

Treball final de grau

Estudi: Grau en Enginyeria Química

Títol: Formulació de suspensions de recobriment de paper amb elevada capacitat barrera a líquids i gasos

Document: Memòria

Alumne: Daniel Moreno Torres

Tutor: Joaquim Agustí Tarrés Farrés

Departament: Departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia
Agroalimentària (EQATA)

Àrea: Enginyeria Química

Convocatòria (Juny/2022)

ÍNDEX

ÍNDEX	ii
ÍNDEX DE TAULES	v
ÍNDEX DE FIGURES	vi
1 RESUM	2
2 ABREVIATURES	3
3 AGRAÏMENTS	4
4 INTRODUCCIÓ	5
4.1 Història del packaging	5
4.2 Qualitat del producte envasat i vida útil	8
4.2.1 Factors que afecten a la qualitat del producte.....	8
4.2.2 Processos químics i bioquímics.....	10
4.2.3 Processos microbiològics.....	12
4.2.4 Processos físics.....	12
4.3 Ús de plàstics. Packaging materials	13
4.3.1 Què són i per què plàstics?.....	14
4.3.2 La petjada dels plàstics en l'actualitat. Impacte ambiental i tendències.	16
4.4 Paper i cartró	20
4.5 Permeabilitat a gasos i vapors en packaging	24
4.6 Innovacions en agents de packaging alimentari	25
4.7 Nanotecnologia en aplicacions d'embalatge alimentari	29
4.7.1 TEMPO-mediated oxidation per a l'obtenció de CNF.....	31
4.8 Enfoc multidisciplinari per a problemes del futur	31
5 OBJECTIUS	33
6 MATERIALS I MÈTODES	35
6.1 Materials	35
6.1.1 Fase 1. Propietats barrera a aigua i vapor d'aigua	35
6.1.2 Fase 2. Resistència a olis i greixos.....	36

6.1.3	Fase 3. Propietats barrera a l'oxigen i altres gasos	38
6.1.4	Fase 4. Papers amb propietats barrera multi-objectiu.....	40
6.2	Equips.....	41
6.2.1	Pulper	41
6.2.2	Reactor atmosfèric.....	42
6.2.3	pH-metre.....	42
6.2.4	Filtre	43
6.2.5	Ultra-turrax	44
6.2.6	Sonicador	44
6.2.7	Homogeneïtzador	44
6.2.8	Balança analítica	45
6.2.9	Placa calefactora i agitador.....	46
6.2.10	Aplicador superficial	46
6.2.11	Reòmetre	47
6.2.12	Cambrà climàtica	47
6.2.13	Angle de contacte	48
6.2.14	Termo-segelladora.....	48
6.2.15	Micròmetre de pes mort	49
6.2.16	Màquina d'assajos universal Hounsfield 42	49
6.2.17	Porosímetre Gurley	50
6.2.18	Equip Scott-Bond	50
6.2.19	Rugosímetre Bendtsen	51
6.2.20	Equip Mullen.....	51
6.2.21	Equip Elmendorf	52
6.3	Mètodes	52
6.3.1	Preparació CNF	52
6.3.2	Preparació de les fulles de paper.....	54
6.3.3	Preparació de les suspensions.....	57
6.3.4	Caracterització de les suspensions	57
6.3.5	Aplicació superficial	58
6.3.6	Caracterització de les mostres.....	59
7	RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	64
7.1	Resultats per a la fase de millora de les propietats barrera a l'aigua i al vapor d'aigua	64
7.2	Resultats per a la fase de millora de les propietats barrera a olis i greixos.....	72
7.3	Resultats per a la fase de millora de les propietats barrera a l'oxigen i altres gasos....	78
7.4	Resultats per a la fase de papers amb propietats barrera multi-objectiu.....	86

7.5	Resultats de les mesures de la viscositat de les suspensions	94
8	CONCLUSIONS	97
9	PLANIFICACIÓ	100
10	RESUM DEL PRESSUPOST	104
10.1	Material utilitzat	104
10.2	Cost mà d'obra.....	105
10.3	Costos equips.....	105
11	BIBLIOGRAFIA	108
12	ANNEXOS	112
12.1	Angles de contacte de les composicions de la Fase 1	112
12.2	Imatges angle de contacte de les composicions de la Fase 1	116
12.3	Gràfiques individuals dels valors del pendent per al càlcul del WVTR de les composicions de la Fase 1	120
12.4	Angles de contacte per a les composicions de la Fase 4. Papers multi-objectiu.....	124
12.5	Imatges angle de contacte de les composicions de la Fase 4. Papers multi-objectiu..	127
12.6	Gràfics viscositats agrupats per fases	129

ÍNDEX DE TAULES

Taula 4-1. Valors màxims estimats de tolerància a l'oxigen de diversos aliments. Font: (Kirwan, 2003).	11
Taula 6-1. Taula resum de les diferents composicions plantejades per a les formulacions de la Fase 1. Font: pròpia.	36
Taula 6-2. Taula resum de les diferents composicions plantejades per a les formulacions de la Fase 2. Font: pròpia.	37
Taula 6-3. Taula resum de les diferents composicions plantejades per a les formulacions de la Fase 3. Font: pròpia.	40
Taula 6-4. Taula resum de les diferents composicions plantejades per a les formulacions de la Fase 3. Font: pròpia.	41
Taula 6-5. Composicions dels reactius per a la preparació de les solucions del kit de la grassa. Font: Norma T 559 pm-96.	62
Taula 7-1. Resum propietats físiques de les composicions de la primera fase. Font: pròpia.	64
Taula 7-2. Resum propietats mecàniques de les composicions de la primera fase. Font: pròpia.	66
Taula 7-3. Resum propietats òptiques de les composicions de la primera fase. Font: pròpia.	67
Taula 7-4. Taula resum de les velocitats de mullada calculades per a cada composició. Font: pròpia.	70
Taula 7-5. Valors del pendent, R^2 i WVTR de totes les composicions i del paper inicial. Font: pròpia.	72
Taula 7-6. Resum propietats físiques de les composicions de la segona fase. Font: pròpia.	73
Taula 7-7. Resum propietats mecàniques de les composicions de la segona fase. Font: pròpia.	75
Taula 7-8. Resum propietats òptiques de les composicions de la segona fase. Font: pròpia.	76
Taula 7-9. Taula resum dels números del test del kit de la grassa obtinguts per a cada composició. Font: pròpia.	77
Taula 7-10. Resum propietats físiques de les composicions de la tercera fase. Font: pròpia.	79
Taula 7-11. Resum propietats mecàniques de les composicions de la tercera fase. Font: pròpia.	81
Taula 7-12. Resum propietats òptiques de les composicions de la tercera fase. Font: pròpia.	82
Taula 7-13. Taula resum dels números del test del kit de la grassa obtinguts per a cada composició. Font: pròpia.	82
Taula 7-14. Valors del pendent, R^2 i WVTR de totes les composicions i del paper inicial. Font: pròpia.	85
Taula 7-15. Resum propietats físiques de les composicions de la última fase. Font: pròpia.	86
Taula 7-16. Resum propietats mecàniques de les composicions de la quarta fase. Font: pròpia.	88
Taula 7-17. Resum propietats òptiques de les composicions de la quarta fase. Font: pròpia.	88
Taula 7-18. Taula resum velocitats de mullada calculades per a cada composició de la fase multi-objectiu. Font: pròpia.	90
Taula 7-19. Valors del pendent, R^2 i WVTR de totes les composicions i del paper inicial. Font: pròpia.	92
Taula 7-20. Taula resum dels números del test del kit de la grassa obtinguts per a cada composició. Font: pròpia.	92
Taula 10-1. Costos materials utilitzats durant el projecte. Font: pròpia.	104
Taula 10-2. Cost mà d'obra del projecte. Font: pròpia.	105
Taula 10-3. Costos equips del projecte. Font: pròpia.	106
Taula 10-4. Resum del cost total del projecte. Font: pròpia.	107

ÍNDEX DE FIGURES

Figura 4-1. Primeres mostres de packaging alimentari en l'antiguitat. Font: (Perez, n.d.)	5
Figura 4-2. Estructura química del polietilè. Font: (Mariano, 2012)	14
Figura 4-3. Estructura química del tereftalat de polietilè (PET). Font: (Jaramillo et al., 2014)	15
Figura 4-4. Estructura química del poliestirè. Font: (Los Plásticos: Materiales de Nuestro Tiempo., 1991)	16
Figura 4-5. Producció mundial de materials de plàstic per regions (2013). Font: (Gourmelon, 2015).	17
Figura 4-6. Ús dels materials plàstics per sectors en Europa i als Estats Units. Font: (Gourmelon, 2015).	17
Figura 4-7. Contaminació per materials plàstics dels diferents oceans (2014). Font: (Gourmelon, 2015)	18
Figura 4-8. Exemple superfície paper kraft. Font: (Textura de Papel Kraft: Fotografia de Stock © Xamtiw #129671756 Depositphotos, n.d.)	20
Figura 4-9. Exemple superfície paper sulfit. Font: (High Quality White Sulphite Wrapping Paper - MG Papers(Id:10810458). Buy Germany Sulphite Paper, White, European Origin - EC21, n.d.)	21
Figura 4-10. Exemple superfície paper resistent al greix. Font: (Papel Resistente a La Grasa Para Empaquetado de Alimentos - China Papel Resistente a La Grasa, Blanqueadas, n.d.)	21
Figura 4-11. Exemple superfície paper 'Glassine'. Font: (Papel De Envoltorio De Alimentos À Prova De Óleo - Buy Wrapping Glassine Paper, Food Glassine Paper, Glassine Paper Product on Alibaba.Com, n.d.)	22
Figura 4-12. Exemple superfície paper pergamí. Font: (White Parchment Paper, For Baking, Rs 250 /Piece Maa Kalyani Paper House ID: 22722799197, n.d.)	22
Figura 4-13. Exemple superfície 'white board'. Font: (White Paper Board at Rs 40/Kg Paperboard ID: 12829513112, n.d.)	23
Figura 4-14. Exemple superfície tauler sòlid. Font: (Tablero De Papel Blanco De Sulfato Blanqueado Sólido, C1s Sbs, Fbb -)	23
Figura 4-15. Exemple superfície aglomerat. Font: (Tauler Aglomerat Ignífug de Partícules 2800x2070x19mm, n.d.)	24
Figura 4-16. Exemple superfície tauler de fibres. Font: (White Top Testliner Paper - Fluting Paper Manufacturers PG Paper, n.d.)	24
Figura 4-17. Esquema de preparació d'envasat utilitzant el mètode MAP. Font: (MAP Packaging - Super Sealer Australia, n.d.)	26
Figura 4-18. Test per a l'avaluació de l'atmosfera d'un producte envasat per MAP. Font: (MOCON, n.d.)	26
Figura 4-19. Classificació de nanomaterials de cel·lulosa (TAPPI WI3021). Font: (Mariano et al., 2014)	30
Figura 4-20. Esquema simplificat reacció oxidació TEMPO. Font: (da Silva Perez et al., 2003).	31
Figura 6-1. Estructura química del Pullulan. Font: (Cozzolino et al., 2016).	39
Figura 6-2. Estructura química del Borax. Font: (Cozzolino et al., 2016).	39
Figura 6-3. Il·lustració del pulper. Font: pròpia.	42
Figura 6-4. Il·lustració reactor atmosfèric sense el sistema d'agitació. Font: pròpia.	42
Figura 6-5. Il·lustració pH-metre. Font: pròpia.	43
Figura 6-6. Il·lustració del sistema de filtració, bomba i pulmó. Font: pròpia.	43
Figura 6-7. Il·lustració filtre. Font: pròpia.	43
Figura 6-8. Il·lustració ultra-turrax. Font: pròpia.	44
Figura 6-9. Il·lustració sonicador d'ultrasons. Font: pròpia.	44
Figura 6-10. Il·lustració homogeneïtzador alta pressió. Font: pròpia.	45
Figura 6-11. Il·lustració balança analítica. Font: pròpia.	45
Figura 6-12. Il·lustració sistema de placa calefactora més agitador mecànic. Font: pròpia.	46
Figura 6-13. Il·lustració equip d'aplicació superficial amb les diferents barres (dreta de la imatge). Font: pròpia.	46
Figura 6-14. Il·lustració equip reòmetre (esquerra) i reòmetre més ordinador (dreta). Font: pròpia.	47
Figura 6-15. Il·lustració cambra climàtica ajustada a 23°C i 50% HR. Font: pròpia.	47
Figura 6-16. Il·lustració equip per a la mesura d'angle de contacte. Font: pròpia.	48
Figura 6-17. Il·lustració màquina termo-segelladora. Font: pròpia.	48
Figura 6-18. Il·lustració del micròmetre de pes mort. Font: pròpia.	49
Figura 6-19. Il·lustració màquina d'assajos universal Hounsfield 42. Font: pròpia.	49
Figura 6-20. Il·lustració del porosímetre Gurley. Font: pròpia.	50
Figura 6-21. Il·lustració equip Scott-Bond. Font: pròpia.	50
Figura 6-22. Il·lustració rugosímetre Bendtsen. Font: pròpia.	51
Figura 6-23. Il·lustració equip Mullen. Font: pròpia.	51
Figura 6-24. Il·lustració equip Elmendorf. Font: pròpia.	52
Figura 6-25. Esquematització del procés de producció de nanofibres de cel·lulosa. Font: pròpia.	53

Figura 6-26. Primer pas per a la preparació de la mostra per al recobriment. Font: pròpia.....	55
Figura 6-27. Segon pas per a la preparació de la mostra per al recobriment. Font: pròpia.....	55
Figura 6-28. Tercer pas per a la preparació de la mostra per al recobriment. Font: pròpia.....	56
Figura 6-29. Quart pas per a la preparació de la mostra per al recobriment. Font: pròpia.....	56
Figura 6-30. Resultat final de la preparació de la mostra per al recobriment. Font: pròpia.....	56
Figura 6-31. Mostres col·locades i fixades a l'aplicador. Font: pròpia.....	57
Figura 6-32. Codi QR amb enllaç a vídeo demostratiu d'un exemple d'aplicació superficial d'una suspensió de CNF en el suport base inicial. Cal escanejar per a poder visualitzar-lo. Font: pròpia.....	59
Figura 6-33. Representació de la deposició de gotes sobre el suport per a la mesura de l'angle de contacte. Font: pròpia.....	61
Figura 6-34. Muntatge de l'equip per a la mesura de l'angle de contacte. Preparació de la mostra i de la xeringa amb aigua. Font: pròpia.....	61
Figura 7-1. Resum dels increments de gramatge de les composicions de la primera fase, marcant diferència en el tipus d'aplicador utilitzat. Font: pròpia.....	65
Figura 7-2. Imatge de l'angle de contacte de la composició 1.4. Font: pròpia.....	67
Figura 7-3. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per al paper base inicial. Font: pròpia.....	68
Figura 7-4. Evolució de l'angle de contacte per a totes les composicions. Font: pròpia.....	69
Figura 7-5. Representació gràfica de l'evolució de l'increment de gramatge en funció del temps per a cada composició, incloent el paper inicial. Font: pròpia.....	71
Figura 7-6. Resum dels increments de gramatge de les composicions de la segona fase, marcant diferència en el tipus d'aplicador utilitzat. Font: pròpia.....	74
Figura 7-7. Representació de la millora obtinguda en els kits de la grassa en les diferents composicions en comparació al valor del suport inicial. Font: pròpia.....	78
Figura 7-8. Resum dels increments de gramatge de les composicions de la tercera fase, marcant diferència en el tipus d'aplicador utilitzat. Font: pròpia.....	80
Figura 7-9. Representació de la millora obtinguda en els kits de la grassa en les diferents composicions en comparació al valor del suport inicial. Font: pròpia.....	83
Figura 7-10. Representació gràfica de l'evolució de l'increment de gramatge en funció del temps per a cada composició de la tercera fase, incloent el paper inicial. Font: pròpia.....	84
Figura 7-11. Resum dels increments de gramatge de les composicions de la última fase. Font: pròpia.....	87
Figura 7-12. Evolució de l'angle de contacte per a totes les composicions multi-objectiu. Font: pròpia.....	89
Figura 7-13. Representació gràfica de l'evolució de l'increment de gramatge en funció del temps per a cada composició de la quarta fase, incloent el paper inicial. Font: pròpia.....	91
Figura 7-14. Representació de la millora obtinguda en els kits de la grassa en les diferents composicions en comparació al valor del suport inicial. Font: pròpia.....	93
Figura 7-15. Gràfic resum amb les mesures de les viscositats de l'aigua i de les mostres més significatives. Font: pròpia.....	95
Figura 9-1. Planificació projecte corresponent a la Fase inicial i Fase 1 experimental. Font: pròpia.....	101
Figura 9-2. Planificació projecte corresponent a les Fases 2 i 3 experimentals. Font: pròpia.....	102
Figura 9-3. Planificació projecte corresponent a la Fase 4 experimental i Fase teòrica. Font: pròpia.....	103
Figura 10-1. Resum dels pressupostos del projecte en un gràfic de sectors. Font: pròpia.....	107
Figura 12-1. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per al paper base inicial. Font: pròpia.....	112
Figura 12-2. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 1.1. Font: pròpia.....	112
Figura 12-3. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 1.2. Font: pròpia.....	113
Figura 12-4. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 1.3. Font: pròpia.....	113
Figura 12-5. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 1.4. Font: pròpia.....	114
Figura 12-6. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 1.5. Font: pròpia.....	114
Figura 12-7. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 1.6. Font: pròpia.....	115
Figura 12-8. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 1.7. Font: pròpia.....	115
Figura 12-9. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 1.8. Font: pròpia.....	116
Figura 12-10. Imatge angle de contacte suport base inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.....	116
Figura 12-11. Imatge angle de contacte composició 1.1 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.....	117
Figura 12-12. Imatge angle de contacte composició 1.2 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.....	117
Figura 12-13. Imatge angle de contacte composició 1.3 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.....	117
Figura 12-14. Imatge angle de contacte composició 1.4 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.....	118
Figura 12-15. Imatge angle de contacte composició 1.5 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.....	118
Figura 12-16. Imatge angle de contacte composició 1.6 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.....	118
Figura 12-17. Imatge angle de contacte composició 1.7 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.....	119

Figura 12-18. Imatge angle de contacte composició 1.8 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.	119
Figura 12-19. Gràfic pendent WVTR paper inicial. Font: pròpia.	120
Figura 12-20. Gràfic pendent WVTR de la composició 1.1. Font: pròpia.	120
Figura 12-21. Gràfic pendent WVTR de la composició 1.2. Font: pròpia.	121
Figura 12-22. Gràfic pendent WVTR de la composició 1.3. Font: pròpia.	121
Figura 12-23. Gràfic pendent WVTR de la composició 1.4. Font: pròpia.	122
Figura 12-24. Gràfic pendent WVTR de la composició 1.5. Font: pròpia.	122
Figura 12-25. Gràfic pendent WVTR de la composició 1.6. Font: pròpia.	123
Figura 12-26. Gràfic pendent WVTR de la composició 1.7. Font: pròpia.	123
Figura 12-27. Gràfic pendent WVTR de la composició 1.8. Font: pròpia.	124
Figura 12-28. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 4.1. Font: pròpia. .	124
Figura 12-29. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 4.2. Font: pròpia. .	125
Figura 12-30. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 4.3. Font: pròpia. .	125
Figura 12-31. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 4.4. Font: pròpia. .	126
Figura 12-32. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 4.5. Font: pròpia. .	126
Figura 12-33. Imatge angle de contacte composició 4.1 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.	127
Figura 12-34. Imatge angle de contacte composició 4.2 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.	127
Figura 12-35. Imatge angle de contacte composició 4.3 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.	127
Figura 12-36. Imatge angle de contacte composició 4.4 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.	128
Figura 12-37. Imatge angle de contacte composició 4.5 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.	128
Figura 12-38. Mesura de les viscositats de les suspensions de la Fase 1, a 50 °C. Font: pròpia.....	129
Figura 12-39. Mesura de les viscositats de les suspensions de la Fase 2, a 50 °C. Font: pròpia.....	129
Figura 12-40. Mesura de les viscositats de les suspensions de la Fase 3, a 50 °C. Font: pròpia.....	130

1 RESUM

Actualment, la majoria de productes desenvolupats per ser utilitzats en la indústria de l'embalatge estan basats en materials plàstics. No obstant, tant la consciència ambiental creixent, com les regulacions elaborades per la unió europea sobre els productes plàstics, requereixen de la seva substitució. En aquest sentit, els productes de base paperera, es plantegen com la principal alternativa. L'elevada demanda de propietats barrera requerides en els materials utilitzats en la majoria de les aplicacions d'embalatge (principalment sector alimentari), dificulten la completa eliminació del plàstic.

Així doncs, es planteja en aquest estudi el desenvolupament de diferents formulacions de recobriments sobre paper, que permetin assolir les propietats requerides eliminant la presència de plàstics.

Per tal d'assolir aquest objectiu es plantejaran diferents formulacions per tal de donar resposta als requeriments específics de cadascuna de les propietats barrera estudiades. Les principals propietats barrera que s'estudiaran son:

- *Barrera a la grassa i oli.* En aquest cas es plantegen formulacions de recobriments que incloguin nanofibres de cel·lulosa, polivinil alcohol, alginat sòdic, entre d'altres.
- *Barrera a l'aigua i vapor d'aigua.* A partir de formulacions de recobriments basades en dímer d'alquil cetens, anhídrid alquil succínic, i nanofibres de cel·lulosa.
- *Barrera als gasos (oxigen).* Mitjançant formulacions compostes per nanofibres de cel·lulosa, Pullulan, bòrax, carbonat càlcic, entre d'altres.

