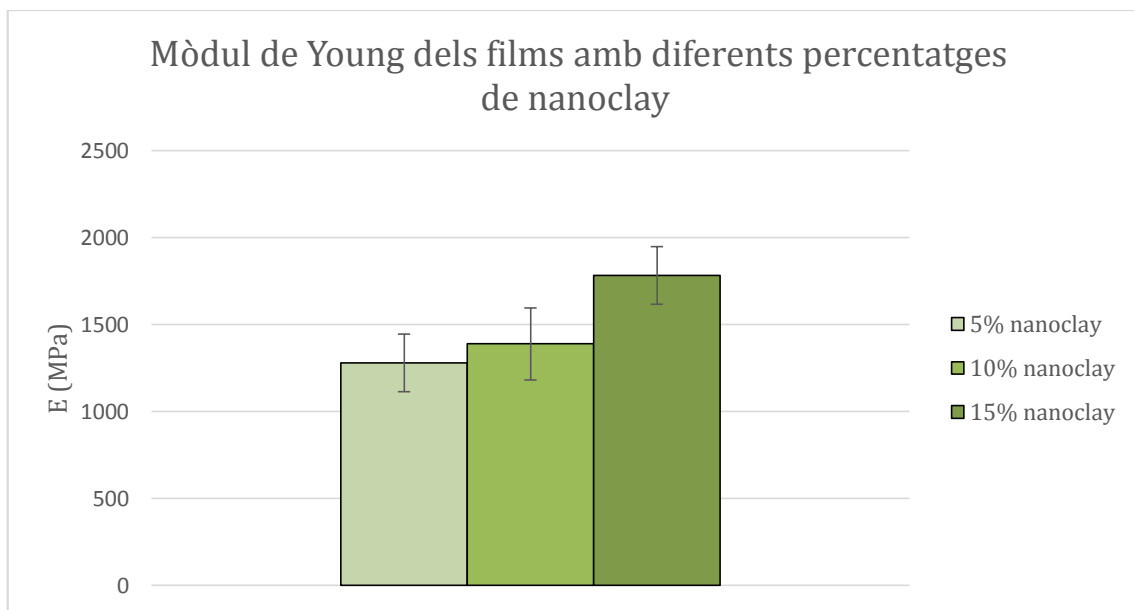
Resistència a tracció

Al Gràfic 55, Gràfic 56, i Gràfic 57 s'hi aporten els valors obtinguts de l'assaig de resistència a tracció de la mescla de 50% PLA 50% TPS i 1% AM i 1% PB on s'hi ha han addicionat diversos percentatges de bentonita.



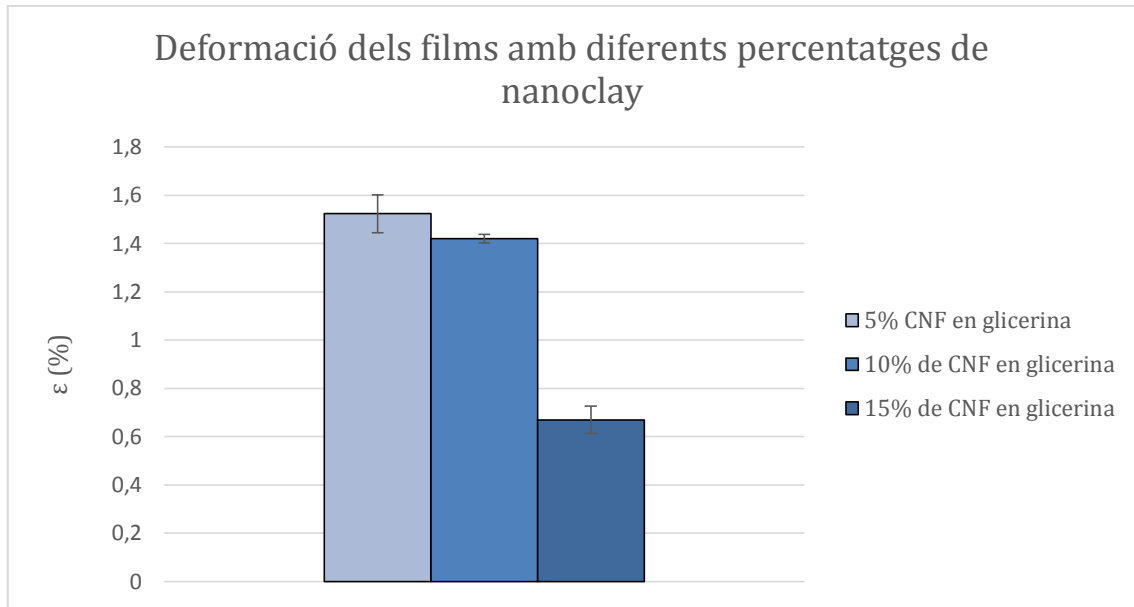
Gràfic 55: Valors obtinguts de tensió dels films amb diferents percentatge de nanoclays

Com ja reporten autors com Rhim, Hong & Ha, 2009 o Molinaro *et al.*, 2013 i tal i com es divisa en els resultats obtinguts, l'addició de bentonita comporta una disminució de les propietats mecàniques de la mescla a causa de la rigidització del film. Altrament, Alexandre & and Dubois, 2000; Sinharay & Bousima, 2005, reporten en els seus articles un augment de les propietats mecàniques per l'efecte de l'addició dels nanoclays. El raonament utilitzat per aquests a fi de justificar els resultats trobats, és que s'ha assolit una bona dispersió de les nanopartícules, fet comporta un augment de la superfície específica del conjunt de la bentonita i per tant, s'incrementa l'aptitud dels nanoclays per realitzar enllaços iònics amb els polímers presents.



Gràfic 56: Valors obtinguts del Mòdul de Young dels films amb diferents percentatge de nanoclays

Tal i com es divisa i com reporta Tjong, 2006, l'addició de nanoclays produeix un augment del mòdul de Young que es tradueix en un augment de la rigidesa del film.



Gràfic 57: Valors obtinguts de deformació dels films amb diferents percentatge de nanoclays

Al augmentar el contingut de nanoclays presents a l'interior de la mescla, es produeix una disminució de la deformació. Altres investigacions com Lewitus *et al.*, 2006 de també obtenen els mateixos resultats.

Tot i la disminució de les propietats mecàniques, si es compara amb els assajos d'addició de CNF, amb la bentonita és el mètode on es redueix en menor mesura la tensió a ruptura. És per aquests motius que s'utilitzarà la mescla amb nanoclays com a producte substitutiu dels productes comercials. En conseqüència, es realitzarà una caracterització més extensa de les propietats fisicomecàniques.

Resistència a l'esquinçament

A la Taula 38 es donen a conèixer els valors obtinguts de l'assaig de resistència a l'esquinçament de la mescla un cop s'hi han incorporat els nanoclays en diferents percentatges.

Taula 38: Valors obtinguts de l'assaig de resistència a l'esquinçament dels films amb diferents percentatges de nanoclays.

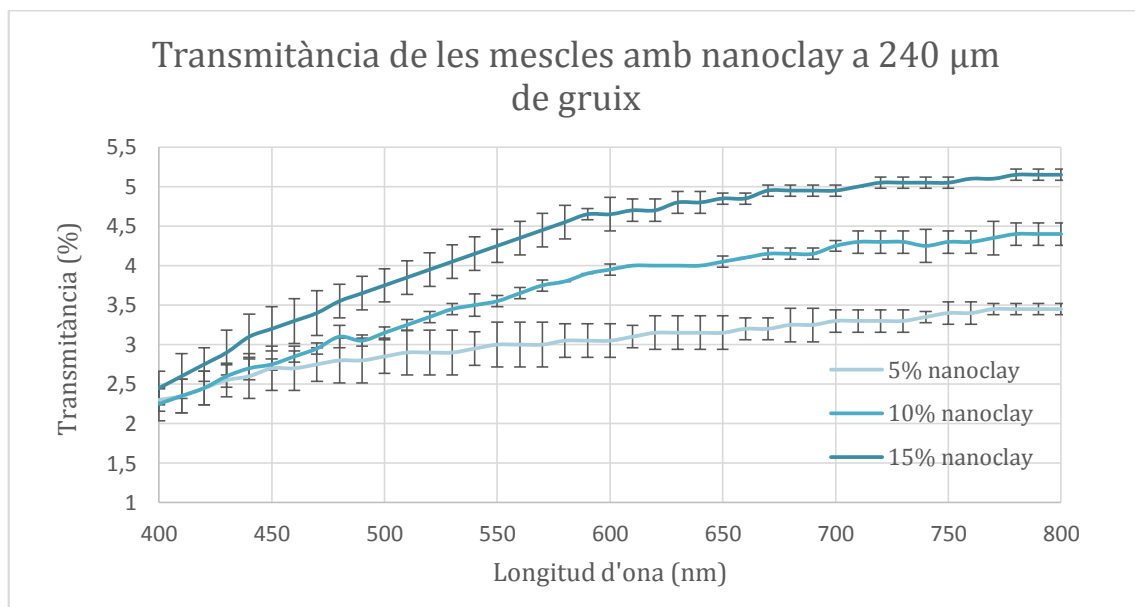
Mostra	Sentit màquina (SM)		Sentit transversal (ST)	
	Força d'esquinçament (mN)	Índex d'esquinçament (mNm ² /g)	Força d'esquinçament (mN)	Índex d'esquinçament (mNm ² /g)
5% Nanoclay	521,75±113,34	1,66±0,04	561,45±57,20	1,62±0,02
10% Nanoclay	461,6±84,85	1,20±0,01	521,6±0,00	1,19±0,04
15% Nanoclay	401,15±54,94	1,05±0,07	381,95±27,78	1,07±0,03

L'augment del percentatge nanoclays dins la mescla fa incrementar la fragilitat dels films ja que IE disminueix. Altrament, la producció dels films mitjançant la premsa de plats calents no provoca una orientació de les cadenes polimèriques i és per aquest motiu, que els valors d'IE de SM i ST són semblants.

4.5.3.2 Propietats òptiques

Transmitància

Al Gràfic 58 es presenten les transmitàncies de les mescles amb diferents percentatges de nanoclays.



Gràfic 58: Transmissió de les diferents mescles que s'han preparat amb nanoclays

Tot i que autors com Rhim, Hong & Ha, 2009, reporten que al augmentar la quantitat de nanoclays a la mescla, comporta una disminució de la transparència, en el nostre cas, s'ha observat totalment el contrari. Tot i aquest fet, l'augment de la transparència no és molt accentuat.

4.5.3.3 Propietats barrera

Permeabilitat al vapor d'aigua

A la Taula 39 es mostren els valors obtinguts de l'assaig de permeabilitat a l'oxigen de les mescles amb diferents continguts de nanoclay.

Taula 39: Valors de WVTR i WVP dels films on s'hi han addicional nanoclays

Mostra	Gruix (mm)	WVTR g/(m²·dia)	WVP g/(m·Pa·dia)
5% nanoclay	0,204±0,027	330,19±46,11	2,36·10 ⁻⁰⁵ ±9,94·10 ⁻⁰⁸
10% nanoclay	0,254±0,042	234,39±23,05	2,09·10 ⁻⁰⁵ ±1,45·10 ⁻⁰⁶
15% nanoclay	0,272±0,049	166,24±23,24	1,51·10 ⁻⁰⁵ ±1,73·10 ⁻⁰⁵

El primer punt a destacable és que l'addició de nanoclays, disminueix la permeabilitat al vapor d'aigua. En concret, en el cas més favorable, el decrement de la permeabilitat ha estat propera al 50%. Els resultats obtinguts segueixen la tendència dels estudis realitzats per altres investigacions com les de Rhim, Hong & Ha, 2009.

La millora de la permeabilitat és deguda a que les molècules han de dur a terme un camí més sinuós per difondre's a través del material, fet que disminueix el flux de molècules d'aigua que travessen el film per unitat de temps (Azeredo *et al.*, 2009; Duncan, 2011).

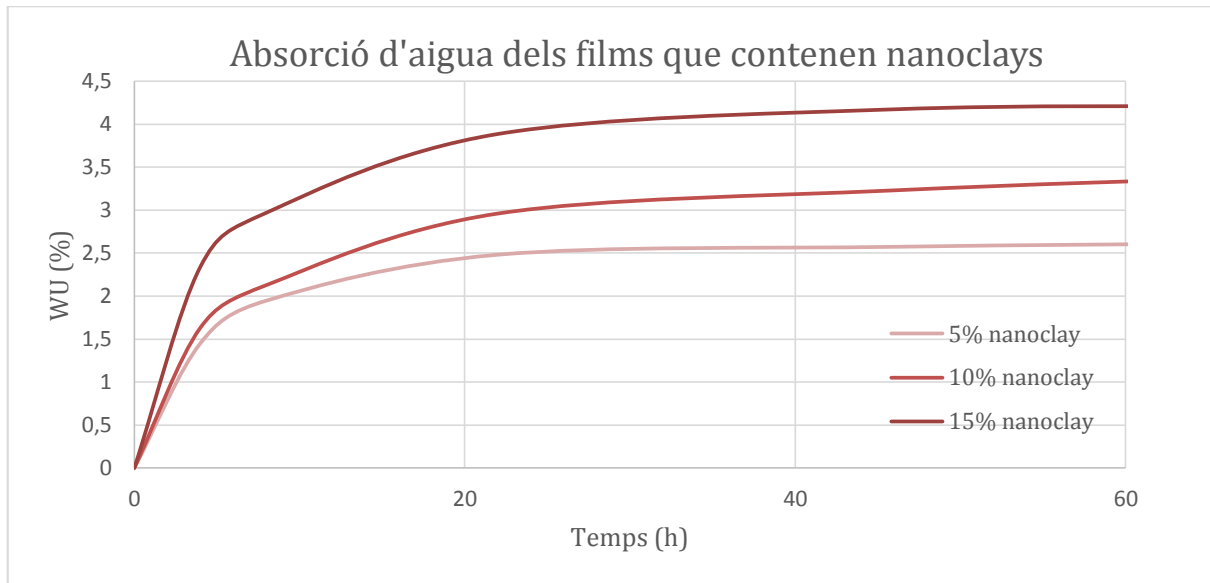
Tot i l'augment de la permeabilitat dels films produïts amb nanoclays, els productes tant de base no biodegradable com biodegradable, posseeixen millors atributs envers a la permeabilitat al vapor d'aigua.

Permeabilitat a l'oxigen

Aquest assaig no s'ha pogut dur a terme a causa de l'elevada fragilitat del film que ha comportat el rebentament immediat del film quan se l'ha sotmès al buit.

Absorció d'aigua

En el Gràfic 59 es mostra l'increment de pes en funció del temps dels films que contenen nanoclays

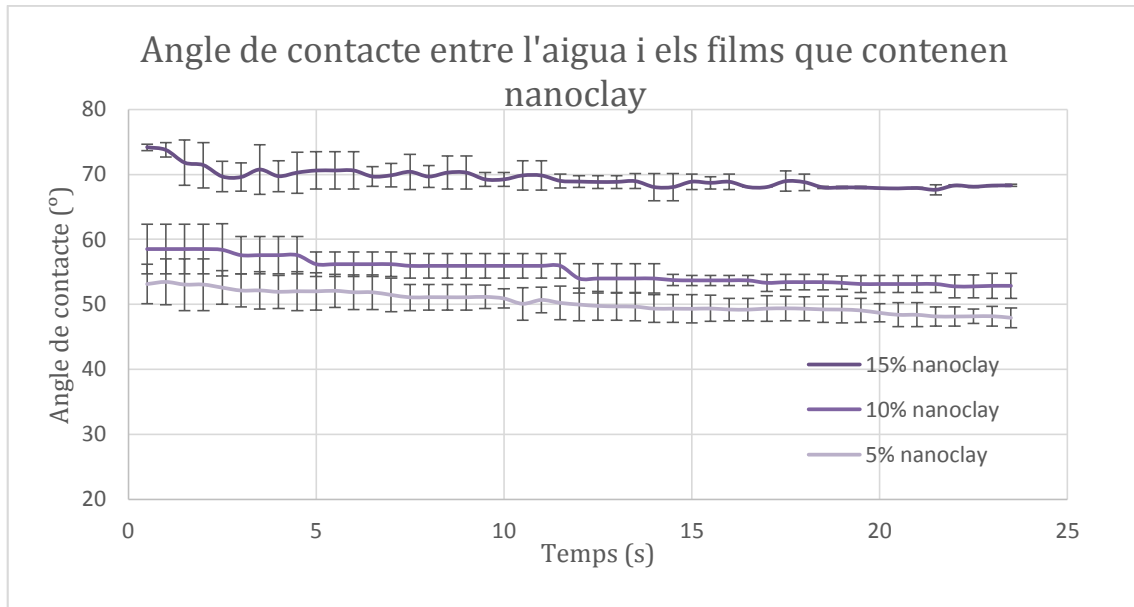


Gràfic 59: Absorció d'aigua dels films que contenen nanoclays

A mesura que s'incrementa el percentatge de nanoclays dins la mescla, la capacitat que té aquesta per absorbir aigua s'incrementa. Això és degut a que els nanosilicats i en concret la bentonita, es tracta d'una espècie altament hidrofílica que té la capacitat de captar i retenir aigua (Schmidt, Shah & Giannelis, 2002). Com que es tracta del material que presenta millors propietats físicomecàniques i barrera, s'han estudiat altres propietats barrera menys transcendents per tal de realitzar una caracterització completa.

Angle de contacte

Al Gràfic 60 es recullen els resultats de l'assaig de l'angle de contacte entre una gota d'aigua i la els films produïts que contenen nanoclays.



Gràfic 60: Estudi de l'angle de contacte entre una gota i els films que contenen nanoclays

Del Gràfic 60, se'n pot extreure que a mesura que s'augmenta el percentatge de nanoclays al film, aquest esdevé més hidrofòbic a ja que es produeix un increment de l'angle entre el film i la gota d'aigua.

4.5.3.4 Altres propietats

Migració

A la Taula 40 es presenten els resultats de l'assaig de migració dels films que contenen diferents percentatges de nanoclays.

Taula 40: Valors de l'assaig de migració dels films amb nanoclays

Mostra	mg/dm ² en la solució d'etanol al 10%	mg/dm ² en la solució d'etanol al 95%
5% nanoclay	364,09	24,33
10% nanoclay	463,48	77,24
15% nanoclay	566,48	102,99

Tal i com s'observa, en tots els casos la migració de material polimèric ha estat superior a 10 mg/dm². En conseqüència, cap dels films seria apte per la realització de productes que estiguessin en contacte amb aliments. Si es compara amb els productes a substituir, s'observa que en la majoria de casos la migració es major.