Adicionalment, es dotaran aquests papers de capacitat per ser termo-segellats a partir de formulacions de recobriments que incloguin, PVA i nanofibres de cel·lulosa entre d'altres.

2 ABREVIATURES

HR: Humitat relativa

UV: Ultraviolat

IR: Infraroig

WVTR: Water Vapor Transmission Rate

PE: Polietilè

PET: Tereftalat de polietilè

PVC: Policlorur de vinil

PP: Polipropilè

MVTR: Velocitat de transmissió del vapor d'aigua

MAP: Modified atmosphere packaging

CNF: Nanofibres de cel·lulosa

TEMPO: 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy

AKD: Alkyl ketene dimer

ASA: Alkenyl succinic anhydride

AS: Alginat sòdic

PVA: Poli(alcohol vinílic)

DADMAC: Diallyldimethylammonium chloride

a_w: Activitat de l'aigua

E_h: Potencial redox

3 AGRAÏMENTS

M'agradaria fer especial menció al meu tutor de projecte i investigador, Dr. Quim Tarrés, per la seva dedicació i divulgació de coneixements que han permès, no només l'elaboració del següent estudi tècnic, sinó també el creixement acadèmic i personal de la meva persona.

També m'agradaria agrair al Dr. Marc Delgado-Aguilar i la resta de companys del grup de recerca *LEPAMAP-PRODIS* de la Universitat de Girona, per la seva implicació en el meu projecte, donar suport tècnic i facilitar-me totes les eines requerides pel bon desenvolupament del projecte.

Voldria també fer menció al Dr. Paulo J. T. Ferreira, del grup de recerca CIEPQPF de la Universitat de Coïmbra (Portugal), per facilitar-me la informació i ajuda científica durant la meva estada amb ells.

Finalment, m'agradaria agrair a la meva família i amics, pel suport moral que m'han brindat durant el període de l'elaboració del projecte, i tenir la suficient paciència amb la meva persona en moments de màxima exasperació.

4 INTRODUCCIÓ

4.1 Història del packaging

L'envasat alimentari es situa amb l'inici i l'avenç de l'home en la producció i processat d'aliments. Inicialment, els primers humans recol·lectaven aliments que es consumien in situ i, per tant, no existia la necessitat d'emmagatzemar ni distribuir aliments. Tanmateix, a mesura que es van desenvolupar les habilitats humanes, l'home va aprendre a caçar de manera més eficient, a conrear la terra i a especialitzar-se en la fabricació d'armes, eines i estris per a la llar. Juntament amb aquests desenvolupaments, els humans van desenvolupar mètodes per protegir els productes alimentaris de la brutícia i possibles danys. Els humans feien servir recipients naturals fets de troncs d'arbres, roques, carbasses, petxines, fulles, branques teixides, pells d'animals, parts d'animals, com bufetes o banyes, i trossos d'escorça per emmagatzemar i menjar aliments. Els aliments es conservaven generalment assecant-los, salant-los o fermentant-los.

Finalment, les limitacions d'aquests recipients alimentaris van provocar el desenvolupament dels envasos tèxtils, de fusta, vidre i ceràmica. Un dels primers exemples d'aquest desenvolupament es va produir quan els primers humans teixien cistelles de vinyes, joncs i herbes. Es creu que els antics egipcis van començar a utilitzar ceràmica o vidre bufat per a l'emmagatzematge de productes alimentaris al voltant del 3000 aC (Cutter, 2002).



Figura 4-1. Primeres mostres de packaging alimentari en l'antiguitat. Font: (Perez, n.d.)

Tot i que van suposar una millora en l'emmagatzematge, aquests materials no protegien del tot els aliments dels insectes, rosegadors, bacteris, la humitat o l'aire. Aleshores, els egipcis van aprendre a segellar l'aire dels recipients tancant-los amb cera d'abelles, o abocant mel, mantega de porc o oli sobre el contingut, i tapant les obertures amb llençols. Al voltant del 600 aC, el suro va ser un material que va prendre importància en els romans i els grecs i després va ser utilitzat àmpliament com a tap en una gran varietat de recipients. El següent gran avenç en el camp de l'emmagatzematge alimentari va ser la llauna, aquesta nova tipologia d'envàs es va desenvolupar aproximadament l'any 1200 dC i consistia en la fabricació de caixes de metall soldades.

Els següents 7 segles van veure millores en la fabricació de materials d'embalatge de fusta, paper, metall, ceràmica i vidre que finalment van conduir als avenços en la conservació dels aliments. El 1809, un pastisser parisenc, Nicolas Appert, va rebre 12.000 francs de Napoleó per la seva invenció de conservar els aliments en recipients de vidre amb suro, i sotmesos a un bany maria. A la dècada de 1840, Pasteur va deduir que els microorganismes eren responsables del deteriorament dels aliments i que la calor i l'esterilització per vapor podien inactivar aquests organismes.

Altres exemples de millores en l'envasament d'aliments en aquella època van incloure el descobriment del cel·luloide (un precursor del plàstic a la dècada del 1870), la invenció del tap de rosca (1875), la innovació d'un fabricant automàtic d'ampolles a la dècada del 1890 i el desenvolupament del paper encerat.

A principis del segle XX, es van fer millores substancials tant als materials d'embalatge rígids com als flexibles. El primer paper d'alumini comercial fou enrotllat vora el 1910, i durant la dècada de 1920 es va conferir segellabilitat tèrmica i resistència a la humitat als films de celofà (Cutter, 2002). L'any 1929, es va desenvolupar un mètode en el qual s'afegia vapor condensat a l'espai superior de l'envàs per crear el buit després del refredament dels aliments en envasos metàl·lics o de vidre. A més a més, es va introduir el niló als materials d'embalatge, les llaunes d'acer es van modificar amb recobriments i es van desenvolupar amb aliatges d'alumini, aconseguint així millores en la seva formació.

Durant la dècada del 1960 i 1970, fou quan es va promoure en major mesura el desenvolupament de pots de plàstic, ampolles, tines, pel·lícules de poliolefines, polivinils, polietilè, vinilidè, clorur de vinil, etc. A més del plàstic, però, els investigadors han demostrat que es poden processar pel·lícules d'embalatge comestibles a partir de proteïnes de soja, quitina, zeïna de blat de moro, midó, cel·lulosa i proteïnes de la llet. Aquestes pel·lícules comestibles semblen resistents als olis, però en general són barreres pobres al vapor

d'aigua i a l'oxigen, especialment a mesura que augmenta la humitat. Aquestes pel·lícules són de textura suau, flexibles i es poden dissoldre en contacte amb l'aigua. No obstant això, si s'emulsionen amb greix, el vapor d'aigua i les propietats barrera d'aquestes pel·lícules augmenten.



Figura 4-2. Imatge d'un envàs per aliments basat en midó. Font: ("No Soy Plástico, Soy Almidón", Cómo Funciona La Primera Industria de Bioplásticos de Paraguay, n.d.)

Altres desenvolupaments d'envasos a la dècada de 1980 van incloure la introducció d'un processament asèptic que requeria la necessitat de recipients flexibles, esterilitzats, absorbents de gas, fets polímers aptes per a microones, etc. Des d'una perspectiva cronològica, els humans han lluitat per desenvolupar mitjans per protegir els productes naturals i manufacturats dels estralls del temps i del medi ambient. El deteriorament natural dels aliments frescos, fermentats o processats és causat per la interacció dels productes amb una varietat d'elements, inclosos els gasos, l'aigua, la contaminació per bacteris, llevats o fongs; o per infestació per insectes o rosegadors, entre d'altres. L'envasament d'aliments existeix perquè compleix quatre funcions bàsiques: protecció, contenció, informació i utilitat d'ús. D'aquestes funcions, la protecció dels aliments contra la invasió de microorganismes patògens o el deteriorament es considera la més important i es comenta en els apartats següents.

4.2 Qualitat del producte envasat i vida útil

La intenció d'aquest apartat és il·lustrar com la qualitat del producte i la vida útil dels aliments envasats es pot veure afectada per la selecció dels materials d'envasat adequats.

És evident que pels consumidors és imperatiu que els productes siguin segurs i que la qualitat compleixi les seves expectatives. Un producte alimentari amb una data de caducitat extensa serà indicatiu que el producte romandrà fresc durant el temps marcat. A més, per qüestions de màrqueting, moltes vegades els proveïdors intentaran superar aquestes expectatives dels consumidors, aconseguint així que repeteixin en les següents compres.

El *Institute of Food Science and Technology* (IFST) defineix la vida útil dels productes com el període de temps en el qual el producte es mantindrà en condicions segures, assegurant unes característiques sensorials, químiques, físiques i microbiològiques.

A la Unió Europea, aquesta vida útil dels productes alimentaris no està definida estrictament per llei, és a dir, no hi ha cap legislació sobre com aquesta caducitat ha d'estar determinada. Segons la Directiva 92/59/ECC (Desmet, 1989), sobre seguretat general del producte, són els fabricants qui es fan responsables d'incorporar productes segurs al mercat. Evidentment, a més, han de marcar una data de caducitat, és a dir, un temps límit en què es pot consumir de manera segura el producte alimentari adquirit, sempre i quan hagi estat sota les condicions d'emmagatzematge adequades.

La legislació respecte els materials de contacte alimentari pretén garantir que els components que conformen aquests materials i que estan en contacte directe amb els aliments no són perjudicials per la salut humana ni afecten a la qualitat dels aliments. Al Regne Unit, per exemple, sí que presenten uns requeriments molt específics per materials de contacte alimentari, i estan recollits en dos regulacions sota el *Food Safety Act*, i inclou requeriments com que els materials que estan en contacte amb aliments han de garantir que no transfereixen els seus constituents en quantitats que puguin ser perjudicials per la salut o que donin lloc a canvis inacceptables en la composició dels aliments o al deteriorament de les característiques organolèptiques.

4.2.1 Factors que afecten a la qualitat del producte

Per diversos productes alimentaris, el temps de vida útil ve determinat per atributs específics que poden ser predits en el moment del desenvolupament i confecció dels productes. Aquest fet també ve marcat per la base de l'experiència respecte productes similars, o una consideració sobre:

- La composició del producte (factor intrínsec).
- L'ambient en el qual romandrà durant el seu temps de vida útil (factor extrínsec).
- Els processos limitants de caducitat que és probable que produeixi aquesta combinació de factors intrínsecs i extrínsecs.

Els factors intrínsecs són les propietats relacionades amb la composició final del producte, i es poden resumir de la següent manera:

- Activitat de l'aigua (a_w , aigua disponible).
- pH o acidesa total; tipus d'àcid.
- Microflora natural i els possibles éssers microbiològics que puguin sobreviure en el producte final.
- Disponibilitat d'oxigen.
- Potencial redox (E_h).
- Bioquímica natural del producte.
- Addició de conservants.
- Interaccions amb l'envasat.

Cal esmentar que la selecció de matèries primeres és important per controlar els factors intrínsecs, ja que el processament posterior rarament podrà compensar les matèries primeres de baixa qualitat.

Els factors extrínsecs són el resultat de l'ambient en que el producte es trobarà durant la seva vida, i es poden incloure els següents:

- El perfil Temperatura-temps durant el processat.
- La temperatura durant l'emmagatzematge i distribució.
- La humitat relativa (HR) durant l'emmagatzematge i distribució.
- L'exposició a la llum (UV i IR)¹ durant l'emmagatzematge i distribució.
- Composició del gas atmosfèric que romangui dins l'envasat.
- Manipulació i tractament del consumidor.

¹ UV correspon a la llum ultraviolada, mentre que IR a la llum amb longitud d'ona corresponent a infrarojos.

Així doncs, és destacable els efectes significants que el packaging alimentari pot presentar sobre aquests factors extrínsecs. A més, molts dels desenvolupaments d'aquests envasats han estat direccionats cap a la necessitat de reduir l'impacte d'aquests factors ambientals sobre el producte, i allargar així el seu temps de vida útil.

Les interaccions entre els factors intrínsecs i extrínsecs afecten a la probabilitat de l'aparició de reaccions o processos químics que poden tenir efecte directe en la vida útil del producte alimentari. Per fer-ho de manera senzilla, es pot establir una classificació d'aquests processos, de manera que trobem processos químics i bioquímics, microbiològics i físics. L'efecte d'aquests factors no sempre és perjudicial i en alguns casos són essencials pel desenvolupament de les característiques desitjades d'un producte.

4.2.2 Processos químics i bioquímics

Nombrosos canvis químics amb efectes deterioratius poden tenir lloc degut a les reaccions entre els components a l'interior dels aliments, o bé entre els components de l'aliment i l'ambient. Les reaccions químiques tindran lloc sempre que hi hagi disponibilitat de reactius i es superi l'energia d'activació mínima per a que es pugui iniciar. La velocitat de reacció depèn de la concentració dels reactius i de la temperatura, o bé altres fonts d'energia, com per exemple les reaccions fotoquímiques que s'inicien a partir de la llum. Una suposició general que es pren es que per cada 10°C que augmenta la temperatura, es dobla la velocitat de reacció (Kirwan, 2003).

Unes proteïnes específiques, anomenades enzims, catalitzen les reaccions bioquímiques. Aquests catalitzadors poden arribar a ser altament específics, de manera que aconseguint disminuir notablement el llindar de l'energia d'activació, possibilitant que la velocitat de reacció s'incrementi dràsticament (de les reaccions termodinàmicament possibles).

Un gran nombre de substàncies químiques presents en el menjar reaccionen amb l'oxigen, afectant així al color, olor i estatus nutritiu i, ocasionalment, a les característiques físiques dels aliments. Aquest tipus de reacció basada en la interacció amb l'oxigen s'anomena oxidació. En alguns casos, els efectes conseqüents d'aquesta oxidació poden ser perjudicials i limitar la caducitat del producte, en d'altres però, són essencials per aconseguir les característiques desitjades. Per tant, el packaging alimentari és utilitzat tant per excloure, controlar o contenir oxigen al nivell desitjat pels requeriments de cada producte.

En la Taula 4-1 es poden observar valors màxims de tolerància de concentració d'oxigen de diferents aliments. Aquestes estimacions poden ser molt útils per determinar la permeabilitat a l'oxigen requerida dels envasos per aconseguir una durada determinada del producte en bon estat.

Taula 4-1. Valors màxims estimats de tolerància a l'oxigen de diversos aliments. Font: (Kirwan, 2003).

Food/beverage	Maximum oxygen tolerance (ppm)
<i>Beer (pasteurised)</i>	1—2
<i>Typical autoclaved low acid foods</i>	1—3
<i>Canned milk</i>	1—3
<i>Canned meat and vegetables</i>	1—3
<i>Canned soups</i>	1—3
<i>Baby foods</i>	1—3
<i>Coffee (freshly ground)</i>	2—5
<i>Tomato based products</i>	3—8
<i>High acid fruit juices</i>	8—20
<i>Carbonated soft drinks</i>	10—40
<i>Oils and shortenings</i>	20—50
<i>Salad dressings, peanut butter</i>	30—100
<i>Liquor, jams, jellies</i>	50—200+

Els aliments que contenen un alt percentatge de greixos, particularment insaturats, són més susceptibles a ser oxidats i presentar canvis en el sabor. D'altra banda, els àcids grassos saturats s'oxiden d'una forma més lenta que els insaturats. Els antioxidants que es formen de manera esporàdica i natural, o bé els afegits, també alenteixen la velocitat de deteriorament de l'aliment. Trobem principalment tres rutes per les quals es pot iniciar aquesta oxidació d'àcids grassos: en primer lloc pot ser deguda a causa de la formació de radicals lliures en presència de ions metàl·lics com el ferro, o bé degut al calor, doncs trobem també la foto-oxidació, ocasionada principalment per fotosensibilitzadors com la clorofil·la, o finalment seguint una ruta enzimàtica catalitzada per lipoxigenasa. Un cop aquest oxigen és introduït en els àcids grassos insaturats s'inicia la degradació de color, olor i altres propietats.

Disminuir la temperatura en l'ambient d'emmagatzematge no atura aquesta oxidació perquè es tracta d'un procés reactiu amb baixes energies d'activació. Sí que es pot plantejar com una solució viable l'ús d'antioxidants, que són substàncies que poden ser naturals o sintetitzades i que poden prevenir aquesta reacció d'oxidació en les cèl·lules dels productes alimentaris (Kirwan, 2003).

4.2.3 Processos microbiològics

En condicions adequades, molts microorganismes poden créixer i reproduir-se. En el cas dels bacteris, es multipliquen dividint per produir dos organismes a partir d'un. Sota condicions ideals, alguns bacteris poden créixer i dividir-se cada 20 minuts, amb la qual cosa una cèl·lula de bactèria pot augmentar fins a 16 milions de cèl·lules en tan sols 8 hores. D'altra banda, en condicions adverses aquest fenomen pot retardar-se o prevenir-se.

Mentre creixen en els aliments, els microorganismes consumeixen nutrients i produeixen productes metabòlics com gasos i àcids. Addicionalment, també alliberen enzims extra-cel·lulars que acaben afectant a la textura, gust, olor i aparença dels productes. A més, alguns d'aquests enzims solen romandre després de la mort d'aquests microorganismes, continuant constituint aquest deteriorament.

Existeixen tècniques però, com el processat mitjançant energia calorífica, que contribueixen a l'eliminació d'aquests microorganismes. És per això que el paper del packaging és essencialment important. Un cop eliminats aquests microorganismes, caldrà conservar aquest estat i condicions per tal que no siguin idònies per a l'aparició i multiplicació d'aquests. Temperatures baixes, envasat al buit i altres tècniques són favorables i àmpliament portades a terme per a la inhibició i proliferació de microorganismes.

4.2.4 Processos físics

L'envàs és sovint el factor clau que limita la influència dels efectes dels danys físics en els productes. Durant el transcurs de la seva vida útil, i particularment en l'emmagatzematge i distribució, els productes estan subjectes a les vibracions dels vehicles, a càrregues de compressió per l'emmagatzematge en magatzems, i diversos cops i sacsejades. Per tant, l'envàs ha de ser lo suficientment resistent físicament com per suportar aquests esforços i que el producte a l'interior no es deteriori.

Un altre factor important a destacar és que els consumidors no toleraran en cap de les mesures la infestació dels aliments per insectes, la qual pot tenir lloc en qualsevol moment després de la seva producció, tot i que és habitual que destaquï en el moment de l'emmagatzematge.

Els canvis en la humitat també són un factor físic que s'han de considerar a l'hora del disseny o optimització d'un envàs destinat al sector alimentari. Per exemple, els aliments higroscòpics requereixen d'una protecció de la interacció amb la humitat. Un exemple poden

ser els cereals utilitzats per esmorzar, per exemple. Si sotmetem aquest tipus d'aliments a canvis en la humitat tendiran a interaccionar i a perdre les característiques desitjades. En termes generals, mantenir una bona temperatura i bones condicions d'humitat en la zona d'emmagatzematge són els principals factors per evitar aquest efecte. La majoria de fruites i verdures tenen una humitat del 97-98% en equilibri. La pèrdua d'un 5% w/w d'humitat pot ocasionar que aquests aliments marceixin o que s'esmicolin. Serà interessant que els envasos presentin uns WVTR baixos per tal de minimitzar els canvis d'humitat a l'interior de l'envàs.

Com és conegut, molts dels productes alimentaris es troben emmagatzemats o distribuïts de forma conjunta amb altres productes. Els làctics, els ous i la carn fresca són productes susceptibles a captar fortes olors. El que no es pot permetre és que hi hagi una transferència d'olor entre els productes, per exemple en un supermercat o altres establiments d'emmagatzematge, i que els productes quedin contaminats. Així doncs, el packaging ha d'aconseguir també seguretat en aquest aspecte.

4.3 Ús de plàstics. Packaging materials

Com s'ha esmentat anteriorment, els materials de packaging alimentari requereixen de determinades propietats i característiques, de tal manera que retardin el deteriorament del producte, facin més extensa la seva vida útil, i mantinguin o millorin la qualitat de la seguretat alimentària.

No obstant, els materials basats en origen fòssil són actualment els més comuns utilitzats en l'esmentada indústria alimentària. Com és conegut, aquests materials són pioners en contaminació ambiental i problemes de seguretat alimentària. És per això que la recerca en nous materials pel packaging alimentari pren un paper molt important. Suports de base cel·lulòsica són interessants d'estudiar degut a la seva biodegradabilitat, són productes verds, no tòxics i es poden obtenir les propietats barrera desitjades a l'oxigen i diòxid de carboni.

D'altra banda, és conegut que els papers estan formats per estructures cel·lulòsiques, el que pot suposar un contratemps degut a les seves estructures poroses, propietats mecàniques no gaire elevades... que en general eviten la prevenció de la penetració de la humitat i l'oxigen, acurtant inevitablement la vida útil dels productes alimentaris.

4.3.1 Què són i per què plàstics?

Tot i que sigui una tasca difícil transcriure una definició clara i concisa de la paraula “plàstic”, es pot prendre com a origen l’estructura química de certs materials coneguts com a plàstics i avaluar si tenen coses en comú.