4.6 Estudi de viabilitat econòmica

Un cop realitzat l'estudi tècnic, si es comparen els valors obtinguts dels films de PLA 50% TPS 50% 70/30 amb un 1% AM, 1% PB i un percentatge de nanoclays amb els productes comercials de base no biodegradable, s'observa com aquests últims presenten millors propietats mecàniques i barrera. Addicionalment el preu de producció dels polímers provinents de recursos fòssils sol ser més baix, fet que repercuteix en una disminució del preu final dels productes. La problemàtica que presenten aquests és que no es degraden. En conseqüència, la producció de productes no biodegradables porta associat un greu problema de gestió de residus que repercuteix directament al medi ambient i a l'entorn.

Si s'estudien els resultats de les bosses biodegradables, certament, cal esmentar que posseeixen millors propietats que els films realitzats. La gran dificultat que presenten alhora de competir amb productes de base no biodegradable és el seu elevat cost de producció, que comporta que l'aplicació d'aquests a productes convencionals no s'estengui tal i com es pretendria.

En conseqüència, amb aquest treball s'ha intentat obtenir un producte de base biodegradable amb unes propietats acceptables i alhora amb un preu de cost competitiu. Aleshores, a fi de determinar un preu de producció orientatiu dels films realitzats, s'ha dut a terme un estudi econòmic.

4.6.1.1 Preus de cost dels polímers no biodegradables

En primer terme, s'han aportat dades sobre el preu de producció dels polímers de base no biodegradable més emprats en l'actualitat per tal de situar-se en context.

Taula 41: Preu de producció de la gransa de polímers no biodegradables (Font EUWID):

Polímer	Preu(€/kg)
LDPE	1,44-1,55
HDPE	1,4-1,47
PP	1,35-1,47
PS	1,86-2,05
PVC	0,89-0,98

Com s'observa, el preu de producció dels polímers provinents de recursos fòssils és baix.

4.6.1.2 Preus de cost dels polímers biodegradables

En segon terme s'aporten els preus orientatius dels polímers biodegradables més emprats en l'actualitat.

Taula 42: Preu de producció de gransa dels polímers biodegradables més comuns

Polímer	Preu(€/kg)
PLA	4-6
PBS	4-5
PBAT	5-6

Destaca que el preu de producció dels polímers biodegradables sigui entre tres i quatre vegades més car que el preu de producció dels polímers no biodegradables

4.6.1.3 Preu de les matèries primes per la realització dels films ´

El preu del les diferents matèries primes emprades per fer els films i els percentatges en que es troben a la mescla, es reporten a la Taula 43.

Taula 43: Preus dels diferents compostos utilitzats per realitzar els films

Polímer	Preu(€/kg)	Percentatge en la mescla (%)¹³
Midó	0,6	0,33/0,31/0,30
PLA	5	0,47/0,45/0,41
Glicerina	3	0,14/0,13/0,13
AM	15	0,01/0,01/0,01
PB	34	0,01/0,01/0,01
Bentonita	16	0,05/0,09/0,13

Considerant que la desestructuració del TPS, la mescla amb el PLA i l'addició dels additius es dona durant el procés de formació dels films, i que la maquinària emprada ja es troba amortitzada, el preu de la matèria primera per realitzar els films es troba recollida a la Taula 44.

Taula 44: Preu de fabricació de la mescla

Polímer	Preu(€/kg)
5% nanoclay	3,7
10% nanoclay	4,25
15% nanoclay	4,75

En primera instància, si ens regim en termes econòmics, el TPS sol té associat un cost similar i fins i tot inferior als polímers de base no biodegradable. El problema que presenta són les baixes propietats que posseeix. Al afegir PLA, hi ha un increment de les propietats físicomecàniques i barrera però alhora també augmenta el preu de la mescla ja que es tracta d'una espècie polimèrica cara. Al adicionar el conjunt d'additius, es produeix el mateix fet, és a dir, s'aconsegueixen unes majors propietats però alhora preu de producció del film és més elevat.

¹³ Els percentatges són màssics i els valors estan exposats en percentatge unitari. Cada valor presentat representa el percentatge quan s'ha afegit respectivament un 5%, un 10% i un 15% de bentonita.

Fabricació de films biodegradables amb propietats barrera a partir de biopolímers reforçats

Si es genera una comparativa amb el PLA pur i el cas més favorable en termes econòmics de la mescla final, existeix un decrement d'un 250% de la tensió o una disminució de l'ordre de 200 vegades de la permeabilitat al vapor d'aigua però alhora hi ha una reducció del preu aproximadament d'un 40%.

En conclusió, a mesura que s'ha volgut produir un film més competitiu, tant sigui incrementant les propietats mecàniques o les propietats barrera, s'han utilitzats més additius que han comportat que el preu hagi augmentat.

5 Conclusions

Un cop exposats els resultats que s'han obtingut d'aquest projecte, s'ha arribat a les següents conclusions:

- S'ha conclòs que els productes caracteritzats provinents de fonts no biodegradables i especialment, la bossa del Mercadona (BM) presenten unes elevades propietats físicomecàniques i barrera, que és molt difícil d'assolir-les amb productes de base biodegradable. Ara bé, s'ha corroborat com BM presenta unes propietats de resistència a tracció desmesurades envers la funció que ha de desenvolupar.
- S'ha pogut demostrar a partir d'una comparativa de les propietats físicomecàniques que la utilització de la Brabender comporta una millor plastificació del TPS envers el procés d'extrusió.
- S'ha determinat que producció de films de TPS pel procés d'extrusió comporta que aquests esdevinguin opacs. En contrapartida, per premsa de plats calents, els films es caracteritzen per ser transparents.
- L'augment de glicerina en la composició del TPS, provoca per una banda una disminució de la tensió, del mòdul elàstic i les propietats barrera dels films, mentre que per altra banda, s'aconsegueix una millor deformació d'aquest.
- S'ha conclòs mitjançant el procés d'extrusió que l'addició d'aigua als films de midó i glicerina, a causa del seu efecte addicional de plastificació, genera afectes adversos a les propietats físicomecàniques.
- Tot i que el PLA pur presenta unes excel·lents propietats, la mescla d'aquest amb TPS no assoleix les propietats físicomecàniques esperades. En conseqüència es pot concloure que existeix una mala interfase entre les dues espècies polimèriques. S'ha demostrat com a mesura que s'augmenta el percentatge de PLA, s'aconsegueix un film amb millors propietats barrera, que suporta una major tensió però a la vegada també és més car de produir.
- L'addició d'un 1% AM i un 1% de PB, millora satisfactòriament les propietats físicomecàniques de la mescla de 50% PLA i un 50% de TPS 70/30, sense que les propietats barrera es vegin alterades.

Fabricació de films biodegradables amb propietats barrera a partir de biopolímers reforçats

- L'addició de PCL, tot i que millori la deformació dels films, té un efecte contraproductiu ja que disminueix notablement la tensió a ruptura d'aquests.
- L'addició de CNF, ja sigui en glicerina o en medi aquós, no es veu traduït en un increment de les propietats barrera. Aquest increment que poden aportar, és veu àmpliament contrarestat per el poder plastificant que posseeixen els solvents (aigua i glicerina) i la hidrolització del PLA quan es troba en contacte amb aigua i a altes temperatures.
- Tot i una sensible davallada de les propietats mecàniques, es pot constatar que l'addició de nanoclays a la mescla té com a conseqüència una millora notable de les propietats barrera dels films.
- Finalment, es pot concloure que a mesura que es van afegint additius per tal de millorar les propietats dels films, es produeix un increment del preu que comporta un decrement de la competitivitat d'aquest al mercat.

6 Resum del pressupost

A continuació, es presenta el pressupost estimat per la realització d'aquest treball final de grau, tot exposant i desgranant les dades referents als costos i a les inversions.

6.1 Inversió inicial

A la Taula 45, es presenten els preus dels diferents equips i aparells emprats, tenint en compte que tant sols s'hi ha exposat els que s'han adquirit exclusivament per la realització d'aquest treball final de grau, a causa de que s'ha considerat que els altres aparells i màquines emprades ja es troben amortitzades. S'ha estimat que el valor final de vida (VFV) representa el 15% del valor a l'inici i, que l'amortització anual (AA) dels equip s'ha dut a terme durant 5 anys.

Taula 45: Inversió inicial en equips i màquines

Equip	Preu inicial (€)	VFV (€)	AA (€/any)
Equip de permeabilitat a l'oxigen	10.000,00	1.500,00	1700,00
Llavi de l'extrusora	1.500,00	225,00	255,00

6.2 Amortització

L'amortització total (AT) correspon a l'amortització referent al projecte dut a terme, i es calcula com la quantitat d'hores que s'ha utilitzat la màquina (H) multiplicada per l'amortització per hora (AH). L'Equació 9 exposa la metodologia de càlcul de l'AT

$$AT = \frac{AA}{8760 h} \cdot H = AH \cdot H$$

Equació 9: Càlcul d'AT

El cost corresponent als diners que no s'ingressen com a conseqüència de no disposar dels diners invertits es coneix com a cost per interès de capital invertit (CI), i es calcula com el preu inicial multiplicat per una taxa d'interès que s'ha suposat que és d'un 1%. L'Equació 10 mostra el càlcul de CI.

$$CI = \text{Preu inicial} \cdot \text{Taxa d'interès}$$

Equació 10: Càlcul de CI

El càlcul corresponent al cost de manteniment (CM) s'atribueix al manteniment, la reparació i a la cal·libració dels equips i aparells. S'ha calculat com el preu inicial de l'aparell, multiplicat per un factor (f), que depèn de l'historial de les reparacions de la màquina, i per les hores de funcionament d'aquest. El càlcul s'exposa a l'Equació 11.

$$CM = f \cdot \text{Preu inicial} \cdot H$$

Equació 11: Càlcul de CM

El càlcul corresponent al cost d'operació o cost de subministrament (CO) corresponent a la utilització dels equips, s'ha calculat en base a la potència que consumeixen (PC), el preu de l'electricitat, que s'ha considerat de 0,13 €/kW·h i les hores de funcionament de l'aparell o màquina en qüestió (H). El càlcul realitzat es mostra a l'Equació 12.

$$CO = \text{Potència consumida} \cdot H \cdot \text{Preu electricitat}$$

Equació 12: Càlcul de CO

A la Taula 46, es recullen els valors obtinguts dels càlculs d'AT, CI, CM i CO. Tant sols s'han recollit els aparells més importants que s'han utilitzat alhora de realitzar els assajos

Taula 46: Costos corresponent a AH, CI, CM, CO

Equip	Preu inicial (€)	AH (€/h)	H (h)	AT (€)	CI (€)	CM (€)	PC (kW)	CO (€)
Brabender	20.000	-	30	-	-	96	22,2	87
Extrusora	30.000	-	50	-	-	180	10	65
Llavi de l'extrusora	1.500	0,03	20	0,9	15	3	-	-
Molí de ganivetes	3.000	-	3	-	-	15	5	1,2
Prensa de plats calents	1.500	-	20	-	-	15	30	78
Cambra climàtica	15.000	-	3500	-	-	11,3	5,5	500,4 ¹⁴
Micròmetre	5.000	-	10	-	-	0,7	-	-
Màquina d'assajos universal a tracció	10.000	-	50	-	-	30	-	-
Elmendorff	12.000	-	3	-	-	1,2	-	-
Equip de permeabilitat a l'O₂	10.000	0,19	720	139,7	100	6	-	-
Espectro-fotòmetre	10.000	-	16	-	-	4	-	-
Equip de l'angle de contacte	20.000	-	15	-	-	15	-	-
Homogeneïtzador	30.000	-	3	-	-	3	1,85	0,5
TOTAL	-	0,22	94,2	140,6	115	380,2		731,7

El preu inicial dels equips s'ha aproximat en certs casos ja que algunes màquines s'han adquirit de segona mà. S'ha determinat la potència dels equips en base a consultar

¹⁴ Degut a que la cambra l'han utilitzat cinc persones alhora, els costos s'han redistribuït respecte aquests.

el manual d'especificacions de cadascuna de les màquines. En els casos en què la potència consumida per l'equip és molt més baixa en comparació amb altres màquines, s'ha considerat insignificant alhora de realitzar els càlculs.

Tal i com es pot observar, l'amortització global en comparació amb CI, CM i CO, es tracta d'un valor irrisori.

6.3 Material

La quantitat de material utilitzat, el cost d'aquest i el cost total en s'adjunten a la Taula 47.

Taula 47: Preu, quantitat i cost del material emprat

Material	Preu	Quantitat	Cost total (€)
PP	1,5 €/kg	5 kg	7,5
LDPE	1,4 €/kg	5 kg	7
PBS	4,5€/kg	2 kg	9
PBAT	5,5 €/kg	2 kg	11
Midó	0,6 €/kg	25 kg	15
Glicerina	3 €/kg	5 kg	15
PLA	5 €/kg	5 kg	25
BM	0,05€/un	20 un	1
BC	3,15 €/un	3 un	9,45
BB	0,2 €/un	5 un	1
BFC	0,15 €/un	15 un	2,25
PCL	5 €/kg	0,2 kg	1
AM	15 €/kg	0,2 kg	3
PB	34 €/kg	0,2 kg	6,8
NFC	-	-	0
Bentonita	16 €/kg	0,2 kg	3,2
Làmines de plàstic	0,2 €/un	60 un	12
TOTAL			129,2

6.4 Mà d'obra

Seguidament, a la Taula 48 es desglossen el costos de mà d'obra dels treballadors que han intervingut en la realització d'aquest projecte. Com es pot observar, els costos varien en funció de la categoria del treballador.

Taula 48: Cost de mà d'obra

Categoria professional	Preu (€/h)	Hores (h)	Cost total (€)
Enginyer	12	410,5	4926
Supervisor	30	23,1	693
Tècnic	25	2	50
TOTAL	-	-	5669

6.5 Cost total del projecte

Finalment, els costos provinents de totes les partides es mostren resumits a la Taula 49.

Taula 49: Cost total del projecte

Concepte	Cost (€)
AT	140,6
CI	115
CM	380,2
CO	731,7
Material	129,2
Mà d'obra	5669
TOTAL	7929,2

Com s'observa, els costos imputats a la maquinària tals AT, CI, CM o CO o al material emprat, són notablement inferiors al cost de mà d'obra. A fi d'exemplificar de manera més evident aquest fet, s'ha realitzat un diagrama circular tal i com es mostra a la Figura 69.

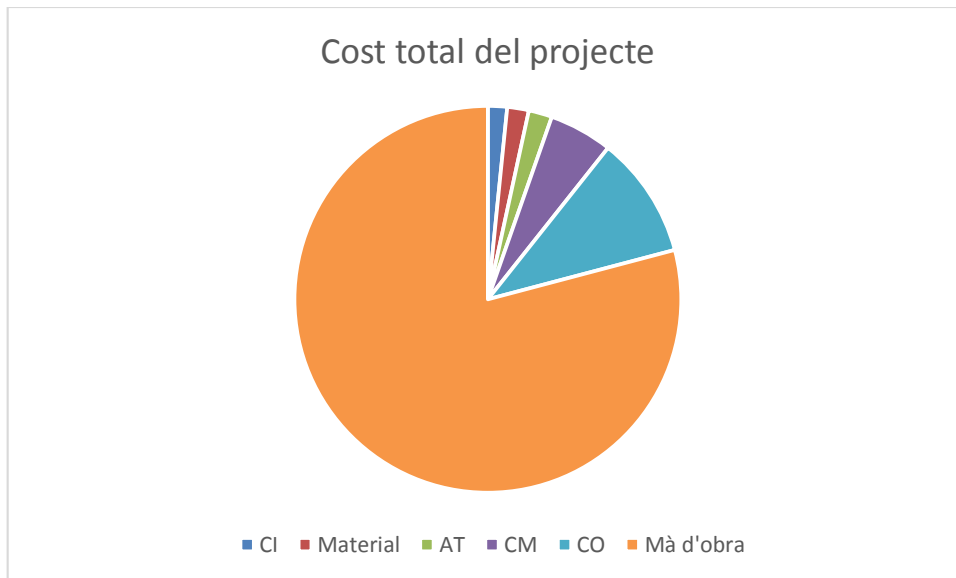


Figura 69: Cost total del projecte

7 Planificació del projecte

Amb la finalitat de dur a terme el projecte de forma estructurada i poder-lo finalitzar abans de la data límit, s'ha utilitzat el Microsoft Project com a programari per planificar i gestionar de forma eficient projecte. La planificació realitzada per aquest treball final de grau és dóna a conèixer a partir d'un Diagrama de Gantt, que es recull des de la Figura 70 fins la Figura 73. En aquest s'ha tingut en compte els dies festius, la capacitat dels recursos, el cost dels recursos, l'ordre cronològic de les tasques i la durada d'aquestes

Fabricació de films biodegradables amb propietats barrera a partir de biopolímers reforçats