Portant a terme aquesta tasca, es pot observar que en tots els casos es parteix d’una massa constituïda de molècules de considerable llargada. D’aquesta manera, i descartant algunes possibles excepcions d’origen natural, s’observen estructures homogènies que constitueixen *polímers*. Un polímer és definit com una molècula llarga formada per la suma de les repeticions de molècules químiques més simples i senzilles, anomenades *monòmers*. En el cas de la majoria dels termoplàstics, a més, només hi té lloc la repetició d’una única espècie. Per exemple, el cas del polietilè (PE) es fonamenta en la repetició d’una molècula química senzilla: el grup funcional bivalent metilè (-CH₂-), que combinat de manera repetida dona lloc a l’estructura del polietilè:

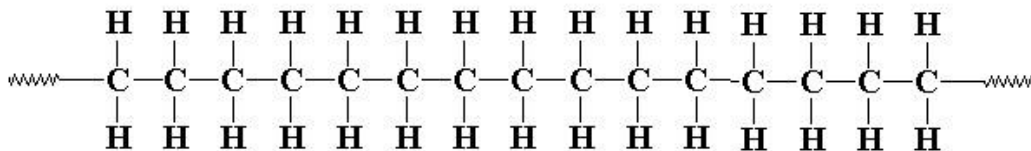


Figura 4-2. Estructura química del polietilè. Font: (Mariano, 2012)

Així doncs, els plàstics constituïràn cadenes de nombroses molècules, donant lloc a pesos moleculars relativament elevats.

Aquesta versatilitat en l’estructura química que presenten aquestes substàncies és el que finalment els hi confereixen la capacitat de presentar propietats molt diverses. En gran part, els plàstics són escollits per les aplicacions que poden donar lloc perquè presenten propietats tals que:

- Com que la majoria dels plàstics es poden fabricar per injecció i a temperatures força baixes (200°C), els requeriments energètics per al processament són baixos. A més, com que generalment tenen densitats baixes, els costos de transport i manipulació també són relativament baixos.
- Mitjançant el desenvolupament de tècniques com l’emmotllament per injecció, és possible fer peces molt complexes en una sola operació sense necessitat de treballs de muntatge o operacions d’elevada complexitat.

- És possible trobar una gamma extremadament àmplia d'acabats superficials de materials plàstics que poden no només simular materials no plàstics sinó que, a més, produir nous efectes.
- Els materials plàstics són generalment excel·lents aïllants tèrmics.
- Els plàstics estan disponibles en una àmplia gamma de forces, flexibilitats i graus de duresa. A més, permeten ser reforçats amb fibres i donar com a resposta resistències similars com les de molts metalls.
- Finalment, els plàstics estan disponibles també en una àmplia gamma de resistències químiques i dissolvents. Trobem des de materials solubles en aigua, fins a altres que resisteixen substàncies agressives com àcids forts.

Seguidament es presenta una breu introducció sobre els tipus d'envasos plàstics utilitzats habitualment en la indústria del packaging, que s'han convertit en part habitual de la vida de tothom i que s'utilitzen moltes vegades per envasar, guardar o protegir molts dels productes i aliments que es troben al nostre voltant.

En primer lloc es pot fer esmena del *tereftalat de polietilè* (PET), utilitzat per ampolles, safates, bosses i certs envasos. La seva estructura és la següent:

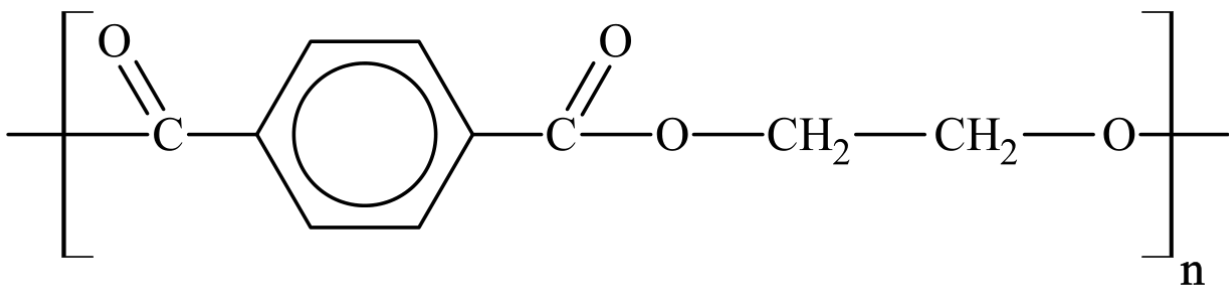


Figura 4-3. Estructura química del tereftalat de polietilè (PET). Font: (Jaramillo et al., 2014)

En segon lloc trobem el *polietilè* (PE) esmentat anteriorment. Es pot trobar en diverses varietats de formats com ampolles, tapes, serveix com a segellat de safates i forma una pel·lícula de gruix molt fi per a bosses i embolcalls. Trobem dues principals varietats que són el polietilè de baixa densitat (LDPE) i el polietilè d'alta densitat (HDPE).

Seguidament també trobem el *poliestirè* (PS) que s'utilitza principalment com a envàs de iogurts i com a safates per a fruita i verdura. A més, algunes de les seves varietats permeten també que es pugui utilitzar com a aïllant tèrmic i acústic. A continuació es pot observar la seva unitat funcional que es va repetint per donar lloc a la macromolècula:

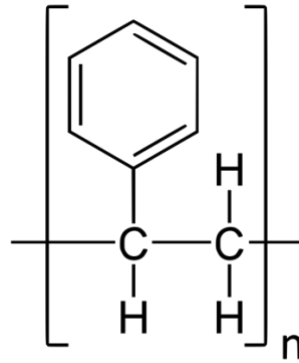


Figura 4-4. Estructura química del poliestirè. Font: (Los Plásticos: Materiales de Nuestro Tiempo., 1991)

Altres polímers menys freqüents però amb gran impacte industrial també en són el policlorur de vinil (PVC), utilitzat en safates, per exemple, el polipropilè (PP) utilitzat gràcies a la seguretat alimentària que aporta, ja que conserva en bon estat el producte que conté, és lleuger, resistent mecànica i químicament, transparent i permet veure el que es troba en el seu interior.

4.3.2 La petjada dels plàstics en l'actualitat. Impacte ambiental i tendències.

Així com s'ha esmentat a l'apartat anterior, degut a les propietats que presenten els materials plàstics i les diverses aplicacions a que poden donar lloc, el seu ús ha crescut exponencialment en els darrers anys.

Inicialment, inventats a la dècada del 1860 i desenvolupats sobre el 1920, segons (Gourmelon, 2015), a la dècada del 1940 va ser quan va tenir lloc el creixement exponencial de la producció dels materials plàstics, que va esdevenir una de les indústries globals amb un creixement més ràpid. Des del 1950 fins el 2012, el creixement de la indústria de plàstics creixia sota una mitjana d'un 8,7% cada any, augmentant des de 1,7 milions de tones fins a prop de 300 milions de tones actuals. La producció mundial de materials plàstics va continuar augmentant entre el 1970 i el 2012, a conseqüència de la substitució de materials de vidre o metall mitjançant aquests materials plàstics.

La producció de plàstics es veu també dinàmicament involucrada a Àsia. Aquesta regió va produir un 45,6% de la producció global de plàstics al 2013; amb només Xina produint un quart de la producció mundial (Figura 4-5). Europa i els estats emergents de la Unió Soviètica representen un 22,9% de la producció global, amb Alemanya al capdavant. Amèrica del Nord, liderat principalment per Estats Units, representen un 19,4% de la producció global, els països de l'Est mitjà i Àfrica un 7,3%, i Amèrica Central i Sud-Amèrica representen la producció més baixes de materials plàstics.

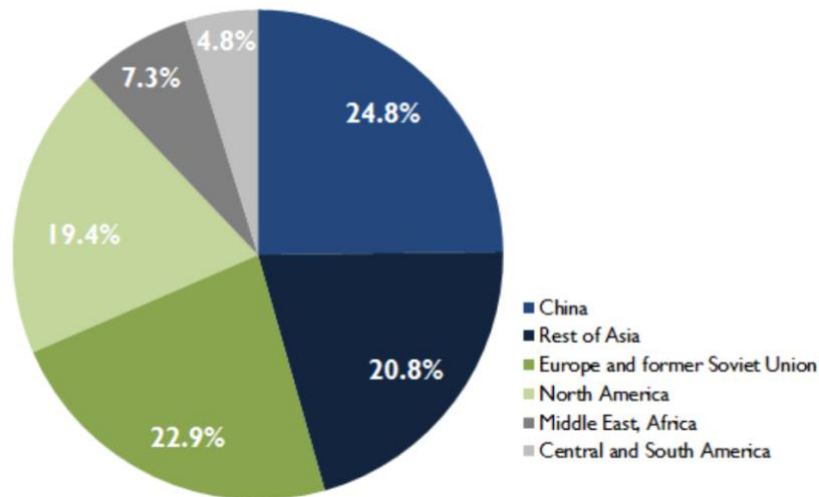


Figura 4-5. Producció mundial de materials de plàstic per regions (2013).
Font: (Gourmelon, 2015).

Els envasos són els principals responsables del massiu ús de plàstic, representant el 40% de la demanda a Europa i el 42% als Estats Units, tal com es pot veure a la Figura 4-6, degut a la indústria de l'alimentació i begudes (que utilitza productes com ampolles de plàstic, envasos i films). Els productes de consum i per a la llar (com ara electrodomèstics, joguines, cobreteria de plàstic i mobles) representen el següent segment més significatiu, seguit pel sector de la construcció. Sobretot als Estats Units, les indústries de construcció també prenen gran importància, ja que utilitzen productes plàstics per a canonades, marcs de finestres i portes, sostres i revestiments.

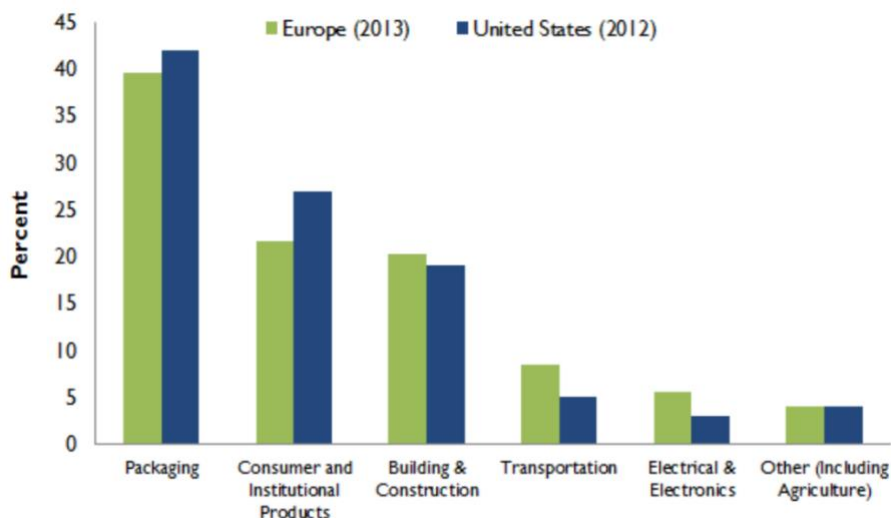


Figura 4-6. Ús dels materials plàstics per sectors en Europa i als Estats Units.
Font: (Gourmelon, 2015).

Entre el 22 i el 43% del plàstic mundial es llença als abocadors, on els seus recursos es malgasten, a part d'ocupar un espai valuós i destruir nombroses comunitats. La recuperació del plàstic dels residus pel seu reciclatge o per a l'obtenció d'energia podria ser una solució substancial per tal de minimitzar aquests problemes. Tanmateix, gran part dels

plàstics recollits pel seu reciclatge s'envien a països amb estàndards ambientals més baixos, cosa que fa que l'equilibri entre la protecció del medi ambient, els cicles de materials nets i l'ús dels recursos sigui inestable. A més, la recuperació energètica dels plàstics sovint és ineficient, la qual requereix controls d'emissions a l'aire i produeix cendres perilloses.

Aquest augment progressiu ha desembocat en la problemàtica del tractament dels residus d'aquest material, cada cop més presents en tots els ecosistemes terrestres i afectant els éssers vius que hi habiten. Aproximadament entre 10 i 20 milions de tones de plàstic acaben als oceans cada any. 13.000 milions de dòlars anuals es perden en danys ambientals causats pels plàstics als ecosistemes marins, incloent les pèrdues financeres per la pesca i el turisme, així com el temps dedicat a la neteja de platges. La fauna marina és especialment vulnerable a la contaminació dels plàstics. Animals com els ocells, les balenes i els dofins es poden enredar en els materials plàstics. Els plàstics flotants, com ara xarxes, molls i vaixells, transporten microbis, algues, invertebrats i peixos a regions no natives.

A més, un cop a l'oceà, el plàstic no desapareix, sinó que es trenca en petits trossos que són ingerits per la vida marina i transferits a la cadena alimentària, transferint contaminants químics de la presa al depredador. Un estudi recent va estimar de manera conservadora que 5,25 bilions de partícules de plàstic amb un pes de 268.940 tones estan actualment surant als oceans del món (Gourmelon, 2015). Com que els plàstics es mouen amb el vent i les corrents, molt poques zones de l'oceà poden haver evitat la contaminació per plàstics. L'oceà del Pacífic Nord conté gairebé 2 bilions de peces de plàstic que pesen més de 96.000 tones, tal com es pot veure a la Figura 4-7. A l'hemisferi sud, l'oceà Índic té més contaminació per plàstics que el Pacífic Sud i l'Atlàntic Sud junts.

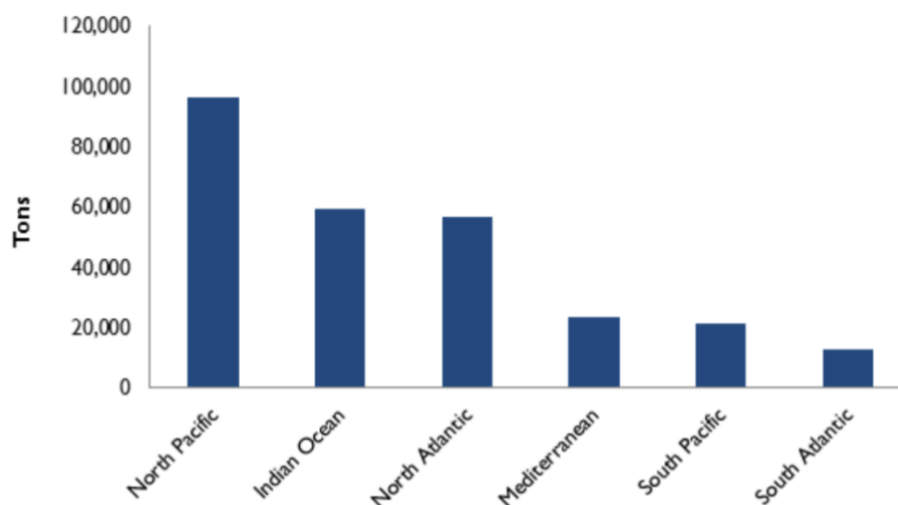


Figura 4-7. Contaminació per materials plàstics dels diferents oceans (2014).
Font: (Gourmelon, 2015)

Els beneficis ambientals i socials dels plàstics s'han de ponderar amb els problemes ocasionats per la seva durabilitat i el seu volum a tot el món, ja que constitueixen el major dels residus. Els plàstics ajuden a reduir el deteriorament dels aliments mantenint els productes frescos durant més temps, permeten la fabricació d'equips sanitaris, redueixen la massa d'envasos en comparació amb altres materials, milloren l'eficiència del transport i tenen un gran potencial per a les tecnologies d'energia renovable. Però les deixalles de plàstic, la contaminació als oceans, i els additius tòxics en productes plàstics, com ara colorants, retardants de flama i plastificants, estan augmentant la conscienciació i reforçant la demanda dels consumidors de materials més sostenibles.

Sovint s'afegeixen additius als plàstics per augmentar-ne la suavitat, endurir-los o fer-los colorits. Molts d'aquests additius s'han relacionat amb efectes greus per a la salut que van des d'anomalies reproductives fins a alteracions del nostre delicat sistema endocrí. A més, diabetis tipus 2, pubertat precoç i fins i tot obesitat s'han relacionat amb alguns dels additius. Aquests additius són inevitablement els components més cars de les formulacions, i tot i que sovint s'utilitza la quantitat mínima necessària per aconseguir l'objectiu, la lixiviació de productes químics com el bisfenol A (BPA), l'èter difenílic polibromat (PBDE), o els ftalats del plàstic han donat lloc a diverses preocupacions. La capacitat que presenten per modular el sistema endocrí fa que aquestes substàncies químiques funcionin com a compostos disruptius endocrins, EDC² (Kumar, 2018). Les resines que recobreixen les llaunes d'aliments i begudes fetes de plàstic de policarbonat utilitzen bisfenol A com a additiu. A més, l'addició dels ftalats donen flexibilitat als polímers fent que el clorur de polivinil fràgil (PVC) sigui suau, facilitant el seu ús en la fabricació de pots per a gels i cosmètics. Alguns dels materials plàstics com les bombes intravenoses, les cadires d'una sala d'espera, i d'altres, comparteixen la necessitat comuna de ser resistents al foc. Per complir amb les normes de seguretat contra incendis, calen productes químics resistents al foc, coneguts com a retardants de flama, que són afegits pels fabricants de productes sanitaris per frenar o prevenir incendis. Un subconjunt d'aquests retardants de flama, anomenats Retardants de Flama Bromats (BFR), és ara objecte d'un intens escrutini a causa de l'evidència de la seva bioacumulació a la cadena alimentària i als nostres cossos i provocant efectes adversos en nens.

L'exposició als additius d'aquests plàstics poden provocar, a més, una alteració de l'activitat endocrina mitjançant mecanismes dirigits a diferents nivells de l'hipotàlem-hipòfisi.

² Endocrine Disrupting Compounds.

Els canvis en l'epigenètica molecular induïda poden provocar efectes transgeneracionals en nombrosos sistemes d'òrgans.

Per això, sorgeix la necessitat de prendre mesures i una bona manera de fer-ho seria mitjançant l'extinció dels productes d'un sol ús, així com els envasos de productes que només tenen funció de recipient per ser finalment rebutjats. Enfocant-se en aquest problema, el treball aprofundeix en les alternatives actuals de més eficiència, així com en l'expansió i la millora d'aquestes per aconseguir els canvis necessaris en la mentalitat d'un consumidor cada cop més deslligat amb el seu entorn.

4.4 Paper i cartró

El paper i el cartró són materials fets d'una xarxa entrelaçada de fibres de cel·lulosa, derivats de la fusta. Els papers i els cartrons s'utilitzen habitualment per a l'obtenció de caixes de cartró ondulat, cartrons de llet, cartrons plegables, bosses, sacs, i paper d'emboïcar. Aquests materials proporcionen força mecànica, són biodegradables i permeten una bona impressió.

No obstant, d'aquests materials cal destacar que, a part de les seves baixes propietats barrera a oxigen, diòxid de carboni i vapor d'aigua, presenten altres inconvenients com opacitat, porositat i no termo-segellable. És per això que l'objectiu de l'estudi tècnic, com s'ha esmentat anteriorment, rau en l'obtenció de recobriments per millorar les seves propietats barrera.

Els diferents tipus de paper utilitzats en packaging d'aliments es poden categoritzar de la següent manera (Kirwan, 2003):

- *Paper kraft*: produït mitjançant un procés de tractament amb sulfat, el paper kraft està disponible en diverses formes: marró natural, sense blanquejar, resistent i blanc blanquejat. El kraft natural és el més fort i s'utilitza habitualment per a bosses. També s'utilitza per envasar farina, sucre, i fruites i verdures seques.



Figura 4-8. Exemple superfície paper kraft.

Font: (Textura de Papel Kraft: Fotografía de Stock © Xamtiw #129671756 | Depositphotos, n.d.)

- *Paper de sulfit*: més lleuger i més feble que el kraft paper, el paper sulfit destaca per millorar-ne l'aspecte i per augmentar la seva força en estat humit i resistència a l'oli. S'utilitza per fer petites bosses o embolcalls per envasat de galetes i pastisseria.



Figura 4-9. Exemple superfície paper sulfit.

Font: (High Quality White Sulphite Wrapping Paper - MG Papers(Id:10810458). Buy Germany Sulphite Paper, White, European Origin - EC21, n.d.)

- *Paper resistent al greix*: es fa paper resistent al greix mitjançant un procés conegut com '*beating*', en el qual les fibres de cel·lulosa pateixen un període d'hidratació més llarg del normal que fa que les fibres es trenquin i es tornin gelatinoses. Aquestes fibres es compacten densament per proporcionar una superfície resistent als olis, però no a agents humits. El paper resistent al greix s'acostuma a utilitzar per embolicar aperitius, galetes, barretes de llaminadures i altres aliments oliosos.



Figura 4-10. Exemple superfície paper resistent al greix.

Font: (Papel Resistente a La Grasa Para Empaquetado de Alimentos - China Papel Resistente a La Grasa, Blanqueadas, n.d.)

- '*Glassine*': és un paper resistent al greix portat a l'extrem (a més hidratació que l'anterior) per produir una làmina molt densa amb un acabat molt llis i brillant. S'utilitza per a galetes, greixos, menjar ràpid i productes de forn.