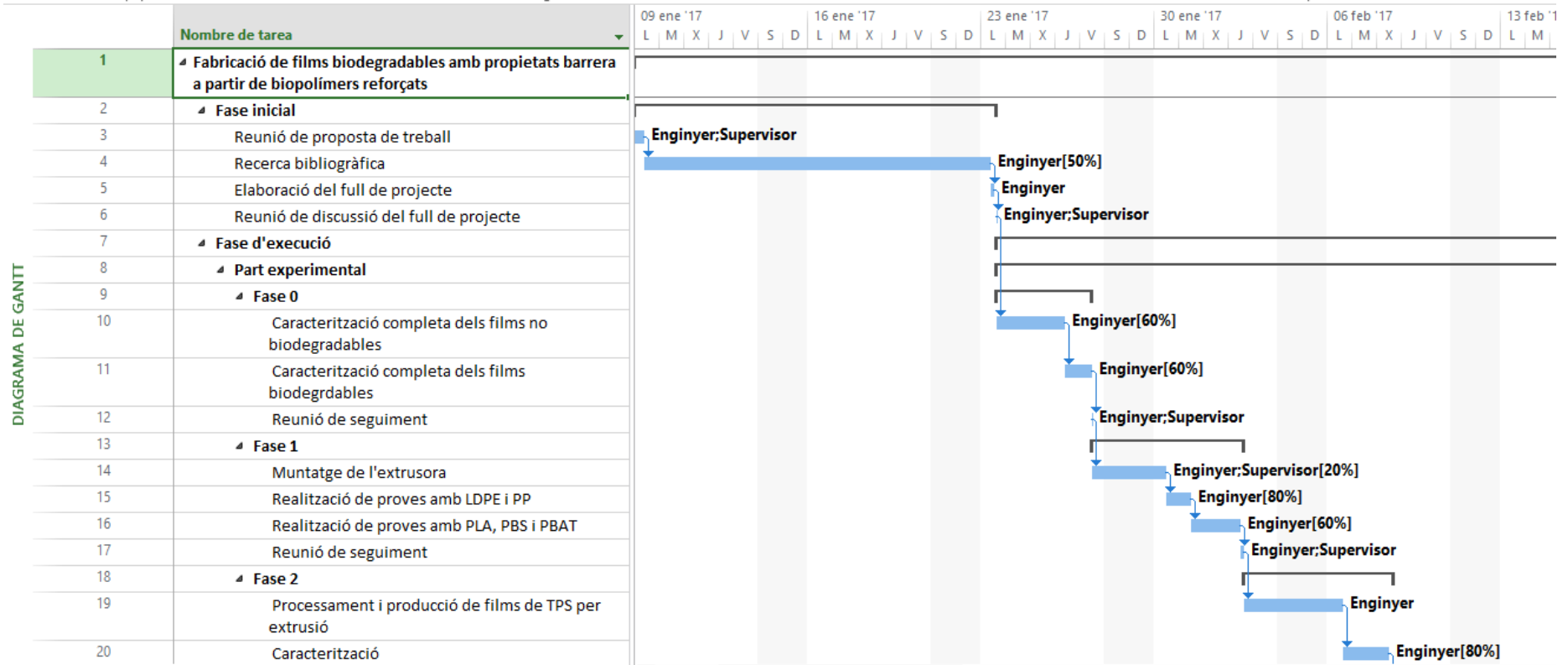


Figura 70: Diagrama de Gantt

Fabricació de films biodegradables amb propietats barrera a partir de biopolímers reforçats

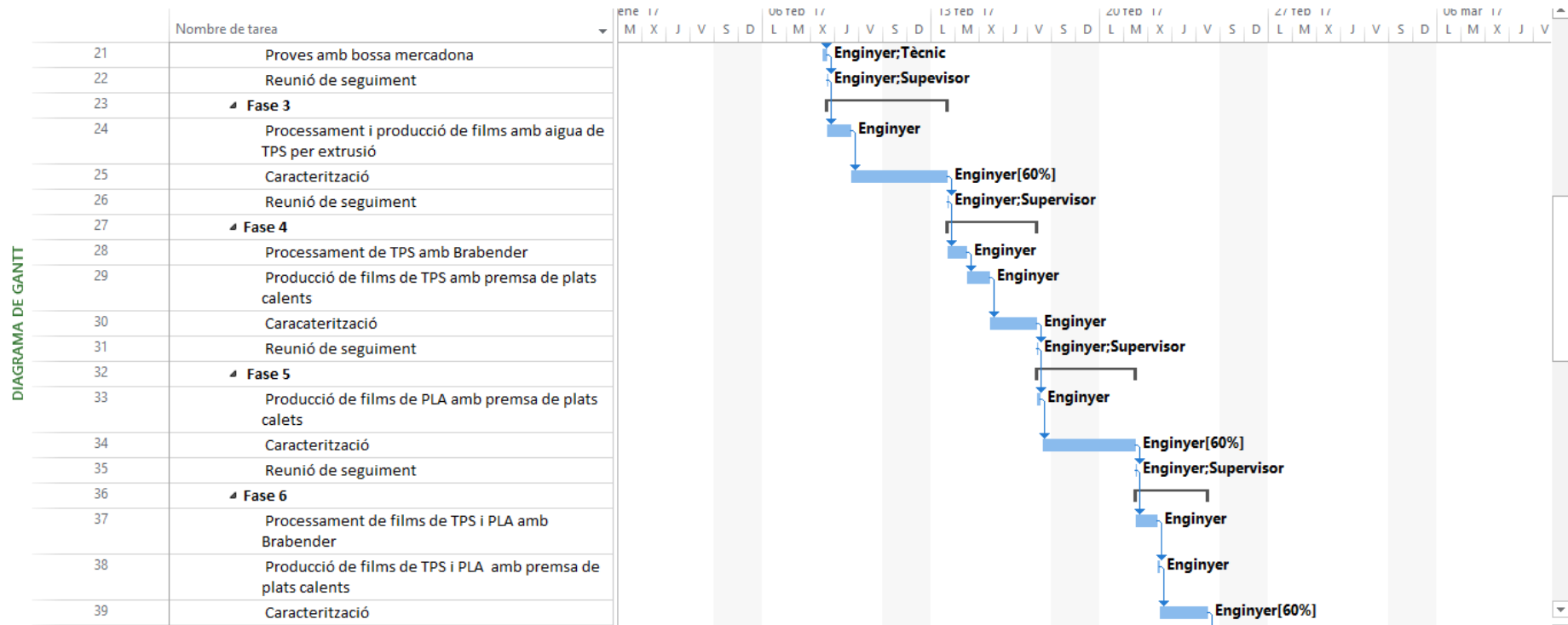


Figura 71: Diagrama de Gantt (2)

Fabricació de films biodegradables amb propietats barrera a partir de biopolímers reforçats

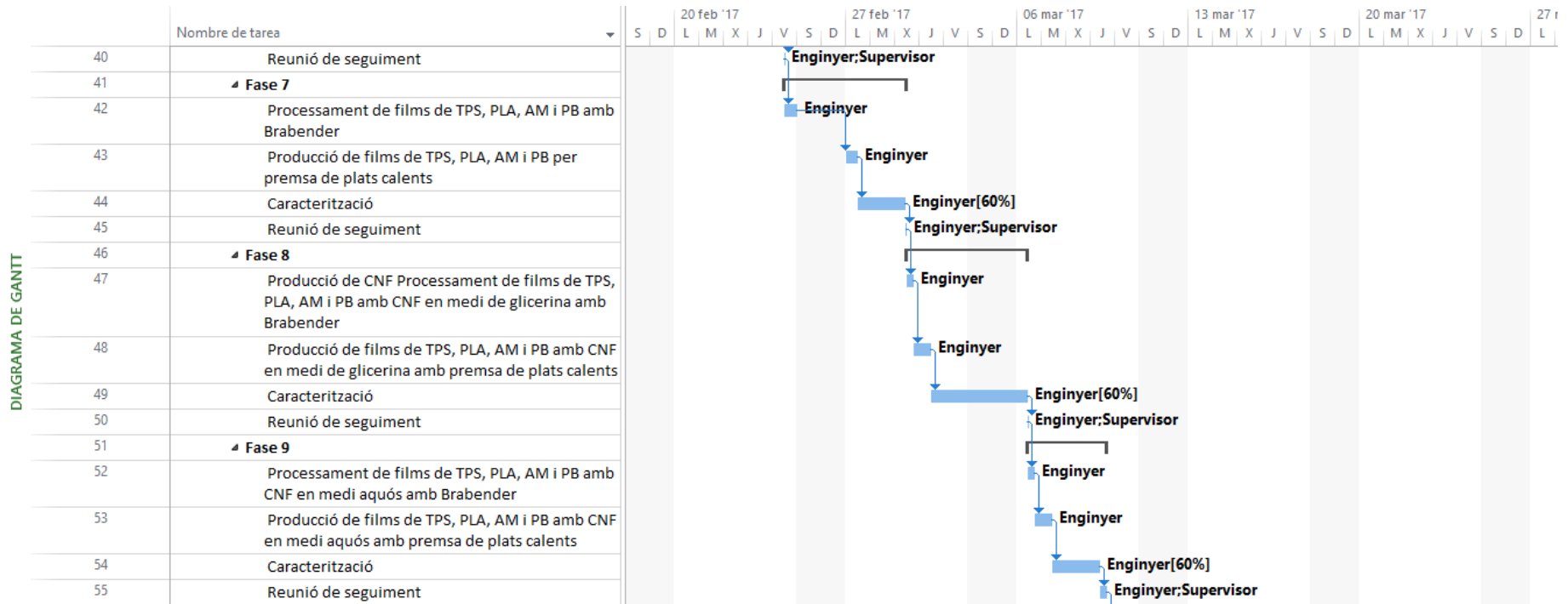


Figura 72: Diagrama de Gantt (3)

Fabricació de films biodegradables amb propietats barrera a partir de biopolímers reforçats

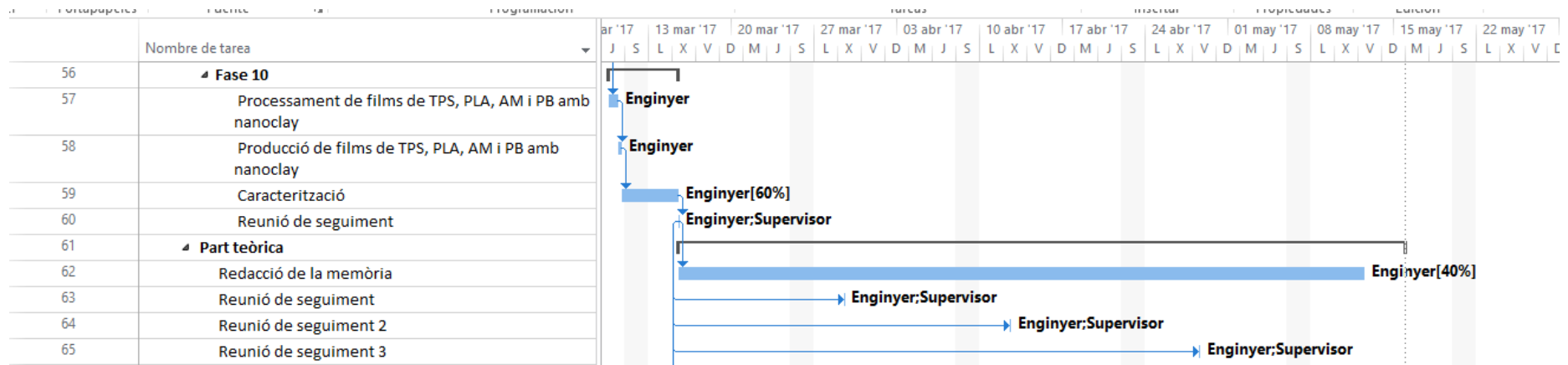


Figura 73: Diagrama de Gantt (4)