Figura 4-11. Exemple superfície paper 'Glassine'.

Font: (Papel De Envoltório De Alimentos À Prova De Óleo - Buy Wrapping Glassine Paper, Food Glassine Paper, Glassine Paper Product on Alibaba.Com, n.d.)

- **Paper pergamí:** es fa paper pergamí a partir de polpa tractada amb àcid (passada per un bany d'àcid sulfúric). L'àcid modifica la cel·lulosa per fer-la més suau i impermeable a l'aigua i l'oli. No aporta cap millora en barrera a l'aire o la humitat, no és termosellable i s'utilitza per envasar greixos com la mantega.



Figura 4-12. Exemple superfície paper pergamí.

Font: (White Parchment Paper, For Baking, Rs 250 /Piece Maa Kalyani Paper House | ID: 22722799197, n.d.)

Els laminats de paper són papers recoberts o no a base de polpa kraft i sulfit. Poden ser recoberts amb plàstic o alumini per millorar diverses propietats. Per exemple, el paper pot ser recobert amb polietilè per fer-lo termo-segellable i per millorar propietats barrera de gasos i humitat.

Els cartrons, en canvi, són més gruixuts que el paper amb un pes per unitat de superfície més elevat, és a dir, un gramatge superior, i sovint fets a partir diverses capes. S'utilitzen habitualment per fer caixes per a enviaments, per exemple, però poques vegades s'utilitzen per a contacte directe amb aliments. Els diferents tipus de cartró són de la següent manera (Raheem, 2013):

- ‘*White board*’: es tracta d’un material fet a partir de diverses capes fines de polpa blanquejada, normalment s'utilitza com a capa interna del cartró. Es pot recobrir amb cera o polietilè per aconseguir propietats termo-segellables.



Figura 4-13. Exemple superfície ‘white board’.

Font: (White Paper Board at Rs 40/Kg | Paperboard | ID: 12829513112, n.d.)

- *Tauler sòlid*: posseeix força i durabilitat, té múltiples capes de tauler de sulfat blanquejat. Quan està recobert amb polietilè, s'utilitza per crear cartrons líquids (conegut com ‘*milk board*’). Es sol utilitzar per empaquetar suc de fruita i refrescos.



Figura 4-14. Exemple superfície tauler sòlid.

Font: (Tablero De Papel Blanco De Sulfato Blanqueado Sólido, C1s Sbs, Fbb -)

- *Aglomerat*: està fet de paper reciclat i sovint conté taques i impureses del paper original, fet que el fa inadequat per al contacte directe amb aliments o per impressió. Sovint està folrat amb *white board* per millorar tant l'aparença com la força. L'aglomerat és la forma més barata de cartró i s'utilitza per fer les capes exteriors de cartrons per a aliments com el te i els cereals.



Figura 4-15. Exemple superfície aglomerat.
Font: (Tauler Aglomerat Ignífug de Partícules 2800x2070x19mm, n.d.)

- **Tauler de fibra:** el tauler de fibra pot ser llis o corrugat. El tipus llis té una capa interna de *white board* i una capa exterior de *kraft*, i proporciona una bona protecció contra impactes i esforços de compressió. Pot millorar les propietats barrera i és utilitzat per envasar productes secs com el cafè i llet en pols. El tipus corrugat, també conegut com a cartró ondulat, està fet amb dues capes de *paper kraft* amb un material corrugat central, i presenta resistència a l'impacte i trituració, el que el fa molt utilitzat per a enviaments d'aliments a granel i embalatge d'aliments.

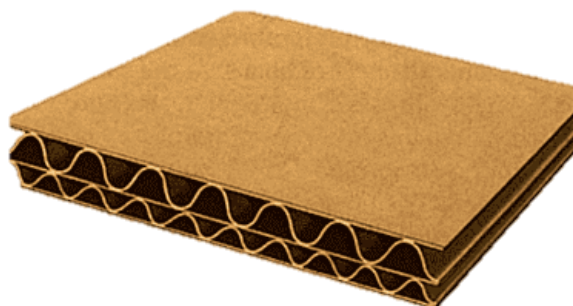


Figura 4-16. Exemple superfície tauler de fibres.
Font: (White Top Testliner Paper - Fluting Paper Manufacturers | PG Paper, n.d.)

4.5 Permeabilitat a gasos i vapors en packaging

Els fabricants d'aliments incorporen materials d'embalatge que actuen com a barrera als gasos i al vapor d'aigua. L'oxigen i el vapor d'aigua són les principals preocupacions en l'envasament d'aliments en relació amb la seva vida útil. La presència d'oxigen en un envasat de menjar és sovint un factor clau que limita la caducitat d'un producte, ja que

l'oxidació pot provocar canvis en el sabor, color, i olor, així com destruir nutrients i facilitar el creixement de bacteris aeròbics, floridures, i insectes.

El deteriorament de la qualitat dels productes sensibles a l'oxigen pot ser minimitzat per compostos que eliminen l'oxigen residual després de l'embalatge. Les tecnologies d'eliminació es basen en l'oxidació d'una o més substàncies següents: ferro en pols, àcid ascòrbic, colorants fotosensibles, enzims (com la glucosa oxidasa), àcids grassos insaturats (com ara l'oleic o el linoleic), o llevat immobilitzat sobre un substrat sòlid (Floros et al., 1997).

Les propietats barrera i la capacitat de protecció dels aliments depenen en gran mesura de la permeabilitat del material d'embalatge a gasos i vapors. Es va demostrar que aquesta protecció d'aliments es pot aconseguir amb una capa de polímer o l'ús de pel·lícules multicapa que inclouen diferents polímers, recobriments o làmines metàl·liques (Robertson, 2006).

La velocitat de transmissió del vapor d'aigua, o MVTR³, de les pel·lícules d'una sola capa és un criteri important a tenir en compte en la prevenció de la humitat i posterior reducció de creixement microbià que pot provocar el deteriorament dels aliments.

Com tots els productes alimentaris, és necessari integrar un programa basat en APPCC⁴ per assegurar la qualitat durant tota l'operació d'embalatge. A més de les millores en l'embalatge, es poden incloure altres novetats tecnològiques basades en el desenvolupament de detectors de nivells d'oxigen, toxines bacterianes i creixement microbià, o la integració d'indicadors temps-temperatura per a la detecció d'emmagatzematges inadequats (Cutter, 2002). El criteri principal per allargar la vida útil és trobar un material que equilibri la permeabilitat a l'oxigen, al diòxid de carboni i al vapor d'aigua en un envàs.

4.6 Innovacions en agents de packaging alimentari

El *Modified Atmosphere Packaging* (MAP) és una forma d'envasament que consisteix en l'eliminació d'aire de l'envàs i la seva substitució per un sol gas o una barreja de gasos (Blakistone et al., 1999). El *Active Packaging* s'ha definit com una forma d'envasament basada en aquest principi d'atmosfera modificada, on es canvia l'estat dels aliments envasats per allargar la seva vida útil o per millorar la seguretat o les propietats sensorials,

³ Moisture Vapor Transmission Rate.

⁴ L'Anàlisi de Perills i Punts de Control Crítics (APPCC) és un procés sistemàtic preventiu per garantir la seguretat alimentària de forma lògica i objectiva.

ahora que es manté la qualitat dels aliments envasats. A més, actualment i gràcies al sistema d'envasament intel·ligent, es pot supervisar l'estat dels aliments envasats per donar informació sobre la qualitat dels aliments durant el transport i l'emmagatzematge (Dobrucka, 2013).

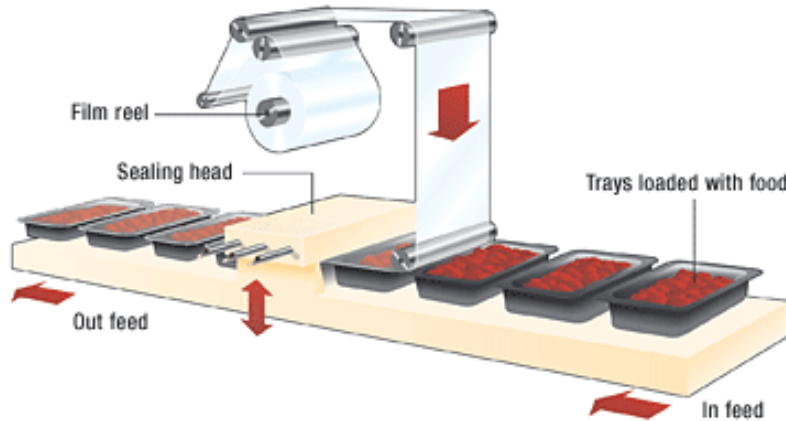


Figura 4-17. Esquema de preparació d'envasat utilitzant el mètode MAP.
Font: (MAP Packaging - Super Sealer Australia, n.d.)



Figura 4-18. Test per a l'avaluació de l'atmosfera d'un producte envasat per MAP.
Font: (MOCON, n.d.)

En els últims anys, els envasos antimicrobians han cridat molt l'atenció de la indústria alimentària a causa de l'augment de la demanda dels consumidors de productes mínimament processats i sense conservants. Com a conseqüència d'aquesta demanda, els agents conservants s'han d'aplicar als envasos de manera que només entrin en contacte amb l'aliment a nivells baixos de conservants (Cha & Chinnan, 2004). L'ús de pel·lícules o recobriments adequats pot donar eficàcia antimicrobiana, tal com s'ha afirmat que un recobriments a base de polímer seria el mètode més desitjable pel que fa a l'estabilitat i

l'adhesió d'unir un bactericida a una pel·lícula de plàstic. Es va trobar que les pel·lícules de polietilè de baixa densitat (LDPE) recobertes amb una barreja de resina de poliamida en i-propanol/n-propanol i una solució de bactericida proporcionaven activitat antimicrobiana contra *Micrococcus flavus*.

(Siragusa et al., 1999) va destacar el potencial d'incorporar nisina directament a la pel·lícula de LDPE per controlar el deteriorament dels aliments i millorar la seguretat del producte. (Jacxsens et al., 2000) van ser els primers investigadors a utilitzar hexametilentetramina (HMT) com a agent d'envasament antimicrobià. Estudis preliminars amb pel·lícules lineals de polietilè de baixa densitat LLDPE (de 45 a 50 µm de gruix) que contenen 0,05% p/p de linalol van mostrar una activitat positiva en el control del creixement d'*E. coli*.

El recent augment de la conscienciació mediambiental ha contribuït al desenvolupament de materials d'embalatge comestibles. S'han produït amb èxit pel·lícules i recobriments comestibles viables a partir de proteïnes de sèrum de llet. La seva capacitat per complir altres funcions, és a dir, d'actuar com a portador d'antimicrobians, antioxidants o altres nutricèutics, sense comprometre significativament la barrera primària desitjable i les propietats mecàniques com a pel·lícules d'embalatge, farà que augmenti el valor afegit per a aplicacions comercials eventuals en les indústries alimentàries. També s'han investigat pel·lícules comestibles i diversos compostos antimicrobians incorporats als envasos d'aliments comestibles (Raheem, 2013). Rodrigues i Han (2000) van investigar els materials antimicrobians comestibles produïts mitjançant la incorporació de lisozima, nisina i àcid etilendiaminotetracètic (EDTA) a les pel·lícules de proteïnes de sèrum (WPI). Tant les pel·lícules que contenen lisozima com nisina són efectives per inhibir *Brochothri thermosphacta*, però no aconseguen suprimir *Listeria monocytogenes*. La incorporació d'EDTA a les pel·lícules WPI va millorar l'efecte inhibitor de *L. monocytogenes* però només va tenir un efecte marginal sobre *E. Coli O157:H7*.

Coma et al. (2001) van estudiar la barrera d'humitat i les propietats antimicrobianes de les pel·lícules d'àcids grassos d'hidroxipropil metil cel·lulosa (HPMC) (30-50 µm de gruix) que contenen nisina (105 UI/mL) com a agent antimicrobià i la seva eficàcia contra *Listeria innocua* i *Staphilococcus aureus* creixement en productes alimentaris. L'àcid esteàric es va triar com a àcid gras per la seva capacitat per reduir la velocitat de transmissió del vapor d'aigua. Tanmateix, va afectar l'eficàcia de la pel·lícula contra ambdues soques. Això es pot explicar per la interacció electrostàtica entre la nisina catiònica i l'àcid esteàric aniònic.

Els aliments amb diferents característiques biològiques i químiques s'emmagatzemen en diferents condicions ambientals, que al seu torn poden provocar diferents patrons de creixement de la microflora. Les interaccions entre els recobriments dels envasos i els agents antimicrobians (AM) són importants. Per exemple, els microorganismes aeròbics poden acabar amb l'oxigen de l'espai d'envasat pel seu creixement. El mecanisme i la cinètica de la inhibició del creixement s'estudien generalment per tal de permetre la modelització matemàtica del creixement microbià. Es va demostrar que el pH d'un producte afecta la taxa de creixement dels microorganismes i canvia el grau de ionització de les substàncies químiques més actives, així com l'activitat dels agents antimicrobians (Raheem, 2013). L'activitat de l'aigua dels aliments també pot alterar la microflora, l'activitat AM i l'estabilitat química dels components actius que s'apliquen per impregnació (Wong et al., 2009).

Els envasos antimicrobians són una tecnologia notablement emergent. La necessitat d'envasar els aliments d'una manera versàtil per al transport i l'emmagatzematge, juntament amb la creixent demanda dels consumidors de productes alimentaris frescos i segurs, augura un futur brillant per als envasos antimicrobians. No obstant això, es requereix més informació sobre els efectes químics, microbiològics i fisiològics d'aquests sistemes sobre els aliments envasats, especialment sobre qüestions de qualitat nutricional i seguretat humana. La investigació actual sobre envasos antimicrobians s'ha centrat principalment en el desenvolupament de diversos mètodes i sistemes model, mentre que s'ha prestat poca atenció a la seva eficàcia de conservació en aliments reals. La investigació és essencial per identificar els tipus d'aliments que es poden beneficiar més dels materials d'envasament AM. És probable que les futures investigacions sobre una combinació d'agents AM d'origen natural, bio-conservants i materials d'embalatge biodegradables posaran de manifest una sèrie de mèrits dels envasos AM en termes de seguretat alimentària, vida útil i respectuós amb el medi ambient.

La temperatura d'emmagatzematge pot afectar l'activitat dels paquets AM. Diversos investigadors van trobar que l'acció protectora de les pel·lícules AM es va deteriorar a temperatures més altes, a causa de les altes taxes de difusió en el polímer. La velocitat de difusió de l'agent AM i la seva concentració a la pel·lícula han de ser suficients per mantenir-se eficaços durant tota la vida útil del producte (Morlock et al., 2000).

4.7 Nanotecnologia en aplicacions d'embalatge alimentari

La nanotecnologia es compon de la fabricació, caracterització i manipulació de molècules de rang nano. Aquesta tecnologia es centra primordialment en nanosistemes i nanomaterials.

Els nanomaterials es defineixen com a materials amb alguna dimensió a nanoescala i aquests es classifiquen en tres categories: nanofibres, nanopartícules i nanoplaques. Té múltiples àrees d'aplicació com ara empaquetatges, nanoelectrònica, biomèdica, sensors de seguretat, tèxtils, cosmètics, i medicina entre d'altres.

Hi ha diversos nanomaterials disponibles al mercat que inclouen nanopartícules de nitrur de titani, nanopartícules de plata i òxid de nano-zinc, nano-argila i diòxid de nano-titani que es presenten com a additius funcionals per a la indústria de l'envasat d'aliments.

El mercat es divideix de la manera següent:

- **Embalatge actiu:** L'ús de nanomaterials és beneficiós per interactuar directament amb els aliments per proporcionar una millor protecció al producte. Alguns nanomaterials com la nano-plata, el diòxid de nano-titani, l'òxid de nano-coure, els nanotubs de carboni i l'òxid de nano-magnesi poden proporcionar propietats antimicrobianes. L'envasat actiu està dissenyat per aturar el creixement de microbis una vegada el client obre l'envàs i el torna a embolicar amb una part activa del paquet.
- **Embalatge millorat:** Per millorar la resistència a la humitat de l'embalatge, la temperatura i la barrera als gasos, les nanopartícules es combinen amb la cadena de polímer i la resistència a la humitat i la temperatura de l'embalatge.
- **Empaquetat intel·ligent:** Això està dissenyat per detectar canvis microbians o bioquímics als aliments. Pot detectar el desenvolupament de patògens als aliments. Alguns envasos intel·ligents s'han desenvolupat per utilitzar com un dispositiu de rastreig per a la seguretat dels aliments.

Els nano-sensors que s'utilitzen a les indústries d'envasament d'aliments inclou sensors electrònics. L'envasament amb aquesta tecnologia és útil per identificar les condicions internes i externes dels aliments i els contenidors a tota la cadena de subministrament.

A més, en els envasos de plàstic, els nanosensors poden detectar gasos als aliments quan ja van caducar i, com a resultat, els flascons canvien de color per alertar als consumidors.

Les pel·lícules, que estan plenes de nanopartícules de silicat, poden reduir el flux d'oxigen al paquet i la filtració d'humitat fora del paquet. Com a resultat, protegeix el paquet contra el deteriorament.

Aquesta tecnologia s'utilitza per produir envasos intel·ligents per estendre la vida útil d'un producte i per allargar les seves propietats durant el període de transportació. Els antimicrobians i nanosensors es desenvolupen en un embalatge intel·ligent per detectar la descomposició dels aliments (*B2B Content Publishing Service*, n.d.).

En el cas de l'estudi plantejat, es planteja com a principal compost nanomètric la cel·lulosa nano estructurada, ja que posseeix característiques bastant atractives com el fet de ser lleugera, forta rígida i amb un alt coeficient de resistència respecte el seu pes. A més, es transparent i presenta un baix coeficient de dilatació amb la temperatura. També cal destacar que la cel·lulosa es pot obtenir pràcticament de qualsevol material orgànic, i que presenta una gran avantatge obtenir-la de fonts que no impactin al medi ambient.

Existeixen diversos tipus de nanocel·lulosa que poden ser classificats en diferents subcategories en funció de la forma, dimensió, funció i mètode de fabricació. A continuació es mostra de manera esquematitzada a la Figura 4-19.

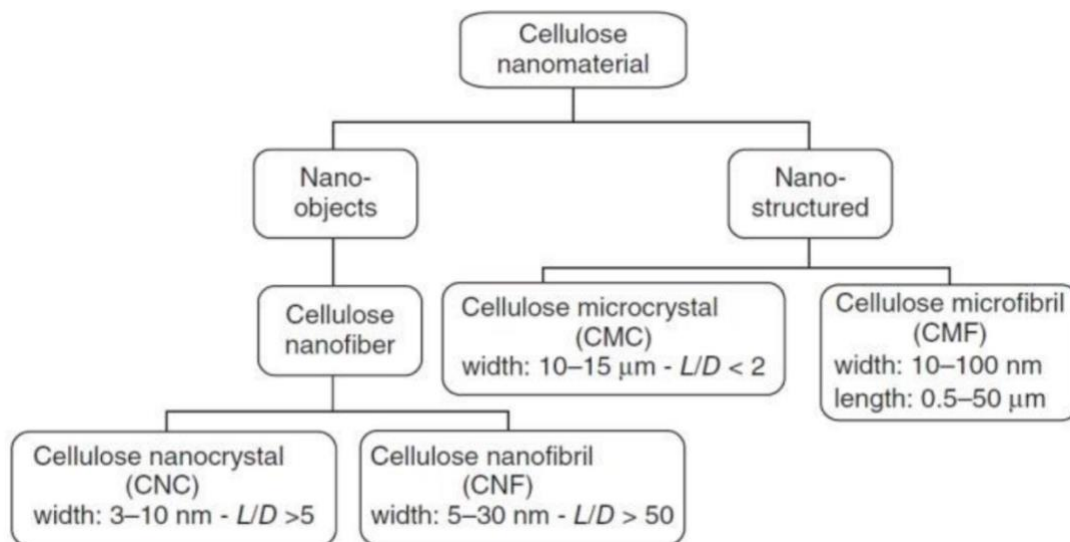


Figura 4-19. Classificació de nanomaterials de cel·lulosa (TAPPI WI3021). Font: (Mariano et al., 2014)

En el present estudi, es farà ús de nanofibres de cel·lulosa (CNF), que presenten un diàmetre comprès entre 20-50 nm i una longitud que varia entre els 500 i 2000 nm. Es poden fer pretractaments mecànics, químics o enzimàtics per a l'obtenció d'aquests nanocompostos. No obstant, en aquest cas s'obtidran per mitjà d'una reacció d'oxidació.

4.7.1 TEMPO-mediated oxidation per a l'obtenció de CNF

L'oxidació catalítica mitjançant TEMPO ha obert un nou camp de química eficient i de conversió selectiva de grups hidroxil alcohòlics a aldehids, cetones i grups carboxil en condicions no extremes.

Segons l'esquema que es mostra a la Figura 4-20, s'espera que els grups hidroxils primaris C6 de la cel·lulosa s'oxidin a grups carboxilats C6 per oxidació TEMPO/NaBr/NaClO en aigua a pH 10-11. El procés d'oxidació es pot controlar des del patró de consum de NaOH, que s'afegeix contínuament a la reacció per mantenir el pH a 10 durant l'oxidació (da Silva Perez et al., 2003).

Els productes oxidats tenen estructures químiques gairebé homogènies de (1/4)-b-D-poliglucuronat de sodi o sal de Na de l'àcid cel·lorònic (CUA) que consisteixen en unitats de D-glucuronosil. Per tant, els hidroxils primaris C6 de les cel·luloses es poden convertir de manera completa i selectiva en grups C6 carboxilat sòdic mitjançant una reacció d'oxidació catalitzada per TEMPO, en un sistema de NaBr/NaClO a pH 10.

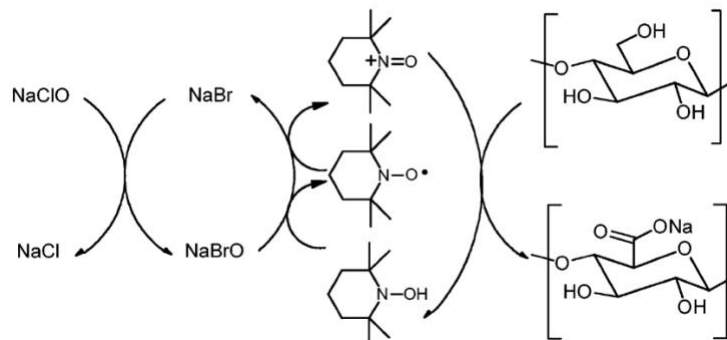


Figura 4-20. Esquema simplificat reacció oxidació TEMPO.
Font: (da Silva Perez et al., 2003).

4.8 Enfoc multidisciplinari per a problemes del futur

Les principals demandes dels consumidors, i que encara són rellevants en l'actualitat, es van identificar com: comoditat, qualitat, seguretat i reciclabilitat (Raheem, 2013).

- **Comoditat:** els consumidors demanen productes i envasos que facilitin la vida i els permetin gaudir de més temps d'oci disponible. Aquesta comoditat s'aplica als sistemes de tancament, on els consumidors busquen extrems que s'obrin fàcils, tancaments de dispensació i embalatges que es puguin tornar a segellar.

- *Qualitat*: els consumidors solen estar disposats a pagar per productes d'alta qualitat en els quals tenen seguretat i poden confiar. En els envasos asèptics, el processament d'irradiació i els envasos en atmosfera controlada són exemples d'innovacions que milloren la vida útil i la qualitat del producte.
- *Seguretat*. En ambients familiars, els nens juguen un paper cada cop més important a la llar, per la qual els consumidors busquen envasos que siguin resistents a trencaments i fàcils d'utilitzar per aquests. Una gran majoria dels consumidors estan disposats a pagar un preu extra per l'embalatge que compleixi amb les característiques desitjades.
- *Reciclabilitat*: els consumidors volen materials d'embalatge que siguin respectuosos amb el medi ambient.

El creixent interès per l'impacte ambiental dels plàstics ha dirigit la investigació sobre el desenvolupament de plàstics que es degradin més ràpidament en el medi ambient, donant lloc a una mineralització o bio-assimilació completa dels plàstics (Tokiwa et al., 2009). Els biopolímers s'han d'utilitzar en aquelles aplicacions on la biodegradabilitat i/o la derivació de recursos naturals aportin un valor afegit, en particular, on s'utilitzen plàstics a base de petroli per a aplicacions amb una vida útil curta.

Actualment, WikiCells està desenvolupant a la Universitat de Harvard noves formes comestibles d'envasat per aliments i begudes, que ajudarien a reduir els residus i permetrien ser transportables i sense estar formats per compostos plàstics. Utilitzen una tecnologia especial de membrana que permet la fabricació de fines membranes comestibles amb una important resistència a la difusió de l'aigua i formades per closques adjacents que aporten gran l'estabilitat durant llargs períodes de temps (informe de WikiCells, 2012).

L'elecció d'un plàstic determinat o d'un envàs flexible estarà vinculada als desenvolupaments en enginyeria i estudis de consum. Hi haurà contínuament nous materials d'embalatge que reflectiran l'evolució de la tecnologia de processament d'aliments, els canvis d'estil de vida, la presa de decisions polítiques i els problemes ambientals. Aquests reptes s'aboldaran millor amb un enfocament multidisciplinari que abordi aquests problemes en el futur més proper.

5 OBJECTIUS

Tal com s'ha vist anteriorment, degut als porus microscòpics en les superfícies dels compostos cel·lulòsics, i la naturalesa higroscòpica de les fibres cel·lulòsiques, els papers presenten propietats barrera de no gaire elevada qualitat. No obstant, el recobriment de les superfícies d'aquests materials a partir de diversos compostos poden millorar aquestes propietats barrera notablement, a partir de la formació d'una pel·lícula fina sobre la superfície del paper.

És per això que el principal objectiu d'aquest estudi tècnic es basarà en la formulació de diverses suspensions que intentin millorar aquestes propietats barrera d'un suport base inicial paperer. D'aquesta manera, i en base als principals requeriments que han de caracteritzar els embalatges alimentaris, caldrà basar l'estudi de les formulacions segons la millora de les següents propietats:

- Millora de les propietats barrera a l'aigua i vapor d'aigua
- Millora de les propietats barrera a greixos i olis
- Millora de les propietats barrera a l'oxigen i altres gasos

Adicionalment, i com és sabut, molts envasos alimentaris precisen de capacitat de ser segellats. Així doncs, també es plantejaran formulacions i possibles opcions que dotin aquests productes de capacitat termo-segelladora.

Per al plantejament de l'estudi de les formulacions, s'han plantejat diverses fases que proposen com a estudi objectiu la millora d'alguna de les propietats esmentades. D'aquesta manera:

- *Fase 1. Propietats barrera a aigua i vapor d'aigua:* En aquesta fase s'ha centrat la investigació en desenvolupar recobriments que aportin al paper caràcter hidrofòbic. Per tal de dur a terme aquesta fase s'ha estudiat la interacció entre les nanofibres de cel·lulosa, l'AKD i l'ASA.
- *Fase 2. Propietats barrera a greixos i olis:* El desenvolupament de recobriments que incrementin la resistència a la grassa del paper s'ha realitzat en combinacions de nanofibres de cel·lulosa, alginat sòdic, il·lita i PVA.
- *Fase 3. Propietats barrera a l'oxigen i a altres gasos:* Aquesta fase es centra en aconseguir desenvolupar recobriments que incrementin la dificultat del pas de l'oxigen i altres gasos a través dels porus del paper inicial.
- *Fase 4. Propietats multi-objectiu:* Finalment, es desenvolupar recobriments on es combinin les millors composicions aconseguides en les fases anteriors, per

tal d'aconseguir papers que disposin de propietats barrera multi-objectiu. A més, es dotaran també de propietats termo-segellables.

6 MATERIALS I MÈTODES

Seguidament, s'esmentaran els materials i equips utilitzats en l'elaboració de la part pràctica del projecte, així com els mètodes seguits que han permès l'obtenció dels resultats.

6.1 Materials

Com a suport base de les aplicacions superficials, s'han utilitzat papers blancs adquirits de la fàbrica de producció de paper *Navigator*.

Com s'ha esmentat anteriorment, l'objectiu del projecte és l'estudi de la capacitat i viabilitat per a dotar als papers amb unes elevades propietats barrera. Cadascuna de les diferents propietats que s'ha volgut millorar, ha donat lloc al disseny de diverses composicions, tal com s'esmenten en l'apartat **Error! Reference source not found.**, que comprenen diferents compostos, aportant així diverses característiques a estudiar. D'aquesta manera, es descriuen a continuació les substàncies emprades depenent del tipus de propietat a millorar.

6.1.1 Fase 1. Propietats barrera a aigua i vapor d'aigua

Tal com es va definir, l'objectiu d'aquesta fase és intentar assolir una superfície hidrofòbica, és a dir, que no permeti la permeabilitat de l'aigua ni el pas del vapor d'aigua. Així doncs, s'han determinat diverses composicions per a estudiar el comportament de la interacció entre diversos compostos. Els principals compostos utilitzats són:

- *Nanofibres de cel·lulosa com a component base.* Les CNF es plantegen com a component base de manera que les formulacions combinaran aquestes CNF amb altres compostos, sempre tenint present que el component principal són les CNF. Aquest fet es pot explicar degut als bons resultats que han presentat en altres estudis, i a que es tracta d'un producte biodegradable i sostenible. Les CNF amb les quals es treballa han estat produïdes a les instal·lacions del propi laboratori LEPAMAP-PRODIS de la Universitat de Girona, seguint el procediment experimental detallat a l'apartat 6.3.1.
- *AKD.* El dímer d'alquil ceten és un compost líquid sintètic utilitzat àmpliament en la indústria paperera, actuant internament en la pasta de paper com a encolador, i fent que les fibres de cel·lulosa siguin menys absorbents. És per

això que es proposen diverses composicions d'aplicació superficial on aquest compost tingui presència, per tal de veure l'efecte hidrofòbic que pot aportar a la superfície del paper. Es va obtenir del proveïdor Sigma-Aldrich.

- ASA. L'anhídrid alquil succínic interacciona també, com en el cas de l'AKD, amb els grups hidroxils de la cel·lulosa per formar esters, ancorant el grup hidrofòbic a la superfície, és per això que s'escull per a les formulacions d'aquesta fase. S'obté a partir de la reacció entre hidrocarburs insaturats amb anhídrid maleic. Es va obtenir de RAIZ, Portugal, durant l'estada de recerca al grup CIEPQPF de la *Universidade de Coimbra*.

Per a la millora de les propietats barrera a l'aigua i al vapor d'aigua, s'han plantejat les següents formulacions:

Taula 6-1. Taula resum de les diferents composicions plantejades per a les formulacions de la Fase 1. Font: pròpia.

	Test Id.	CNF	AKD	ASA
Aplicador 180	1.1	2,00%	0,00%	0,00%
	1.2	1,50%	0,25%	0,25%
	1.3	1,25%	0,25%	0,50%
	1.4	1,00%	0,25%	0,75%
Aplicador 100	1.5	2,00%	0,00%	0,00%
	1.6	1,50%	0,25%	0,25%
	1.7	1,25%	0,25%	0,50%
	1.8	1,00%	0,25%	0,75%

Tal com es pot observar a la Taula 6-1, es plantegen 4 principals composicions basades en la combinació de 3 compostos conjuntament amb la presència d'aigua. Aquestes 4 formulacions seran repetides per a 2 aplicadors diferents, que permetran dues deposicions diferents de massa sobre el suport base. Cal esmentar també que aquestes formulacions es basen en un 2% en contingut de sòlids.

6.1.2 Fase 2. Resistència a olis i greixos

És sabut que diversos aliments presenten un caràcter oliós o greixós. És per això que la segona fase es centra en l'elaboració de recobriments que millorin les propietats barrera del paper per a evitar la permeabilitat d'olis i greixos, ja bé sigui per aplicacions en què es requereixi una superfície lipofòbica en la cara interna o externa de l'envàs. Per a poder fer-ho possible, s'han formulat composicions a partir de:

- *Nanofibres de cel·lulosa com a component base.*
- *Il·lita.* La il·lita (o Phyllosilicate clay) és una varietat de la moscovita, un mineral del grup dels silicats segons la classificació de Strunz⁵. És un fil·losilicat, o silicat laminar, i la seva estructura està constituïda per la repetició de capes de *tetràedre – octàedre – tetràedre* (TOT). Es va obtenir de RAIZ, Portugal, durant l'estada de recerca al grup CIEPQPF de la *Universidade de Coimbra*.
- *Alginat sòdic.* És una sal de l'àcid alginic. Es tracta d'un polisacàrid viscos que s'extreu d'algues. En la indústria alimentària actua com estabilitzador i espessidor, i és també molt conegut com un aliment additiu E401, degut al seu alt nivell de seguretat a causa del seu origen natural. Es va obtenir del proveïdor Sigma-Aldrich.
- *Poli(alcohol vinílic), o PVA.* El PVA és un polímer sintètic soluble en aigua amb propietats adhesives i emulsionants formant un film. També resisteix a l'oli, el greix i als solvents. Es caracteritza per ser inodor i no tòxic. És per aquestes característiques que s'ha escollit per a formar part de les composicions dels recobriments per a la millora de les propietats barrera a olis i greixos. Es va obtenir del proveïdor Sigma-Aldrich.

Per a la millora de les propietats barrera a greixos i olis s'han plantejat les següents formulacions:

Taula 6-2. Taula resum de les diferents composicions plantejades per a les formulacions de la Fase 2. Font: pròpia.

	Test Id.	CNF	SA	Il·lita	PVA
Aplicador 180	2.1	72,50%	7,50%	20,00%	0,00%
	2.2	62,50%	7,50%	20,00%	10,00%
	2.3	81,25%	3,75%	10,00%	5,00%
	2.4	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	2.5	80,00%	0,00%	20,00%	0,00%
	2.6	92,50%	7,50%	0,00%	0,00%
	2.7	70,00%	0,00%	20,00%	10,00%
	2.8	82,50%	7,50%	0,00%	10,00%

⁵ La classificació de Nickel-Strunz és un sistema de classificació fet servir universalment en mineralogia, que es basa en la composició química dels minerals.

	2.9	90,00%	0,00%	0,00%	10,00%
Aplicador 100	2.11	72,50%	7,50%	20,00%	0,00%
	2.12	62,50%	7,50%	20,00%	10,00%
	2.13	81,25%	3,75%	10,00%	5,00%
	2.14	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	2.15	80,00%	0,00%	20,00%	0,00%
	2.16	92,50%	7,50%	0,00%	0,00%
	2.17	70,00%	0,00%	20,00%	10,00%
	2.18	82,50%	7,50%	0,00%	10,00%
	2.19	90,00%	0,00%	0,00%	10,00%

A la Taula 6-2 es poden observar les composicions de les diferents formulacions plantejades per a la Fase 2. D'igual manera que per a l'anterior fase, també s'han duplicat les formulacions per tal d'estudiar la implicació d'una major o menor deposició de massa sobre el suport amb els diferents aplicadors. S'ha de tenir en compte però, que aquests percentatges són respecte un 3% en contingut de sòlids totals.

En aquest cas, però, el plantejament de les suspensions fou basat a partir d'un programa per a càlculs estadístics: *Statistica Program*. Aquest programari és àmpliament utilitzat en recerca perquè proposa les millors composicions a estudiar a partir d'entrar-hi els rangs mínims i màxims a considerar. D'aquesta manera, es plantegen diferents composicions tot i que es pren com a *Host Component* o component base les nanofibres de cel·lulosa. Llavors planteja formulacions on es varien les composicions i la presència dels altres compostos, a més de presentar un punt cèntric on es combinen tots.

6.1.3 Fase 3. Propietats barrera a l'oxigen i altres gasos

Anteriorment, s'ha pogut comprovar segons diverses fonts que l'oxigen és un gran aliat amb el deteriorament dels productes alimentaris. Per tal d'oposar resistència a l'oxigen i altres gasos presents en l'atmosfera on s'emmagatzemi l'aliment, s'han elaborat composicions a partir de:

- *Nanofibres de cel·lulosa com a component base.*
- *Il·lita.*
- *Pullulan.* Es tracta d'un polisacàrid constituït per maltotrioses, i que es produeix a partir del midó pel fong *Aureobasidium pullulans*. Diversos articles afirmen que la presència del Pullulan en nanocompostos són alternatives

prometedores als actuals polímers sintètics que s'utilitzen com a barrera a l'oxigen (Introzzi et al., 2012). Es va obtenir de Chem-Lab durant l'estada de recerca al grup CIEPQPF de la *Universidade de Coimbra*.

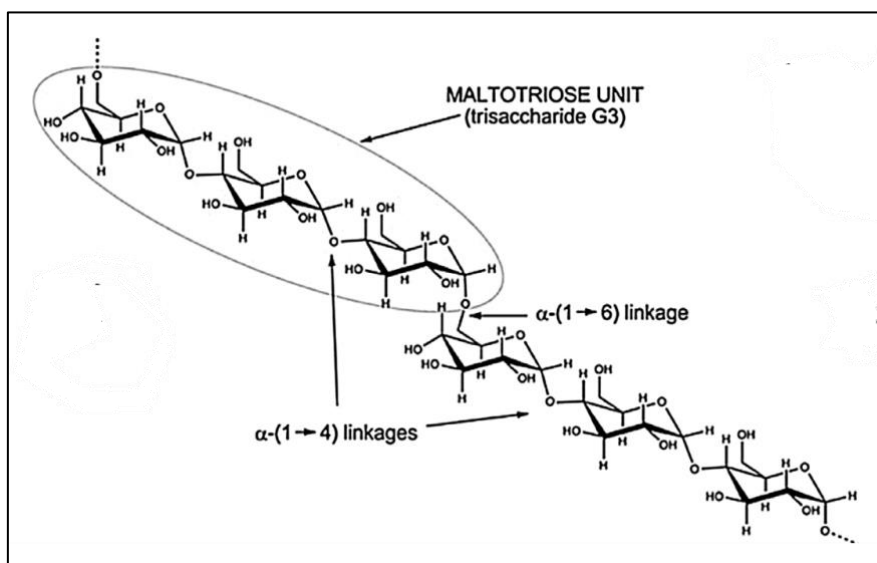


Figura 6-1. Estructura química del Pullulan. Font: (Cozzolino et al., 2016).

- **Borax.** És un mineral de la classe dels borats compost d'aigua gairebé en un 50%. Es tracta d'un cristall blanc i suau. També segons articles científics demostren l'efectivitat d'aquest compost en millorar les propietats barrera a oxigen i altres gasos (Cozzolino et al., 2016). Es va obtenir de TCI Chemicals durant l'estada de recerca al grup CIEPQPF de la *Universidade de Coimbra*.

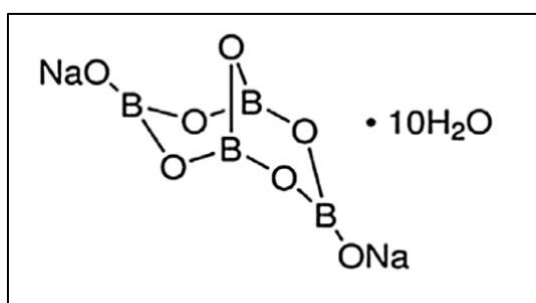


Figura 6-2. Estructura química del Borax. Font: (Cozzolino et al., 2016).

- **Carbonat de calci.** El carbonat de calci (CaCO_3) és la sal carbònica de calci. Segons diversos estudis, s'ha demostrat que, en combinació amb altres compostos, és una substància que permet la millora de propietats barrera en suports de paper (Barhoum et al., 2014). Es va obtenir de RAIZ, Portugal, durant l'estada de recerca al grup CIEPQPF de la *Universidade de Coimbra*.

Per a la millora de les propietats barrera a l'oxigen i a altres gasos s'han plantejat les següents formulacions:

Taula 6-3. Taula resum de les diferents composicions plantejades per a les formulacions de la Fase 3. Font: pròpia.

	Test Id.	CNF	Il·lita	Pullulan	Borax	Carbonat de calci
Aplicador 180	3.1	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	3.2	80,00%	20,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	3.3	98,00%	0,00%	2,00%	0,00%	0,00%
	3.4	99,25%	0,00%	0,00%	0,75%	0,00%
	3.5	99,25%	0,00%	0,00%	0,00%	0,75%
	3.6	76,50%	20,00%	2,00%	0,75%	0,75%
Aplicador 100	3.7	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	3.8	80,00%	20,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	3.9	98,00%	0,00%	2,00%	0,00%	0,00%
	3.10	99,25%	0,00%	0,00%	0,75%	0,00%
	3.11	99,25%	0,00%	0,00%	0,00%	0,75%
	3.12	76,50%	20,00%	2,00%	0,75%	0,75%

A la Taula 6-3 es poden observar les composicions de les diferents formulacions plantejades per a la Fase 3. D'igual manera que per a l'anterior fase, també s'han duplicat les formulacions per tal d'estudiar la implicació d'una major o menor deposició de massa sobre el suport amb els diferents aplicadors. S'ha de tenir en compte però, que aquests percentatges són respecte un 3% en contingut de sòlids totals, també.

6.1.4 Fase 4. Papers amb propietats barrera multi-objectiu

L'objectiu final del projecte és l'estudi conjunt de la combinació de les propietats treballades anteriorment. D'aquesta manera, es plantegen diverses composicions en les quals es planteja com a objectiu que els papers resultats estiguin dotats de propietats barrera a l'aigua i vapor d'aigua, a olis i greixos, i a l'oxigen i altres gasos.

A més a més, en alguna composició es planteja la possibilitat d'addició de PVA per tal d'intentar aconseguir característiques de termo-segellabilitat. Sovint, diversos envasos requereixen d'aquesta propietat, que és fàcilment obtinguda amb els materials plàstics. No obstant, degut a que la base de les composicions del projecte és paperera, requereix certes modificacions superficials per tal d'assolir aquestes característiques.

Per al desenvolupament de formulacions de papers amb propietats multi-objectiu s'han plantejat les següents composicions:

Taula 6-4. Taula resum de les diferents composicions plantejades per a les formulacions de la Fase 3. Font: pròpia.