8 Bibliografia

- Abdorrezza, M. N., Cheng, L. H. & Karim, A. A. (2011) 'Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films', *Food Hydrocolloids*, 25(1), pp. 56–60. doi: 10.1016/j.foodhyd.2010.05.005.
- Adamopoulou, E. (2012) 'Poly(butylene succinate): A Promising Biopolymer'. Doctoral Thesis.
- Al-Itry, R., Lamnawar, K. & Maazouz, A. (2012) 'Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy', *Polymer Degradation and Stability*, 97, pp. 1898–1914. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.028.
- Alexandre, M. & Dubois, P. (2000) 'Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials', *Materials Science and Engineering R: Reports*, 28(1), pp. 1–63. doi: 10.1016/S0927-796X(00)00012-7.
- Araujo-Farro, P. C. *et al.* (2010) 'Development of films based on quinoa (Chenopodium quinoa, Willdenow) starch', *Carbohydrate Polymers*, 81(4), pp. 839–848. doi: 10.1016/j.carbpol.2010.03.051.
- Arvanitoyannis, I. *et al.* (1997) 'Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, Part 3', *Food Chemistry*, 60(4), pp. 593–604. doi: 10.1016/S0308-8146(97)00038-1.
- Arvanitoyannis, I. *et al.* (1997) 'Preparation and study of novel biodegradable blends based on gelatinized starch and 1,4-trans-polyisoprene (gutta percha) for food packaging or biomedical applications', *Carbohydrate Polymers*, 34(4), pp. 291–302. doi: 10.1016/S0144-8617(97)00085-4.
- Avella, M. *et al.* (2000) 'Preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites', *Polymer*. doi: 10.1016/S0032-3861(99)00663-1.
- Averous, L. *et al.* (2000) 'Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone', *Polymer*, 41(11), pp. 4157–4167. doi: 10.1016/S0032-3861(99)00636-9.
- Averous, L. and Boquillon, N. (2004) 'Bicomposites based on plasticized starch:

- thermal and mechanical behaviours', *Carbohydrate Polymers*, 56(2), pp. 111–122. doi: 10.1016/j.carbpol.2003.11.015.
- Avérous, L. & Fringant, C. (2001) 'Association between plasticized starch and polyesters: Processing and performances of injected biodegradable systems', *Polymer Engineering & Science*. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 41(5), pp. 727–734. doi: 10.1002/pen.10768.
- Azeredo, H. M. C. *et al.* (2009) 'Nanocomposite Edible Films from Mango Puree Reinforced with Cellulose Nanofibers', *Journal of Food Science*, 74(5), pp. N31–N35. doi: 10.1111/j.1750-3841.2009.01186.x.
- Bastioli, C. (1998) 'Properties and applications of Mater-Bi starch-based materials', *Polymer Degradation and Stability*, 59(1–3), pp. 263–272. doi: 10.1016/S0141-3910(97)00156-0.
- Belgacem, M. N. & Gandini, A. (2008) 'Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources'.
- BeMiller, J. N. & Whistler, R. L. (2009) *Starch : chemistry and technology*.
- Bergo, P. V. A. *et al.* (2008) 'Physical properties of edible films based on cassava starch as affected by the plasticizer concentration', *Packaging Technology and Science*. John Wiley & Sons, Ltd., 21(2), pp. 85–89. doi: 10.1002/pts.781.
- Bertuzzi, M. A. *et al.* (2007) 'Water vapor permeability of edible starch based films', *Journal of Food Engineering*, 80(3), pp. 972–978. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2006.07.016.
- Norman *et al.* (1990) Biodegradable shaped products and the method of preparation thereof. US 5035930 A Patent.
- Felix *et al.* (1980) Biodegradable starch-based blown films'. US4337181 A
- Biswas, A. *et al.* (2006) 'Complexation and blending of starch, poly(acrylic acid), and poly(N-vinyl pyrrolidone)'. doi: 10.1016/j.carbpol.2006.01.035.
- Bortnick, N. M. *et al.* (1996) 'Melt-processed polymer blends'.
- Broz, M. (2003) 'Structure and mechanical properties of poly(D,L-lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends', *Biomaterials*, 24(23), pp. 4181–4190. doi: 10.1016/S0142-9612(03)00314-4.
- Buléon, A. *et al.* (1998) 'Starch granules: structure and biosynthesis', *International Journal of Biological Macromolecules*, 23, pp. 85–112.
- Cairncross, R. A. *et al.* (no date) 'Moisture Sorption, Transport, and Hydrolytic

Degradation in Polylactide’.

- Campos, C. A., Gerschenson, L. N. & Flores, S. K. (2011) ‘Development of Edible Films and Coatings with Antimicrobial Activity’, *Food and Bioprocess Technology*. Springer-Verlag, 4(6), pp. 849–875. doi: 10.1007/s11947-010-0434-1.
- de Carvalho, A. J., Curvelo, A. A. & Agnelli, J. A. . (2001) ‘A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin’, *Carbohydrate Polymers*, 45(2), pp. 189–194. doi: 10.1016/S0144-8617(00)00315-5.
- Carvalho, A. J. F. *et al.* (2005) ‘Thermoplastic starch modification during melt processing: Hydrolysis catalyzed by carboxylic acids’, *Carbohydrate Polymers*, 62(4), pp. 387–390. doi: 10.1016/j.carbpol.2005.08.025.
- Chandra, R. & Rustgi, R. (1998) ‘Biodegradable Polymers’, *Prog. Polym. Sci*, 23, pp. 1273–1335.
- Chuayjuljit, S. *et al.* (2017) ‘Effects of poly(butylene adipate- *co* -terephthalate) and ultrafined wollastonite on the physical properties and crystallization of recycled poly(ethylene terephthalate)’, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 23(2), pp. 106–116. doi: 10.1002/vnl.21489.
- Delgado Aguilar, M. (2015) ‘Nanotecnología en el sector papelerero: mejoras en calidad y permanencia de las fibras de alto rendimiento y secundarias en una economía circular mediante el uso de nanofibras y el refinado enzimático’. Tesis doctoral
- Delville, J. *et al.* (2003) ‘Influence of photocrosslinking on the retrogradation of wheat starch based films’, *Carbohydrate Polymers*, 53(4), pp. 373–381. doi: 10.1016/S0144-8617(03)00141-3.
- Dias, A. B. *et al.* (2010) ‘Biodegradable films based on rice starch and rice flour’, *Journal of Cereal Science*, 51(2), pp. 213–219. doi: 10.1016/j.jcs.2009.11.014.
- Duncan, T. V. (2011) ‘Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors’, *Journal of Colloid and Interface Science*, 363(1), pp. 1–24. doi: 10.1016/j.jcis.2011.07.017.
- Durrani, C. M. & Donald, A. M. (1995) ‘Physical characterisation of amylopectin gels’, *Polymer Gels and Networks*, 3(1), pp. 1–27. doi: 10.1016/0966-7822(94)00005-R.
- Fama, L. *et al.* (2006) ‘Physical characterization of cassava starch biofilms with special reference to dynamic mechanical properties at low temperatures’,

- Carbohydrate Polymers*, 66(1), pp. 8–15. doi: 10.1016/j.carbpol.2006.02.016.
- Fishman, M. *et al.* (2000) 'Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol', *Carbohydrate Polymers*, 41(4), pp. 317–325. doi: 10.1016/S0144-8617(99)00117-4.
- Flores, S. *et al.* (2007) 'Mass transport properties of tapioca-based active edible films', *Journal of Food Engineering*, 81(3), pp. 580–586. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2006.12.010.
- Follain, N. *et al.* (2006) 'Quaternary starch based blends: Influence of a fourth component addition to the starch/water/glycerol system', *Carbohydrate Polymers*, 63(3), pp. 400–407. doi: 10.1016/j.carbpol.2005.09.008.
- Gallant, D. J., Bouchet, B. & Baldwin, P. M. (1997) 'Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization', *Carbohydrate Polymers*, 32(3–4), pp. 177–191. doi: 10.1016/S0144-8617(97)00008-8.
- Garcia, M. A., Martino, M. N. & Zaritzky, N. E. (2000) 'Lipid Addition to Improve Barrier Properties of Edible Starch-based Films and Coatings', *Journal of Food Science*. Blackwell Publishing Ltd, 65(6), pp. 941–944. doi: 10.1111/j.1365-2621.2000.tb09397.x.
- George H. Robertson, *et al.* (2005) 'Native or Raw Starch Digestion: A Key Step in Energy Efficient Biorefining of Grain'. American Chemical Society . doi: 10.1021/JF051883M.
- Gomez, M. H. & Aguilera, J. M. (1984) 'A Physicochemical Model for Extrusion of Corn Starch', *Journal of Food Science*. Blackwell Publishing Ltd, 49(1), pp. 40–43. doi: 10.1111/j.1365-2621.1984.tb13664.x.
- Gontard, N., Guilbert, S. & Cuq, J.-L. (1993) 'Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film', *Journal of Food Science*, 58(1), pp. 206–211. doi: 10.1111/j.1365-2621.1993.tb03246.x.
- Griffin, G. J. L. (1994) Chemistry and technology of biodegradable polymers.
- Gulmine, J. V *et al.* (2002) 'Polyethylene characterization by FTIR', *Polymer Testing*, 21, pp. 557–563.
- Gupta, A. P. & Kumar, V. (2007) 'New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique'. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045.
- Gurgel, M. *et al.* (2011) 'Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review',