	Test Id.	CNF	AKD	ASA	Alginat de sodi	Il·lita
Aplicador 180	4.1	2,50%	0,25%	0,75%	0,25%	0,60%
	4.2	1,00%	0,25%	0,75%	0,25%	0,60%
	4.3	2,50%	0,25%	0,75%	0,25%	0,60%
	4.4	2,50%	0,25%	0,75%	0,25%	0,60%
	4.5	2,50%	0,25%	0,75%	0,25%	0,60%

	Test Id.	Pullulan	Borax	Carbonat de calci	PVA	Surfactant
Aplicador 180	4.1	0,07%	0,03%	0,03%	0,00%	0,50%
	4.2	0,07%	0,03%	0,03%	3,00%	2,00%
	4.3	0,07%	0,03%	0,03%	4,00%	0,50%
	4.4	0,07%	0,03%	0,03%	3,00%	0,50%
	4.5	0,07%	0,03%	0,03%	3,00%	0,00%

D'aquesta manera, la taula anterior expressa els percentatges emprats per a les formulacions de la fase multi-objectiu. Cal remarcar, que en aquest cas, i com que es tracta d'una combinació de les anteriors fases en què els percentatges s'expressaven en funció de si es realitzaven les formulacions al 2 o 3% del contingut de sòlids, en aquest cas s'expressen els percentatges respecte el pes total de suspensió preparat, de tal manera que es vegi clarament definit.

No obstant, per a la columna del Surfactant, els percentatges que es representen són respecte el pes sec afegit dels altres components.

6.2 Equips

Per a la preparació de les nanofibres de cel·lulosa es requereix dels següents equips:

6.2.1 Pulper

Per a la dispersió les fibres abans de ser tractades mitjançant la reacció d'oxidació TEMPO, cal fer ús d'un pulper que permeti la desintegració d'aquestes. Les condicions de treball han estat 30 grams secs de fibra al 1,5% w/w durant 30.000 revolucions. L'equip pulper utilitzat és un pulper de laboratori amb una capacitat de 3L de la casa IDM.



Figura 6-3. Il·lustració del pulper. Font: pròpia.

6.2.2 Reactor atmosfèric

Per a poder dur-se a terme la reacció d'oxidació TEMPO s'ha fet ús d'un reactor atmosfèric en batch, de tal manera que es va addicionar la suspensió triturada i hi va tenir lloc la reacció amb els corresponents reactius.



Figura 6-4. Il·lustració reactor atmosfèric sense el sistema d'agitació. Font: pròpia.

6.2.3 pH-metre

El pH-metre fou utilitzat per a la mesura del contingut de ions hidrogen presents durant la reacció d'oxidació TEMPO de les fibres. Prové de la casa CRISON.



Figura 6-5. Il·lustració pH-metre. Font: pròpia.

6.2.4 Filtre

L'equip de filtració està format per un filtre on es col·loca una malla per a retenir les fibres i deixar passar l'aigua. Aquest filtre està complementat per dues vàlvules, la superior permet la connexió a un pulmó que està connectat a una bomba per tal de fer el buit al filtre i accelerar el procés de filtració. La vàlvula inferior permet la descàrrega del líquid filtrat retingut al filtre.



Figura 6-6. Il·lustració del sistema de filtració, bomba i pulmó. Font: pròpia.



Figura 6-7. Il·lustració filtre. Font: pròpia.

6.2.5 Ultra-turrax

L'ultra-turrax permet la dispersió de suspensions. En aquest cas fou utilitzada per a la dispersió de la pasta oxidada abans de ser homogeneïtzada. Prové de la casa IKA.



Figura 6-8. Il·lustració ultra-turrax. Font: pròpia.

6.2.6 Sonicador

El sonicador permet l'emissió d'ultrasons que permeten la dispersió i eliminació de bombolles en les suspensions de CNF. Prové de la casa Qsonica SONICATORS.



Figura 6-9. Il·lustració sonicador d'ultrasons. Font: pròpia.

6.2.7 Homogeneïtzador

L'homogeneïtzador és l'últim equip del procés de producció de CNF. L'homogeneïtzador utilitzat és el PANDA-GEA.



Figura 6-10. Il·lustració homogeneïtzador alta pressió. Font: pròpia.

Per a la preparació de les suspensions que posteriorment seran aplicades sobre el suport base inicial, i el procés d'aplicació superficial cal fer ús de:

6.2.8 Balança analítica

Balança analítica per a poder mesurar les quantitats dels reactius per a la preparació de les suspensions. Els plats de mesura es troben dins una caixa transparent, i permet la mesura de massa fins a la deumil·lèsima de gram.

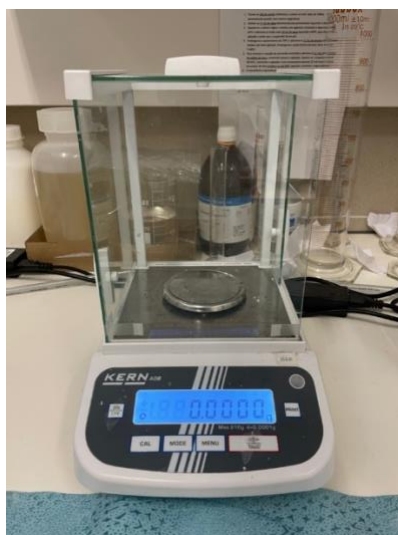


Figura 6-11. Il·lustració balança analítica. Font: pròpia.

6.2.9 Placa calefactors i agitador

Muntatge de placa calefactors i agitador mecànic per tal d'aportar calor a les suspensions i homogeneïtat de calor en la formulació.



Figura 6-12. Il·lustració sistema de placa calefactors més agitador mecànic. Font: pròpia.

6.2.10 Aplicador superficial

Equip d'aplicació superficial del grup de recerca CIEPQPF de la Universidade de Coimbra. Permet l'aplicació superficial de diferents mesures, a diferents velocitats i disposa de diverses barres per tal d'aconseguir diferents gramatges.



Figura 6-13. Il·lustració equip d'aplicació superficial amb les diferents barres (dreta de la imatge). Font: pròpia.

6.2.11 Reòmetre

El reòmetre és un equip utilitzat per a la mesura de les viscositats de les diferents suspensions. També del grup de recerca CIEPQPF de la Universidade de Coimbra.



Figura 6-14. Il·lustració equip reòmetre (esquerra) i reòmetre més ordinador (dreta). Font: pròpia.

Per a la caracterització de les diverses propietats barrera obtingudes cal fer ús dels següents equips:

6.2.12 Cambra climàtica

Equip utilitzat per a l'emmagatzematge i aclimatació de les mostres. Configurat a 23°C i 50% HR.



Figura 6-15. Il·lustració cambra climàtica ajustada a 23°C i 50% HR. Font: pròpia.

6.2.13 Angle de contacte

Equip per a la mesura dels angles de contacte en la superfície de les mostres. Disposa d'un dispensador de gotes, una xeringa, un suport per fixar la mostra, un equip de llum i càmera per a la captació d'imatges i un programari que permet l'enregistrament de les dades.



Figura 6-16. Il·lustració equip per a la mesura d'angle de contacte. Font: pròpia.

6.2.14 Termo-segelladora

Equip que permet segellar dues mostres, a partir de la configuració del temps, pressió i temperatura.



Figura 6-17. Il·lustració màquina termo-segelladora. Font: pròpia.

6.2.15 Micròmetre de pes mort

El micròmetre de pes mort permet la mesura del gruix de les mostres.



Figura 6-18. Il·lustració del micròmetre de pes mort. Font: pròpia.

6.2.16 Màquina d'assajos universal Hounsfield 42

Equip d'assajos universal que, amb les corresponents mordasses, permet l'assaig a tracció de les provetes. Cal determinar la velocitat i distància d'assaig, i com a resultats proporciona valors com la càrrega de ruptura i el mòdul de Young, entre d'altres.



Figura 6-19. Il·lustració màquina d'assajos universal Hounsfield 42. Font: pròpia.

6.2.17 Porosímetre Gurley

Equip que permet la mesura de la resistència a l'aire mitjançant el recompte de temps en que 100 cm^3 d'aire han de travessar els porus de la mostra.



Figura 6-20. Il·lustració del porosímetre Gurley. Font: pròpia.

6.2.18 Equip Scott-Bond

Equip d'assaig de forces internes de la mostra. Visualitzat la Figura 6-21, es prepara una proveta específica de la mostra, es col·loca a l'equip de la dreta on quedaran enganxades unes peces, a partir d'una cinta reglamentària i estandarditzada, i que seran assajades per un pèndol amb l'ajuda de l'equip de l'esquerra.



Figura 6-21. Il·lustració equip Scott-Bond. Font: pròpia.

6.2.19 Rugosímetre Bendtsen

Equip que permet l'anàlisi de la rugositat de la superfície d'una mostra. El circuit d'aire comprimit participa activament.



Figura 6-22. Il·lustració rugosímetre Bendtsen. Font: pròpia.

6.2.20 Equip Mullen

Equip d'assaig de rebentament. Permet quantificar la resistència a un rebentament que oposa la mostra.



Figura 6-23. Il·lustració equip Mullen. Font: pròpia.

6.2.21 Equip Elmendorf

L'equip Elmendorf permet l'assaig d'esquinçament a partir de la col·locació de la mostra sobre una base, on se li farà un petit tall amb una guillotina, i posteriorment es cisallarà a partir d'aplicar una força transversal.



Figura 6-24. Il·lustració equip Elmendorf. Font: pròpia.

6.3 Mètodes

6.3.1 Preparació CNF

Per a la preparació de les nanofibres de cel·lulosa la metodologia seguida es basa en un pretractament d'una reacció d'oxidació de les fibres a partir d'hipoclorit sòdic (NaClO), i catalitzada pel compost TEMPO i bromur de sodi (NaBr), seguit d'una etapa d'homogeneïtzació a alta pressió. Degut a que la necessitat de CNF per a l'elaboració de les diferents composicions no és excessivament elevada, es prepara un *batch* de 30 grams secs.

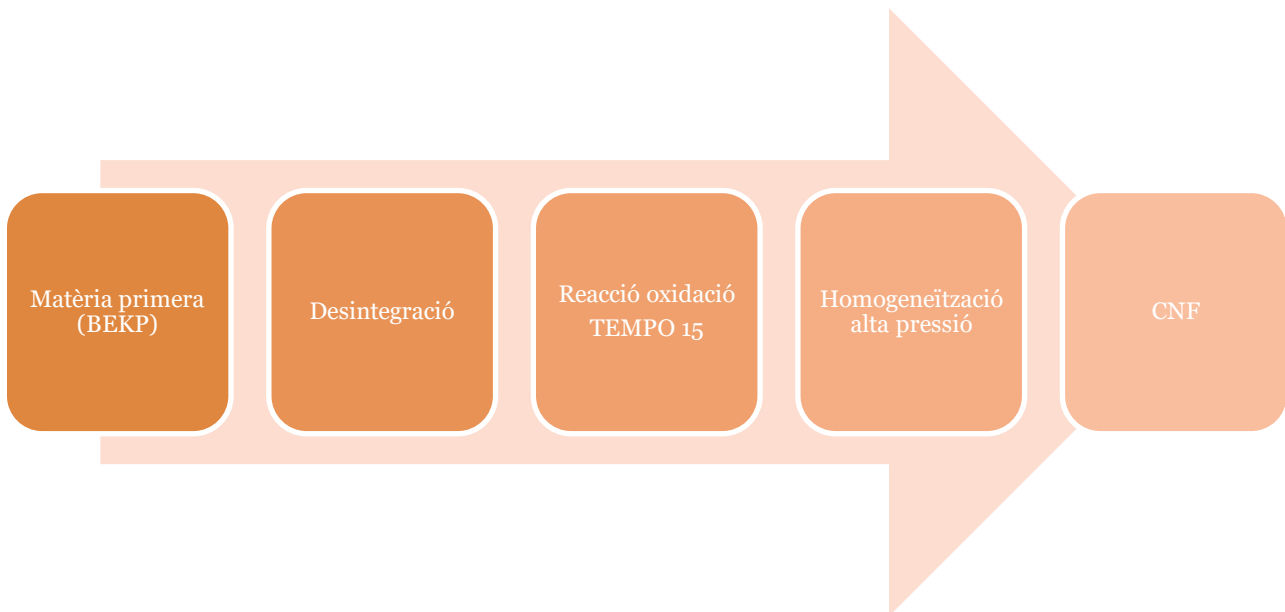


Figura 6-25. Esquematzació del procés de producció de nanofibres de cel·lulosa.
Font: pròpia.

Inicialment, es parteix de la matèria primera; eucaliptus blanquejat (BEKP). Caldrà pesar 30 grams de fibra i procedir a la següent etapa de desintegració, mitjançant el pulper. Caldrà afegir 2 litres d'aigua destil·lada. Les condicions són 30.000 revolucions a una velocitat angular no superior a 3.000 rpm i a una concentració aproximadament del 2% en sòlids. Posteriorment, es procedirà a l'etapa de filtració, en la qual s'obtindrà una pasta amb una consistència aproximada del 15-20%.

Paral·lelament, s'han de preparar els reactius que hi participaran en la reacció d'oxidació; el NaBr, el TEMPO i NaClO. Caldrà mesurar les quantitats pertinents, per tant:

- NaBr

$$30 \text{ g secs fibra} * \frac{0,100 \text{ g NaBr}}{1 \text{ g sec fibra}} = 3,000 \text{ g NaB}$$

- TEMPO

$$30 \text{ g secs fibra} * \frac{0,016 \text{ g TEMPO}}{1 \text{ g sec fibra}} = 0,480 \text{ g TEMPO}$$

- NaClO

En el cas del NaClO, com que es tracta del nostre segon reactiu caldrà especificar quin tipus d'oxidació es portarà a terme, que vindrà marcat per la quantitat d'agent oxidant (NaClO) addicionat. Així doncs, com que es tracta d'una reacció d'oxidació TEMPO 15, voldrà dir que s'addicionaran 15 mmol de NaClO per cada gram de fibra. Caldrà calcular la quantitat necessària de NaClO a afegir, ja que al laboratori es disposa de NaClO 10 % w/v.

$$30 \text{ g fibra} * \frac{15 \text{ mmol NaClO}}{\text{g fibra}} * \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} * \frac{74,50 \text{ g}}{1 \text{ mol NaClO}} * \frac{100 \text{ mL solució}}{10 \text{ g NaClO}} = 335,25 \text{ mL}$$

Un cop mesurats els components, caldrà iniciar la dissolució dels catalitzadors en 500 mL d'aigua destil·lada. Aquests catalitzadors es poden dissoldre en el mateix reactor atmosfèric on tindrà lloc la reacció. Un cop dissolts, caldrà afegir la pasta desintegrada i filtrada, i addicionar aigua destil·lada fins a 2 L. Seguidament s'afegirà el volum de NaClO mesurat prèviament, i s'acabarà d'enrasar amb aigua destil·lada de tal manera que es la concentració de la reacció sigui aproximadament d'un 1 % en sòlids.

La reacció té lloc al reactor atmosfèric esmentat, i requereix de constant i enèrgica agitació, a més d'un pH igual a 10. Inicialment, s'observa que el pH ascendeix aproximadament fins a 11-11,5 degut a l'addició inicial del reactiu bàsic NaClO. No obstant, durant el transcurs de l'oxidació de les fibres i, per tant, del consum de NaClO, la concentració de ions H⁺ va augmentant. Amb la qual cosa, per tal d'assegurar un pH=10 s'addiciona constantment NaOH 0,1 M.

La reacció finalitza quan s'assoleix aquest pH=10 de manera constant. Pot tenir lloc en una durada d'unes 7-8 hores. Seguidament, caldrà filtrar les fibres pretractades i netejar el tortó amb aigua destil·lada repetides vegades.

A continuació té lloc l'última etapa de constitució d'aquestes nanofibres de cel·lulosa. És necessària la dilució de les fibres pretractades anteriors fins a l'1 %, de tal manera que tindrem 30 grams secs en 3 L aproximadament. Acte seguit, cal una prèvia dispersió amb ultra-turrax durant 3 min a 16.000 rpm. Per a evitar la formació de bombolles en la suspensió dispersada, es pot fer ús del sonicador. Finalment, s'homogeneïtzen les fibres amb un homogeneïtzador a alta pressió. Caldrà fer repetides passades, de tal manera que la pressió s'incrementi progressivament: 3 passades a 300 bar, 3 passades a 600 bar, i finalment 3 passades a 900 bar.

El pretractament de reacció d'oxidació TEMPO té la finalitat de facilitar el procés de desfibril·lació, reduint així el nombre de passades necessàries per l'homogeneïtzador a alta pressió (Besbes et al., 2011).

6.3.2 Preparació de les fulles de paper

Els recobriments de les suspensions preparades van ser aplicades, tal i com s'ha esmentat anteriorment a l'apartat 6.1, sobre papers blancs. Les fulles de paper per a poder

ser disposades a l'aplicador requereixen d'una preparació prèvia per tal d'assegurar una bona fixació i un màxim recobriment.

En primer lloc, i sobre un suport net i polit, tal i com es pot visualitzar a la Figura 6-26, cal ajuntar dues fulles DIN-A4, de manera que quedin fixades pel centre. Aquestes dues fulles son el nostre suport base on tindrà lloc el recobriment.

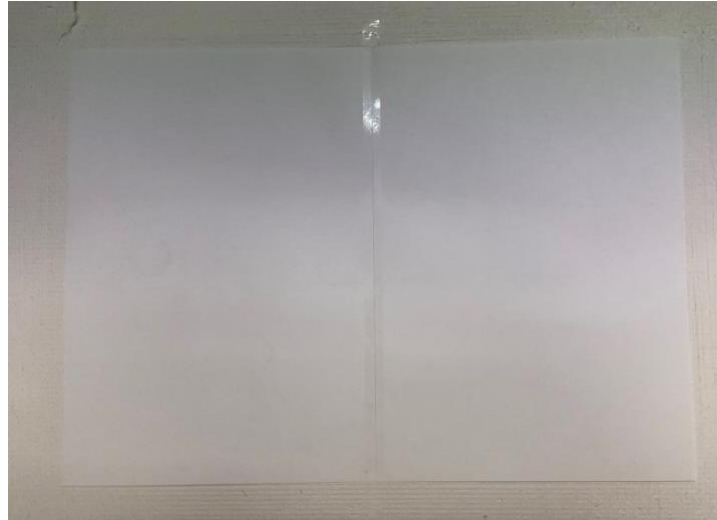


Figura 6-26. Primer pas per a la preparació de la mostra per al recobriment. Font: pròpia.

Seguidament, caldrà fixar-hi també una tercera fulla doblegada, que no serà objectiu de ser recoberta, però sí que participarà en la posterior fixació a l'aplicador. Es pot veure de manera il·lustrada en la Figura 6-27.

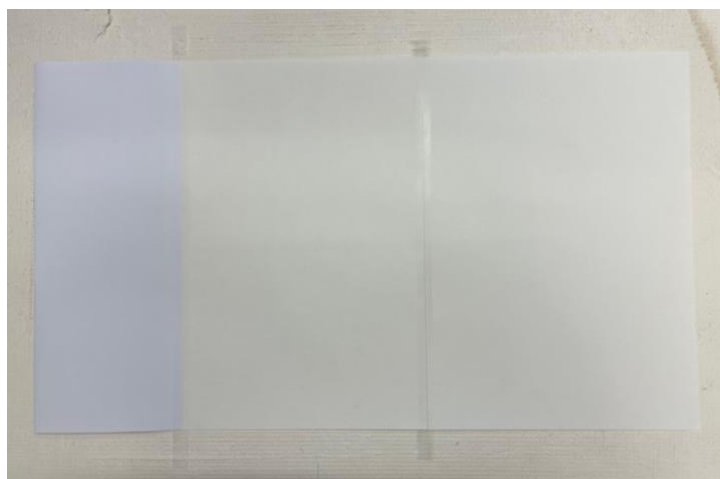


Figura 6-27. Segon pas per a la preparació de la mostra per al recobriment. Font: pròpia.

Un cop fixades, caldrà girar les fulles fixades i incorporar-hi una planxa metàl·lica (Figura 6-28) que aportarà rigidesa i actuarà de suport base de les fulles que seran recobertes. Serà suficient l'ús de planxes d'uns 2-3 mm de gruix.



Figura 6-28. Tercer pas per a la preparació de la mostra per al recobrint. Font: pròpia.

Caldrà fixar les vores de les fulles al voltant de la planxa metàl·lica, tal i com es pot observar a la Figura 6-29.

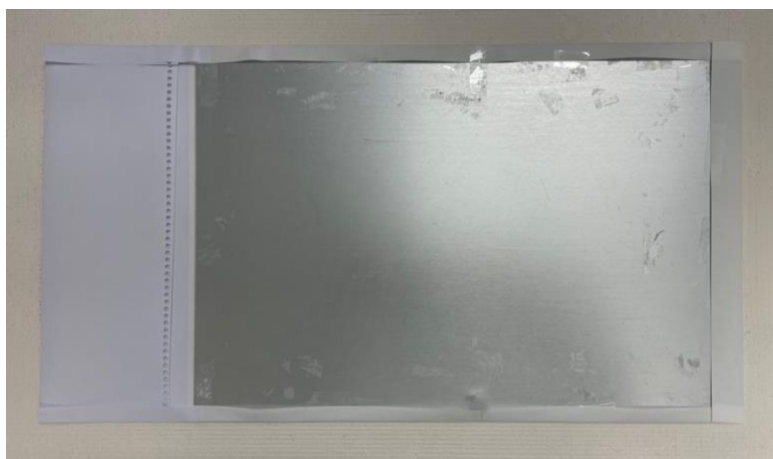


Figura 6-29. Quart pas per a la preparació de la mostra per al recobrint. Font: pròpia.