- European Polymer Journal*, 47, pp. 254–263. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011.
- Hansen, N. M. L. *et al.* (2012) 'Properties of plasticized composite films prepared from nanofibrillated cellulose and birch wood xylan', *Cellulose*. Springer Netherlands, 19(6), pp. 2015–2031. doi: 10.1007/s10570-012-9764-7.
- Hietala, M., Mathew, A. P. & Oksman, K. (2013) 'Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion', *European Polymer Journal*, 49(4), pp. 950–956. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2012.10.016.
- Hoover, R. (2001) 'Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review', *Carbohydrate Polymers*, 45(3), pp. 253–267. doi: 10.1016/S0144-8617(00)00260-5.
- Hu, G., Chen, J. & Gao, J. (2009) 'Preparation and characteristics of oxidized potato starch films', *Carbohydrate Polymers*, 76(2), pp. 291–298. doi: 10.1016/j.carbpol.2008.10.032.
- Hubbe, M. A. *et al.* (2017) 'Nanocellulose in Thin Films, Coatings, and Plies for Packaging Applications: A Review', *BioResources*, 12(1), pp. 2143–2233. doi: 10.15376/biores.12.1.2143-2233.
- Huneault, M. A. & Li, H. (2006) 'Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends', 48, pp. 270–280. doi: 10.1016/j.polymer.2006.11.023.
- Jamshidian, M. *et al.* (2010) 'Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies', *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. Blackwell Publishing Inc, 9(5), pp. 552–571. doi: 10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x.
- Jarowenko, W. (1977) 'Starch based adhesives', *Handbook of adhesives*.
- Jayasekara, R. *et al.* (2004) 'Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films', *Polymer Testing*, 23(1), pp. 17–27. doi: 10.1016/S0142-9418(03)00049-7.
- Jenkins, P. J., Cameron, R. E. & Donald, A. M. (1993) 'A Universal Feature in the Structure of Starch Granules from Different Botanical Sources', *Starch - Stärke*. WILEY-VCH Verlag GmbH, 45(12), pp. 417–420. doi: 10.1002/star.19930451202.

- Jiménez, A. *et al.* (2012a) 'Edible and Biodegradable Starch Films: A Review', *Food and Bioprocess Technology*. Springer-Verlag, 5(6), pp. 2058–2076. doi: 10.1007/s11947-012-0835-4.
- Jiménez, A. *et al.* (2012b) 'Effect of re-crystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids', *Food hydrocolloids*, 26, pp. 302–310. doi: 10.1016/j.foodhyd.2011.06.009.
- Jiménez Marco, A. (2013) Propiedades de films de almidón de maíz. Influencia de la incorporación de lípidos, biopolímeros y compuestos bioactivos, Riunet. Universitat Politècnica de València. Tesis doctoral
- Kalichevsky, M. T. and Blanshard, J. M. V. (1993) 'The effect of fructose and water on the glass transition of amylopectin', *Carbohydrate Polymers*, 20(2), pp. 107–113. doi: 10.1016/0144-8617(93)90085-I.
- Kaplan, D. L. (1998) 'Introduction to Biopolymers from Renewable Resources', in *Biopolymers from Renewable Resources*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 1–29. doi: 10.1007/978-3-662-03680-8_1.
- Koenig, M. F. & Huang, S. J. (1995) 'Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives', *Polymer*, 36(9), pp. 1877–1882. doi: 10.1016/0032-3861(95)90934-T.
- Kotnis, M. A., O'Brien, G. S. & Willett, J. L. (1995) 'Processing and mechanical properties of biodegradable Poly(hydroxybutyrate-co-valerate)-starch compositions', *Journal of Environmental Polymer Degradation*. Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers, 3(2), pp. 97–105. doi: 10.1007/BF02067485.
- Lagaly, G. (1999) 'Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites', *Applied Clay Science*. (Accessed: 23 April 2017).
- Lawton, B. T., Henderson, G. A. & Derlatka, E. J. (1972) 'The effects of extruder variables on the gelatinisation of corn starch', *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 50(2), pp. 168–172. doi: 10.1002/cjce.5450500205.
- Lewitus, D. *et al.* (2006) 'The Effect of Nanoclays on the Properties of PLLA-modified Polymers Part 1: Mechanical and Thermal Properties'. doi: 10.1007/s10924-006-0007-6.

- Li, M. *et al.* (2011) 'Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents', *Journal of Food Engineering*, 106, pp. 95–101. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.04.021.
- Li, S. & McCarthy, S. (1999) 'Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide)', *Biomaterials*, 20, pp. 35–44.
- Liao, H.-T. & Wu, C.-S. (2003) 'Study on the properties of polyethylene-octene elastomer/wood flour blends', *Journal of Applied Polymer Science*. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 88(8), pp. 1919–1924. doi: 10.1002/app.11858.
- Lim, L.-T., Auras, R. and Rubino, M. (2008) 'Processing technologies for poly(lactic acid)', *Progress in Polymer Science*, 33(8), pp. 820–852. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.
- Liu, Q. & Thompson, D. B. (1998) 'Retrogradation of *du wx* and *su2 wx* Maize Starches After Different Gelatinization Heat Treatments', *Cereal Chemistry*, 75(6), pp. 868–874. doi: 10.1094/CCHEM.1998.75.6.868.
- López-Rodríguez, N. *et al.* (2006) 'Crystallization, morphology, and mechanical behavior of polylactide/poly(ϵ -caprolactone) blends', *Polymer Engineering & Science*. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 46(9), pp. 1299–1308. doi: 10.1002/pen.20609.
- López, O. V., García, M. A. & Zaritzky, N. E. (2008) 'Film forming capacity of chemically modified corn starches', *Carbohydrate Polymers*, 73(4), pp. 573–581. doi: 10.1016/j.carbpol.2007.12.023.
- Lourdin, D., Valle, G. Della & Colonna, P. (1995) 'Influence of amylose content on starch films and foams', *Carbohydrate Polymers*, 27(4), pp. 261–270. doi: 10.1016/0144-8617(95)00071-2.
- Mali, S. *et al.* (2005) 'Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect'. doi: 10.1016/j.carbpol.2005.01.003.
- Malpass, D. B. (2010) *Introduction to Industrial Polyethylene Properties, Catalysts, and Processes*. John Wiley & Sons.
- Mani, R. and Bhattacharya, M. (1998) 'Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends—III. Effect of amylopectin to amylose ratio in starch', *European Polymer Journal*, 34(10), pp. 1467–1475. doi:

10.1016/S0014-3057(97)00273-5.

- Mano, J. F., Koniarova, D. & Reis, R. L. (2003) 'Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability', *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. Kluwer Academic Publishers, 14(2), pp. 127–135. doi: 10.1023/A:1022015712170.
- Marousis, S. N. & Saravagos, G. D. (1990) 'Density and Porosity in Drying Starch Materials', *Journal of Food Science*. Blackwell Publishing Ltd, 55(5), pp. 1367–1372. doi: 10.1111/j.1365-2621.1990.tb03939.x.
- Martin, O. & Avérous, L. (2001) 'Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems', *Polymer*, 42(14), pp. 6209–6219. doi: 10.1016/S0032-3861(01)00086-6.
- Massey, L. K. & Plastics Design Library. (2003) Permeability properties of plastics and elastomers : a guide to packaging and barrier materials.
- Mittal, V. (2010) Barrier properties of polymer clay nanocomposites. Nova Science Publishers.
- Molinaro, S. *et al.* (2013) 'Effect of nanoclay-type and PLA optical purity on the characteristics of PLA-based nanocomposite films', *Journal of Food Engineering*, 117(1), pp. 113–123. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2013.01.021.
- Müller, C. M. O., Laurindo, J. B. & Yamashita, F. (2011) 'Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films', *Industrial Crops and Products*, 33(3), pp. 605–610. doi: 10.1016/j.indcrop.2010.12.021.
- Nasri-Nasrabadi, B., Behzad, T. & Bagheri, R. (2014) 'Preparation and characterization of cellulose nanofiber reinforced thermoplastic starch composites', *Fibers and Polymers*. The Korean Fiber Society, 15(2), pp. 347–354. doi: 10.1007/s12221-014-0347-0.
- Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation (2006). 'Chemical properties of common films'.
- Osés, J. *et al.* (2009) 'Potato starch edible films to control oxidative rancidity of polyunsaturated lipids: effects of film composition, thickness and water activity', *International Journal of Food Science & Technology*. Blackwell Publishing Ltd, 44(7), pp. 1360–1366. doi: 10.1111/j.1365-2621.2009.01965.x.