L'aspecte final de la preparació de les fulles hauria de ser semblant al resultat que es pot observar a la Figura 6-30. La part de la fulla doblegada, a part d'utilitzar-se per a la posterior fixació a l'aplicador, també es pot aprofitar com a suport per a l'anotació de la referència de la mostra.



Figura 6-30. Resultat final de la preparació de la mostra per al recobrint. Font: pròpia.

Finalment, només caldrà fixar les mostres a l'aplicador i assegurar-nos que la planxa està ben subjectada i que la barra cobreix l'ample de la superfície a aplicar.



Figura 6-31. Mostres col·locades i fixades a l'aplicador. Font: pròpia.

6.3.3 Preparació de les suspensions

La preparació de les suspensions fou realitzada a partir del muntatge de la Figura 6-12. El procediment fou el següent:

- Inicialment cal pesar el vas de precipitats, tarant degudament la balança analítica i anotant el corresponent pes del vas.
- En els casos en què les formulacions estiguin formades per compostos sòlids, líquids i CNF, caldrà addicionar unes gotes d'aigua prèviament a la incorporació dels sòlids, per tal d'assegurar una millor dispersió.
- Seguidament s'addicionen els compostos líquids i CNF, i es col·loca el vas sobre la placa calefactora, de manera que quedi molt ben subjectat.
- Es col·loca un agitador de pales, amb un angle de la paleta de 90° , de manera que el sentit de transport principal sigui radial.
- S'aplica temperatura per tal d'eliminar l'excés d'aigua i així aconseguir el contingut de sòlids desitjat.

6.3.4 Caracterització de les suspensions

Per a la caracterització de les suspensions es plantegen dos mètodes que ens poden aportar informació interessant: l'estudi de la viscositat i l'increment de gramatge.

L'estudi de la viscositat és molt important perquè sovint esdevindrà un factor clau en cas que es volgués escalar a nivell industrial. La viscositat d'un fluid és un paràmetre físic

característic de cada substància que representa la resistència que presenta aquest fluid a fluir. Per a la mesura d'aquesta propietat es va fer ús d'un reòmetre, i es va mesurar just després de l'aplicació superficial, aproximadament a 50°C. És important tenir en consideració aquest factor perquè la temperatura té una important influència sobre aquest paràmetre.

A més, un cop realitzada l'aplicació superficial del recobriments, i deixat el temps requerit per a ser correctament assecat, es va determinar l'increment de gramatge assolit. També és un paràmetre molt important perquè determinarà si la formulació presenta l'adequat contingut de sòlids i, si en consonància amb la viscositat de la suspensió és factible per a poder ser aplicat sense dificultats i que l'increment sigui adequat.

Per a la mesura de l'increment de gramatge es va fer únicament per diferència de pes. A partir del pes i la superfície del suport base inicial es pot conèixer el gramatge inicial. Un cop recobert i assecat el suport amb cada suspensió, només cal pesar de nou el paper i determinar el nou gramatge. La diferència correspondrà a la massa dipositada provinent de les respectives formulacions.

6.3.5 Aplicació superficial

Per a la realització del recobriments sobre el suport base, s'ha fet ús de l'aplicador superficial. El procediment segueix després de la preparació de les fulles de paper (apartat 6.3.2) amb la col·locació i fixació de la planxa que suporta les fulles a l'aplicador.

Seguidament caldrà disposar la capçalera de l'aplicador a la dreta accionant el corresponent botó, subjectar la barra seleccionada amb els fixadors laterals, distribuir de la manera més uniforme possible la suspensió preparada entre la barra i la fulla, i accionar el botó per a que la barra circuli de manera transversal i al llarg de la planxa amb les fulles de paper preparades, a una velocitat de 6 m/min, dipositant així la suspensió sobre les fulles de paper de manera superficial.

A continuació, a la Figura 6-32 es pot observar un codi QR que, en ser escanejat permet la visualització demostrativa del procés d'aplicació superficial seguit. Aquest vídeo va ser gravat durant l'estada de recerca a la *Universidade de Coimbra*, Portugal.



Figura 6-32. Codi QR amb enllaç a vídeo demostratiu d'un exemple d'aplicació superficial d'una suspensió de CNF en el suport base inicial. Cal escanejar per a poder visualitzar-lo. Font: pròpia.

No obstant, la deposició de massa sobre el suport és també un factor clau. Les propietats que seran conferides al paper vindran determinades per la quantitat de suspensió dipositada durant el recobriment. És per això que es van marcar dos tipus de recobriments. Per a totes les formulacions de suspensions es realitzarà un recobriment amb un aplicador de 180 i un de 100. L'aplicador de 180 permet una major deposició de la suspensió sobre el suport base, i en canvi l'aplicador de 100 dona lloc a una pel·lícula més fina.

Un cop finalitzada l'aplicació superficial, caldrà retirar el suport amb les mostres i deixar assecar-ho a temperatura ambient durant 24 hores.

6.3.6 Caracterització de les mostres

Degut a que l'objectiu principal és la millora de diverses propietats barrera del suport base inicial, la caracterització de les mostres obtingudes es basarà en diverses línies que permetin l'estudi de la millora d'aquestes propietats.

Per tal de comparar i avaluar les propietats mecàniques dels papers amb recobriment en relació al suport base inicial, s'han estudiat les propietats mecàniques, físiques i òptiques de totes les mostres de totes les fases. Per a fer-ho, es van condicionar les mostres a 23°C i 50% d'humitat relativa durant 48 hores abans de ser assajades, tal com indica la norma ISO 187. Principalment, els assajos físics que es van dur a terme són:

- Increment de gramatge
- Gruix
- Densitat
- Resistència a l'aire (Gurley)
- Rugositat

Posteriorment, també es van avaluar propietats mecàniques com:

- *Tensile strength*

- Mòdul de Young
- Longitud de ruptura
- Cohesió interna
- Rebentament
- Esquinçament

I finalment també es van avaluar la brillantor i l'opacitat com a propietats òptiques.

Inicialment, es va caracteritzar l'increment de gramatge que suposava l'aplicació del recobriment sobre el suport base inicial per tal de veure la deposició de massa final sobre aquest.

El gruix de les fulles es va determinar mitjançant un micròmetre de pes mort (ISO2011).

Els valors de longitud de ruptura, mòdul de Young i *tensile strength* van ser obtinguts mitjançant assajos a tracció realitzats amb la màquina universal d'assajos Hounsfield 42, equipada amb una cèl·lula de càrrega de 2,5 kN i una velocitat d'assaig constant segons la norma ISO 1924-2. La distància entre les mordasses era de 150 mm i la velocitat d'assaig de 20 mm/min amb una pre-càrrega de 0,1 N.

La permeabilitat a l'aire es va obtenir amb un porosímetre Gurley (Papelquímia). Les proves es van realitzar d'acord amb la norma ISO 5636-5, i els resultats s'han expressat en segons. El valor de la porositat Gurley en segons es refereix al temps necessari per a passar a través del paper 100 cm³ d'aire a una determinada pressió.

La cohesió interna de les mostres es va determinar amb un equip Scott-Bond (mod. IBT 10A IDM). Les dimensions de les mostres i assajos es van establir d'acord amb la norma TAPPI T569.

L'índex de rebentament es va avaluar a partir d'un equip Mullen (mod. EM-50IDM) d'acord amb la norma ISO2014.

I d'altra banda, l'esquinçament fou analitzat mitjançant un equip Elmendorf (mod. F53.98401 Frank PTI) segons la norma ISO2012.

D'altra banda, per a l'avaluació de la millora de les propietats barrera a l'aigua i vapor d'aigua, a part de les propietats físico-mecàniques i òptiques, també s'ha avaluat l'angle de contacte d'una gota d'aigua a la capa superficial de la mostra, i s'ha realitzat el *Water Vapor Transmission Rate*, per veure quina és la relació de penetració del vapor d'aigua a través de la mostra amb recobriment en relació al suport base inicial. Per a la determinació de

l'angle de contacte es va seguir un procediment mitjançant l'ús de l'equip d'angle de contacte, de manera que es fixa una mostra en el suport de l'equip, amb la cara que presenta el recobrint cap amunt i s'hi diposita una gota d'aigua mitjançant una agulla, tal i com es pot observar en la Figura 6-33. Gràcies a la càmera i al programari que presenta incorporat l'equip, permet la captura d'imatges en una freqüència determinada de tal manera que es poden fer assajos dinàmics per tal d'observar l'evolució de l'absorció de l'aigua a través de la superfície del suport. Per a superfícies hidrofòbiques s'esperen angles de magnituds elevades i la caiguda d'aquest l'angle al llarg del temps s'espera que sigui baixa. D'altra banda, per superfícies no hidrofòbiques, com és el cas del suport sense cap recobrint, s'espera que hi hagi afinitat per a l'absorció d'aquestes molècules d'aigua, ja que es tracta d'un material cel·lulòsic. L'assaig es va dur a terme en un període de 10 minuts i prenent mostres cada 0,5 segons.

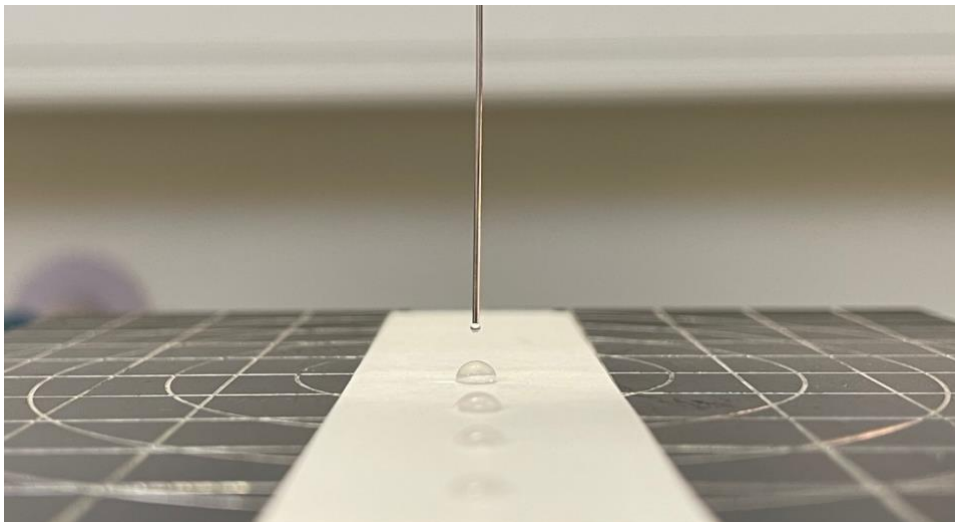


Figura 6-33. Representació de la deposició de gotes sobre el suport per a la mesura de l'angle de contacte. Font: pròpia.

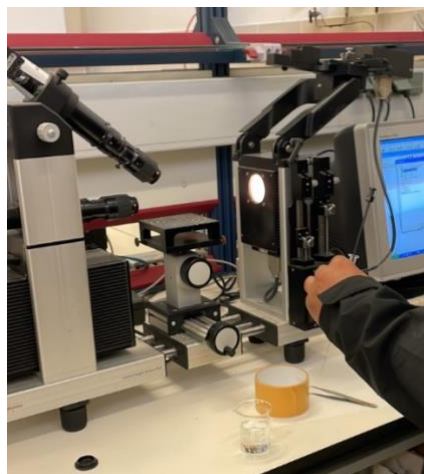


Figura 6-34. Muntatge de l'equip per a la mesura de l'angle de contacte. Preparació de la mostra i de la xeringa amb aigua. Font: pròpia.

Seguidament, per a les mostres corresponents a la millora de les propietats barrera contra greixos i olis, a part de les propietats físico-mecàniques i òptiques, també s'ha avaluat l'assaig de *Grease Resistance Test* per tal de veure la interacció de la superfície de les mostres amb olis i greixos. Per a dur a terme el test del kit de la grassa, i tal com s'esmena a la norma T 559 pm-96, es van preparar 12 solucions amb diferents continguts de Castor Oil, toluè i n-heptà, tal i com es poden observar a la següent taula:

Taula 6-5. Composicions dels reactius per a la preparació de les solucions del kit de la grassa. Font: Norma T 559 pm-96.

Kit n ^o	Castor Oil, g	Toluè, mL	n-heptà, mL
1	969,0	0	0
2	872,1	50	50
3	775,2	100	100
4	678,3	150	150
5	581,4	200	200
6	484,5	250	250
7	387,6	300	300
8	290,7	350	350
9	193,8	400	400
10	96,9	450	450
11	0	500	500
12	0	450	550

Un cop preparades les solucions que conformen l'assaig del kit de la grassa i assegurant-nos que les mostres a assajar han passat per una prèvia etapa de acondicionament, segons la norma TAPPI T 402⁶, cal seleccionar una àrea neta i ben il·luminada del laboratori on es durà a terme l'assaig. L'assaig no precisa d'una superfície superior a 216 mm x 279 mm per mostra. Caldrà disposar la cara recoberta cap amunt, i el test s'inicia amb la disposició d'una gota d'una de les solucions intermèdies preparades anteriorment. Caldrà comptar 15 segons i seguidament retirar l'excés del líquid amb l'ajut de cotó, per exemple. Caldrà avaluar el pas de la solució a través del paper; si ha traspassat voldrà dir que no ha superat el test i caldrà repetir-ho novament amb la solució seguidament inferior en una altra àrea no assajada. D'altra banda, si l'excés de líquid ha pogut ser remogut completament i no ha traspassat, significarà que ha superat el test i es podrà assajar amb una solució inferior.

És important avaluar el pas de la solució immediatament després que hagin transcorregut els 15 segons i s'hagi eliminat l'excés de líquid, ja que al tractar-se de

⁶ TAPPI T 402. "Standard Conditioning and Testing Atmospheres for Paper, Board, Pulp Handsheets, and Related Products."

compostos orgànics volàtils, si s'esperés un determinat temps els resultats podrien veure's alterats.

7 RESULTATS I DISCUSSIÓ

A continuació es presenten els resultats obtinguts al llarg del projecte, fent èmfasi en les propietats objectiu.

7.1 Resultats per a la fase de millora de les propietats barrera a l'aigua i al vapor d'aigua

Aquesta fase involucrava la formulació de suspensions que combinaven nanofibres de cel·lulosa, AKD i ASA. A continuació es mostra una taula que presenta de forma resumida la mitjana de les propietats físiques del suport inicial sense recobriment i de les composicions d'aquesta fase; tant per l'aplicador de 180 (1.1-1.4) com per l'aplicador de 100 (1.5-1.8).

Taula 7-1. Resum propietats físiques de les composicions de la primera fase. Font: pròpia.

	Gramatge, g/m ²		Gruix, µm		Densitat, g/cm ³		Porositat Gurley, s		Rugositat Bendtsen, Nm/min	
	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
Inicial	78,46	0,44	90,00	2,83	0,87	0,02	9,4	0,3	1900	0,0
1.1	80,77	0,22	102,50	0,71	0,79	0,00	>1800	-	1863	18
1.2	79,92	0,33	108,00	4,24	0,74	0,03	>1800	-	1888	18
1.3	80,69	0,33	102,50	0,71	0,79	0,01	>1800	-	1975	35
1.4	79,77	0,11	105,00	2,83	0,76	0,02	>1800	-	1900	0
1.5	80,15	0,00	103,50	0,71	0,77	0,01	>1800	-	1850	0
1.6	79,92	0,54	101,50	2,12	0,79	0,01	>1800	-	1888	18
1.7	80,23	0,11	103,00	2,83	0,78	0,02	>1800	-	1825	35
1.8	80,46	0,22	105,50	0,71	0,76	0,00	>1800	-	1888	18

En primer lloc, cal esmentar l'increment de gramatge adquirit gràcies als recobriments. Segons els valors experimentals obtinguts i presents a la Taula 7-1, es poden observar increments de més de 2 g/m². No obstant, l'increment de gramatge en sí no és l'objectiu principal que pretén abordar aquest estudi tècnic, però sí que pren importància. A la Figura 7-1 es pot observar de manera gràfica i il·lustrativa com l'aplicador de 180 proporciona una major deposició de massa sobre el suport base. Veiem però, que tots dos superen el gramatge inicial, de tal manera que en tots els casos de recobriment veiem que sí que hi ha deposició de la massa de la suspensió sobre el paper inicial. No obstant, hi ha vegades que tot i utilitzar l'aplicador de 180 l'increment de gramatge és inferior que utilitzant l'aplicador de 100. Un dels principals raonaments que pot justificar aquest fet és que hi ha vegades que les suspensions presenten una viscositat massa elevada i la deposició és

uniforme o a vegades no del tot correcte, fet que queda camuflat amb l'aplicador de 100 perquè assegura una major homogeneïtat sobre el recobriment.

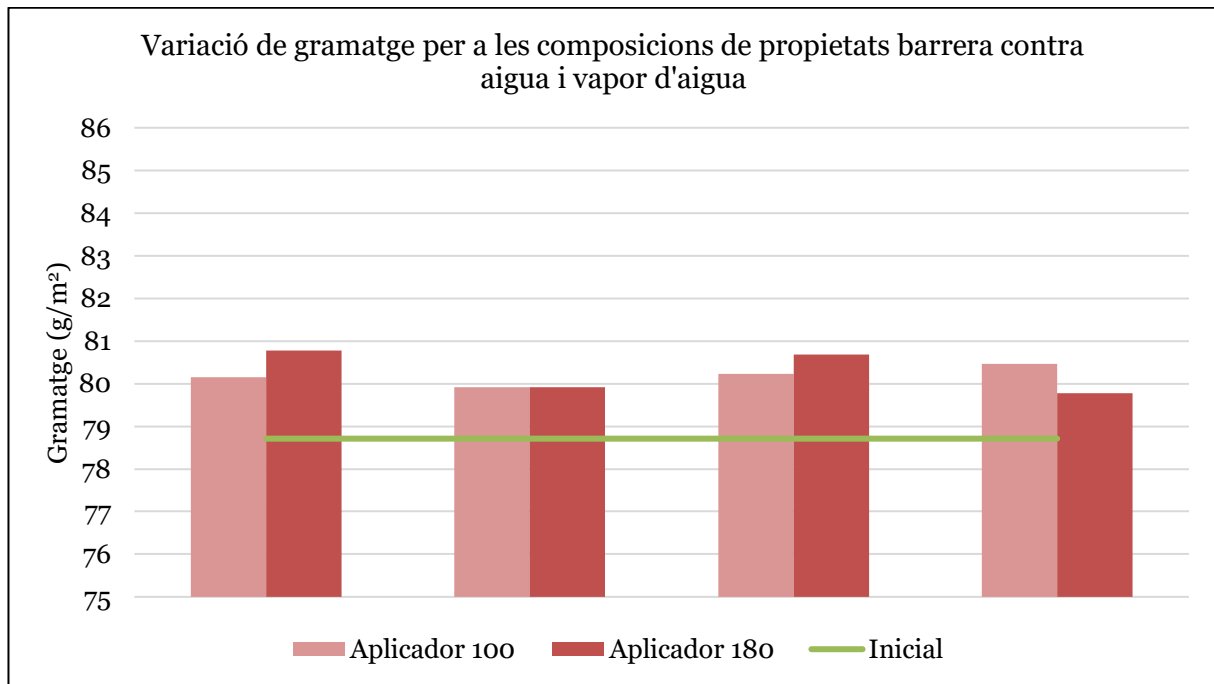


Figura 7-1. Resum dels increments de gramatge de les composicions de la primera fase, marcant diferència en el tipus d'aplicador utilitzat. Font: pròpia.

També cal esmentar la lleugera disminució de la densitat dels papers amb recobriment respecte el paper base inicial. Aquest fet es pot explicar senzillament a partir de l'increment del gruix dels papers amb recobriment. Amb un gruix superior (degut a la deposició de la massa de la suspensió que s'ha recobert) significarà un volum superior i, tot i que la massa també augmenti, no ho fa d'igual manera com per compensar aquest efecte, donant lloc així a densitats lleugerament inferiors.

Pel que fa a la resistència a l'aire, veiem que el suport inicial es basa en un compost cel·lulòsic porós, i per tant no ofereix molta resistència a l'aire. D'altra banda, les composicions amb CNF donen lloc a valors Gurley molt més elevats. Això és principalment degut a la interposició de les CNF entre els porus, evitant així el pas de l'aire.

Seguidament, cal esmentar les propietats mecàniques d'aquestes mateixes composicions per a la millora de les propietats barrera a l'aigua i al vapor d'aigua.

Taula 7-2. Resum propietats mecàniques de les composicions de la primera fase. Font: pròpia.