- Otey, F. H. & Doane, W. M. (1984) 'Chapter XI – Chemicals from starch', in *Starch: Chemistry and Technology*, pp. 389–416. doi: 10.1016/B978-0-12-746270-7.50017-3.
- Otey, F. H., Westhoff, R. P. & Russell, C. R. (1977) 'Biodegradable Films from Starch and Ethylene-Acrylic Acid Copolymer', *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. American Chemical Society, 16(4), pp. 305–308. doi: 10.1021/i360064a009.
- Paes, S. S., Yakimets, I. and Mitchell, J. R. (2008) 'Influence of gelatinization process on functional properties of cassava starch films', *Food Hydrocolloids*, 22(5), pp. 788–797. doi: 10.1016/j.foodhyd.2007.03.008.
- Park, J. W. *et al.* (2000) 'Biodegradable polymer blends of poly(L-lactic acid) and gelatinized starch', *Polymer Engineering & Science*. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 40(12), pp. 2539–2550. doi: 10.1002/pen.11384.
- Pushpadass, H. A., Marx, D. B. & Hanna, M. A. (2008) 'Effects of Extrusion Temperature and Plasticizers on the Physical and Functional Properties of Starch Films', *Starch - Stärke*. WILEY-VCH Verlag, 60(10), pp. 527–538. doi: 10.1002/star.200800713.
- Ratnayake, W. S. & Jackson, D. S. (2006) 'A new insight into the gelatinization process of native starches'. doi: 10.1016/j.carbpol.2006.06.025.
- Ren, J. *et al.* (2009) 'Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate)', *Carbohydrate Polymers*, 77(3), pp. 576–582. doi: 10.1016/j.carbpol.2009.01.024.
- Rhim, J.-W., Hong, S.-I. & Ha, C.-S. (2009) 'Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films', *LWT - Food Science and Technology*, 42(2), pp. 612–617. doi: 10.1016/j.lwt.2008.02.015.
- Rhim, J.-W. & Ng, P. K. W. (2007) 'Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications', *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. Taylor & Francis Group, 47(4), pp. 411–433. doi: 10.1080/10408390600846366.
- Rincon Lasprilla, A. J. *et al.* (no date) 'Synthesis and Characterization of Poly (Lactic Acid) for Use in Biomedical Field'.

- Robertson, G. L. (2017) 'Food Packaging and Shelf Life A Practical Guide'.
- Rodriguez-Gonzalez, F. ., Ramsay, B. . & Favis, B. . (2003) 'High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene', *Polymer*, 44(5), pp. 1517–1526. doi: 10.1016/S0032-3861(02)00907-2.
- Rodríguez, M. et al. (2006) 'Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films', *Food Research International*, 39(8), pp. 840–846. doi: 10.1016/j.foodres.2006.04.002.
- Rooney, M. L. (1995) 'Overview of active food packaging', in *Active Food Packaging*. Boston, MA: Springer US, pp. 1–37. doi: 10.1007/978-1-4615-2175-4_1.
- Rouilly, A., Rigal, L. & Gilbert, R. G. (2004) 'Synthesis and properties of composites of starch and chemically modified natural rubber'. doi: 10.1016/j.polymer.2004.09.043.
- Savadekar, N. R. and Mhaske, S. T. (2012) 'Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films', *Carbohydrate Polymers*, 89(1), pp. 146–151. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.02.063.
- Schmidt, D., Shah, D. & Giannelis, E. P. (2002) 'New advances in polymer/layered silicate nanocomposites', *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(3), pp. 205–212. doi: 10.1016/S1359-0286(02)00049-9.
- Schwach, E. & Avérous, L. (2004) 'Starch-based biodegradable blends: morphology and interface properties', *Polymer International*. John Wiley & Sons, Ltd., 53(12), pp. 2115–2124. doi: 10.1002/pi.1636.
- Seidenstücker, T. & Fritz, H.-G. (1998) 'Innovative biodegradable materials based upon starch and thermoplastic poly(ester-urethane) (TPU)', *Polymer Degradation and Stability*, 59(1–3), pp. 279–285. doi: 10.1016/S0141-3910(97)00199-7.
- Shogren, R. , Lawton, J. & Tiefenbacher, K. . (2002) 'Baked starch foams: starch modifications and additives improve process parameters, structure and properties', *Industrial Crops and Products*, 16(1), pp. 69–79. doi: 10.1016/S0926-6690(02)00010-9.
- Simmons, S. & Thomas, E. L. (1995) 'Structural characteristics of biodegradable thermoplastic starch/poly(ethylene–vinyl alcohol) blends', *Journal of Applied Polymer Science*. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 58(12),

pp. 2259–2285. doi: 10.1002/app.1995.070581215.

Simões, C. L., Viana, J. C. & Cunha, A. M. (2009) 'Mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone) and poly(lactic acid) blends', *Journal of Applied Polymer Science*, 112(1), pp. 345–352. doi: 10.1002/app.29425.

Sinha Ray, S. & Okamoto, M. (2003) 'Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing'. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002.

Sinharay, S. & Bousmina, M. (2005) 'Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world', *Progress in Materials Science*, 50(8), pp. 962–1079. doi: 10.1016/j.pmatsci.2005.05.002.

Smith, A. M. (2001) 'The Biosynthesis of Starch Granules', *Biomacromolecules*, 2(2), pp. 335–341. doi: 10.1021/bm000133c.

Souza, A. C. *et al.* (2012) 'Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature', *LWT - Food Science and Technology*, 46(1), pp. 110–117. doi: 10.1016/j.lwt.2011.10.018.

Srichuwong, S. *et al.* (2005) 'Starches from different botanical sources I: Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility', *Carbohydrate Polymers*, 60(4), pp. 529–538. doi: 10.1016/j.carbpol.2005.03.004.

St-Pierre, N. *et al.* (1997) 'Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends', 38(3), pp. 647–655. Available at: <http://my.chemeng.queensu.ca/people/Faculty/JulianaRamsay/files/sdarticle5.pdf> (Accessed: 20 April 2017).

Strapasson, R. *et al.* (no date) 'Material Properties Tensile and impact behavior of polypropylene/low density polyethylene blends'. doi: 10.1016/j.polymertesting.2005.01.001.

Svagan, A. J. *et al.* (2012) 'Transparent Films Based on PLA and Montmorillonite with Tunable Oxygen Barrier Properties'. doi: 10.1021/bm201438m.

Talja, R. A. *et al.* (2006) 'Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films'. doi: 10.1016/j.carbpol.2006.05.019.

- Talja, R. A. *et al.* (2008) 'Effect of type and content of binary polyol mixtures on physical and mechanical properties of starch-based edible films', *Carbohydrate Polymers*, 71(2), pp. 269–276. doi: 10.1016/j.carbpol.2007.05.037.
- Tan, I. *et al.* (2004) 'Investigation of the starch gelatinisation phenomena in water–glycerol systems: application of modulated temperature differential scanning calorimetry', *Carbohydrate Polymers*, 58(2), pp. 191–204. doi: 10.1016/j.carbpol.2004.06.038.
- Tegge, G. (1987) 'Starch: Properties and Potential. Ed. by T. Galliard. Volume 13 of Critical Reports on Applied Chemistry. Published for the Society of Chemical Industry by John Wiley & Sons, Chichester 1987. ISBN 0-471-91326-X. 150 pages, with numerous tables and figures. Hardcover £ 31.00', *Starch - Stärke*. WILEY-VCH Verlag GmbH, 39(10), pp. 374–374. doi: 10.1002/star.19870391023.
- Tharanathan, R. (2003) 'Biodegradable films and composite coatings: past, present and future', *Trends in Food Science & Technology*, 14(3), pp. 71–78. doi: 10.1016/S0924-2244(02)00280-7.
- Thompson, R. C. *et al.* (2009) 'Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends.', *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences*. The Royal Society, 364(1526), pp. 2153–2166. doi: 10.1098/rstb.2009.0053.
- Thunwall, M. *et al.* (2008) 'Film blowing of thermoplastic starch', *Carbohydrate Polymers*, 71(4), pp. 583–590. doi: 10.1016/j.carbpol.2007.07.001.
- Tjong, S. C. (2006) 'Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites'. doi: 10.1016/j.mser.2006.06.001.
- Vargha, V. & Truter, P. (2005) 'Biodegradable polymers by reactive blending transesterification of thermoplastic starch with poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate)', *European Polymer Journal*, 41(4), pp. 715–726. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2004.10.044.
- Van De Velde, K. & Kiekens, P. (2002) 'Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications', *Polymer Testing*, 21, pp. 433–442. Available at: www.elsevier.com/locate/polytest (Accessed: 13 May 2017).
- Wang, H., Sun, X. & Seib, P. (2002) 'Mechanical properties of poly(lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate', *Journal of Applied*

Polymer Science. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 84(6), pp. 1257–1262. doi: 10.1002/app.10457.

Were, L., Hettiarachchy, N. S. & Coleman, M. (1999) 'Properties of Cysteine-Added Soy Protein-Wheat Gluten Films', *Journal of Food Science*. Blackwell Publishing Ltd, 64(3), pp. 514–518. doi: 10.1111/j.1365-2621.1999.tb15074.x.

Yilidrim, M. & Hettiarachchy, N. S. (1997) 'Biopolymers Produced by Cross-linking Soybean 11S Globulin with Whey Proteins using Transglutaminase', *Journal of Food Science*. Blackwell Publishing Ltd, 62(2), pp. 270–275. doi: 10.1111/j.1365-2621.1997.tb03983.x.

Yu, L. (2009) *Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources*. Wiley.

Zhang, J.-F. & Sun, X. (2004) 'Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride', *Biomacromolecules*, 5(4), pp. 1446–1451. doi: 10.1021/bm0400022.

Zhang, P. *et al.* (2005) 'Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility—a review', *Carbohydrate Polymers*, 59(4), pp. 443–458. doi: 10.1016/j.carbpol.2004.10.014.