	Tensile strength, MPa		Mòdul de Young, MPa		Longitud ruptura, m		Cohesió interna Scott, J/m ²		Rebent., kg/cm ²		Esquinç., mN	
	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
Inicial	42,70	3,75	372,13	13,87	4749	50,8	504,38	13,27	2,939	0,006	613,9	9,1
1.1	35,83	0,25	135,64	39,27	4634	0,0	-	-	3,595	0,195	594,4	18,5
1.2	33,75	0,09	191,27	83,42	4648	170,2	-	-	3,338	0,165	620,3	0,0
1.3	35,30	3,46	149,12	20,19	4569	416,9	-	-	3,883	0,088	586,1	36,6
1.4	36,78	2,07	211,72	5,71	4931	145,2	-	-	3,640	0,144	607,2	36,6
1.5	36,57	2,06	268,13	74,08	4815	304,6	-	-	3,582	0,011	620,3	18,1
1.6	36,00	0,71	233,28	62,93	4659	4,8	-	-	3,598	0,480	594,2	55,1
1.7	35,30	1,88	241,77	69,64	4616	119,8	-	-	3,789	0,177	613,6	27,6
1.8	34,23	0,07	197,79	94,41	4575	40,0	-	-	3,509	0,037	626,7	46,0

En primera instància, cal esmentar que, tal i com es pot observar a la Taula 7-2, els valors de longitud de ruptura oscil·len al voltant del valor del paper inicial sense recobriments. Tot i així, tenim variacions de fins un 4% respecte aquest valor inicial. Trobem casos en què la longitud de ruptura augmenta significativament, com és el cas de la composició 1.4 que s'assoleixen fins a 4931 m, i d'altres casos que decreix, com el cas de la composició 1.3 o 1.8. Els casos en què augmenta es poden raonar per la bona interacció aconseguida entre les CNF i les fibres del paper, de tal manera que millora aquesta propietat mecànica. D'altra banda, en els casos en què aquesta propietat no es veu afavorida, tot i haver-hi presència de CNF també, poden ser deguts a un fenomen que s'hi dona quan els papers són tractats amb suspensions aquoses; la penetració de l'aigua en l'estructura de la xarxa cel·lulòsica induïx la substitució dels enllaços H₂O-cel·lulosa per enllaços cel·lulosa-cel·lulosa. En conseqüència, els enllaços de fibra a fibra són destruïts per aquest tractament, la qual cosa provoca la pèrdua de rigidesa del material (Lavoine et al., 2014). De fet, aquest mateix fenomen és el que permet explicar perquè els valors del mòdul de Young i Tensile strength són inferiors que en el cas del paper base.

No obstant, la presència de CNF no només superficialment, és a dir penetrant mínimament en l'estructura del paper base, ocasiona un augment considerable de la cohesió interna del material. En tots els recobriments, que es caracteritzen per la presència de CNF, s'aconsegueix un valor no detectat de *Internal Bond Scott*. El que ocorre és que la cinta es desenganxa abans que trenquin els enllaços interns, per la qual cosa es pot discutir que, tot i no poder-ho quantificar, de manera qualitativa la cohesió interna aconseguida és remarcablement bona.

Respecte els assajos de rebentament val a dir que sí que s'aprecia un increment notable, també degut a la presència d'aquestes CNF entre els enllaços cel·lulòsics del

paper. L'esquinçament, en canvi, no es veu altament modificat perquè aquestes CNF no intervenen en la direcció de trencament d'enllaç quan s'efectua aquest assaig.

També cal incloure les propietats òptiques mesurades, és a dir la brillantor i l'opacitat.

Taula 7-3. Resum propietats òptiques de les composicions de la primera fase. Font: pròpia.

	Brillantor, %	Opacitat, %
Inicial	77,30	82,90
1.1	76,60	82,50
1.2	76,50	82,30
1.3	76,40	81,90
1.4	77,00	82,50
1.5	76,90	81,40
1.6	77,40	82,90
1.7	77,20	82,80
1.8	77,10	82,50

Segons els valors expressats en la Taula 7-3 es pot afirmar que l'efecte del recobriment sobre les propietats òptiques és pràcticament negligible o menyspreable. Els recobriments no suposen increments de gruix superiors a 10-20 μm , i al tractar-se de suspensions no opaques ni altament acolorides o abrillantadores no afecten significativament als valors inicials de brillantor i opacitat del paper base.

A més d'avaluar les propietats físiques, mecàniques i òptiques d'aquestes mostres, també s'han realitzat assajos d'angle de contacte i *Water Vapor Transmission Rate* per avaluar si els recobriments actuen com a barrera a l'aigua i al vapor d'aigua, respectivament.

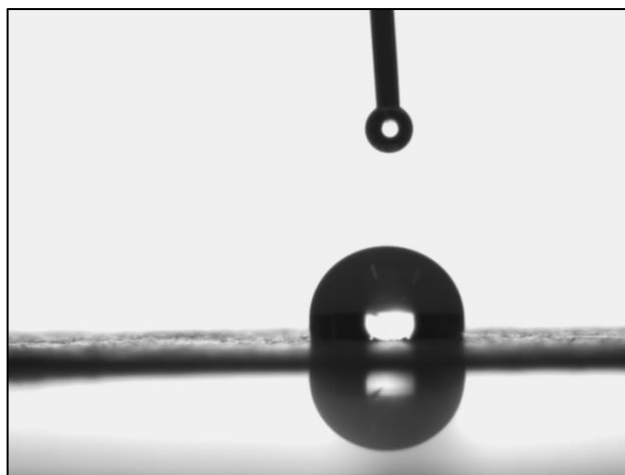


Figura 7-2. Imatge de l'angle de contacte de la composició 1.4. Font: pròpia.

Respecte els resultats de l'angle de contacte, es mostren a continuació les gràfiques obtingudes per a l'assaig amb una durada de 10 minuts, de tal manera que es mostra l'angle inicial i l'evolució d'aquest al llarg del temps. A més, a l'apartat 12.2 dels ANNEXOS s'han adjuntat les imatges de l'inici i el final de l'assaig de l'angle de contacte.

A continuació, a la Figura 7-3 es pot apreciar el resultat de l'anàlisi de l'angle de contacte del paper inicial durant 10 minuts. Es pot apreciar com inicialment es parteix d'uns 95° i va baixant fins a perdre uns 10°.

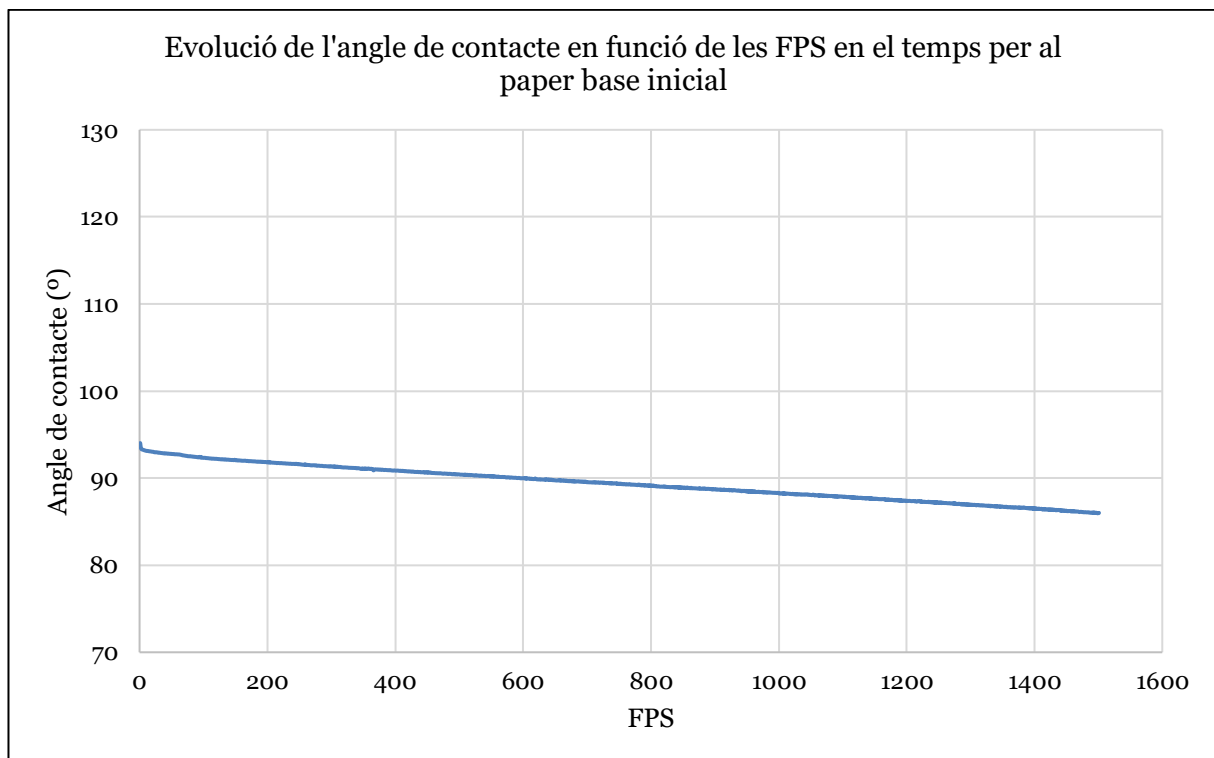


Figura 7-3. Evoció de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per al paper base inicial. Font: pròpia.

Seguidament es mostra a la Figura 7-4 el resultat de totes les composicions estudiades. Primerament, cal esmentar que un cop obtinguts els valors, i abans de realitzar les respectives il·lustracions gràfiques, fou necessari l'eliminació de certs valors que no pertanyien a la tendència del comportament seguit. El fet de l'enregistrament de dades errònies pot ser degut a captures d'angles equívocues per la imatge de la càmera, la llum, etc.

En primer lloc, cal esmentar el comportament de les composicions 1.1 i 1.5, que si recordem són les composicions que únicament presenten CNF. Tal com es pot observar, són composicions que presenten un comportament hidrofílic molt superior al paper base. Es pot esmentar llavors, que presència únicament de CNF ajuda al pas de l'aigua entre els

enllaços que forma amb les fibres i nanofibres. El paper base, a més, parteix d'un bany de midó, que en dipositar CNF pot ser degut que ajudi a la penetració de l'aigua a través d'aquest.

Les composicions 1.6 i 1.8, amb presència de CNF, AKD i ASA, presenten un comportament bastant similar, així com les composicions 1.3 i 1.7, que són les mateixes composicions però la composició 1.7 amb l'aplicador de 100, per tant, menys deposició de massa sobre el suport i, per tant, té sentit que presenti un comportament semblant però amb valors inferiors.

Les composicions 1.2 i 1.4 són les que presenten valors superiors. No obstant, la composició 1.2 inicia amb valors baixos i, seguidament, augmenta lleugerament. Pot ser degut a alguna superfície del recobriment no uniforme del tot, o un error de mesura.

D'altra banda però, la composició 1.4 és la que presenta un millor comportament. Inicia amb angles de contacte superiors a 119° i el seu comportament roman estable durant tot el transcurs de l'assaig, tot i disminuir lleugerament fins a angles superiors als 115° .

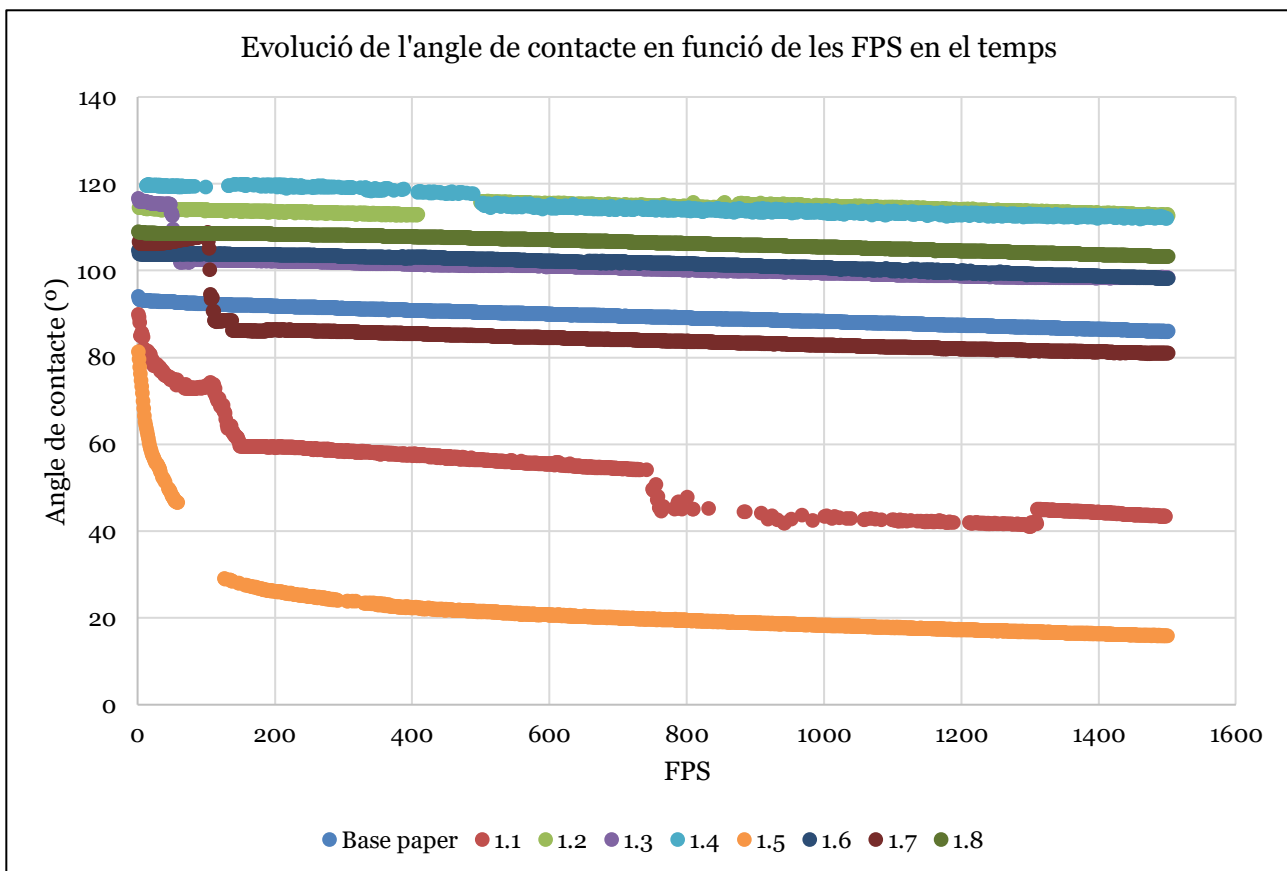


Figura 7-4. Evolució de l'angle de contacte per a totes les composicions. Font: pròpia.

A l'anterior Figura 7-4 s'ha pogut observar l'evolució dinàmica de l'angle de contacte un cop dipositada la gota a l'instant 0 de cada composició, inclòs el suport base inicial. A l'apartat d'ANNEXOS es poden trobar les gràfiques individuals obtingudes per a cada composició.

A més a més, per a cada composició es va calcular la velocitat de mullada ($^{\circ}/s$), un paràmetre que expressa la velocitat amb què la gota d'aigua és capaç de penetrar i ser absorbida. Aquest paràmetre ve marcat per:

$$\text{velocitat de mullada} \left(\frac{^{\circ}}{s} \right) = \frac{\theta_{5s} - \theta_{60s}}{55}$$

On veiem que:

θ_{5s} , correspon a l'angle mesurat al cap de 5 segons d'iniciar l'assaig.

θ_{60s} , correspon a l'angle mesurat al cap de 60 segons d'iniciar l'assaig.

Aquesta absorció de la gota està directament relacionada amb l'angle que forma aquesta i la superfície horitzontal del suport. D'aquesta manera, per a variacions molt petites entre l'angle mesurat al cap de 5 segons i l'angle mesurat al cap de 60 segons indicarà que la velocitat de mullada també serà baixa i, per tant, la penetració de la gota és relativament lenta, indicant així el comportament hidrofòbic aconseguit amb el recobriment.

A continuació es mostren per tant les velocitats de mullada de les diferents composicions, així com també es mostra l'obtinguda per al paper base inicial.

Taula 7-4. Taula resum de les velocitats de mullada calculades per a cada composició. Font: pròpia.

Composició	Velocitat de mullada, %/s
Paper inicial	0,0193
1.1	0,3959
1.2	0,0137
1.3	0,2439
1.4	0,0042
1.5	1,1576
1.6	0,0002
1.7	0,3649
1.8	0,0035

Segons els valors que es poden observar de la Taula 7-4, es pot relacionar les velocitats de mullada elevades amb aquelles composicions que han presentat un caràcter hidrofílic en l'estudi de l'angle de contacte. D'altra banda, per a les composicions que presenten velocitats de mullada baixes, es poden relacionar també amb el caràcter hidrofòbic que presenten.

Les composicions 1.6 i 1.8, tot i no presentar valors d'angles molt elevats, presenten valors de velocitat de mullada molt baixos. Això també es pot observar gràficament, ja que el seu comportament no varia significativament al llarg del temps.

La composició 1.4, a part de presentar valors d'angles inicials elevats, també presenta una velocitat de mullada baixa. És per això que s'escolliria aquesta composició com la més idònia; per presentar angles de contacte elevats i ser capaç de mantenir-los al llarg del temps.

Respecte l'estudi de la resistència al vapor d'aigua, s'han dut a terme assajos de Water Vapor Transmission Rate. A continuació es mostra una gràfica amb les tendències de totes les mostres.

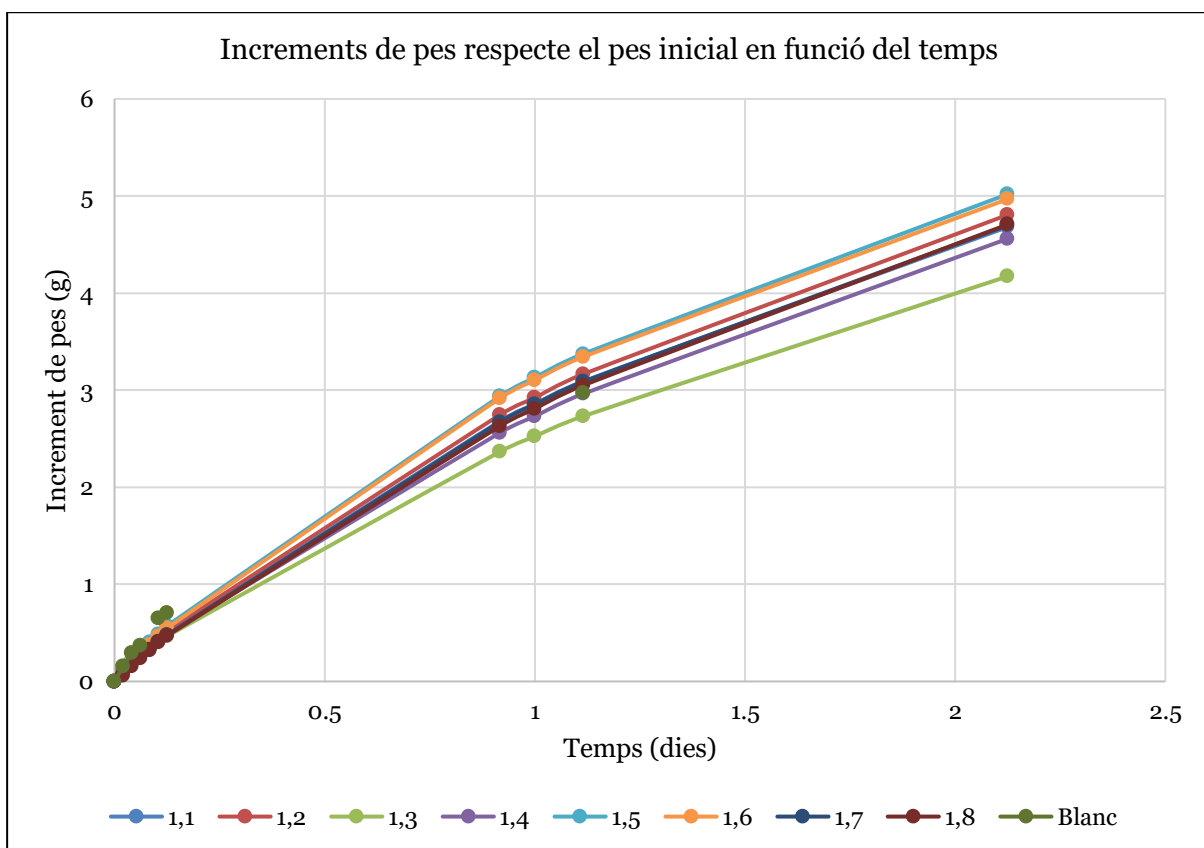


Figura 7-5. Representació gràfica de l'evolució de l'increment de gramatge en funció del temps per a cada composició, incloent el paper inicial. Font: pròpia.

De tal manera que es pot observar com a mesura que passa el temps la corba tendeix a una estabilització, que correspondria al màxim valor d'absorció d'humitat del gel de sílice de l'interior de la càpsula.

No obstant, el que és objecte d'estudi és el pendent inicial, ja que és d'on podem extreure informació sobre quin és la magnitud de traspàs del vapor d'aigua o humitat a través de la superfície del paper. Per tant, després d'elaborar una gràfica individual per a cada composició (disponibles en l'apartat d'ANNEXOS), i extreure el valor del pendent

(expressat en g/dia), només cal conèixer l'àrea de transferència (tenint en compte que les càpsules permeten un cercle de bescanvi de 7 cm de diàmetre) per a poder calcular el valor del WVTR. Es mostren a continuació, a la Taula 7-5, els valors obtinguts per a cada composició i per al paper inicial.

Taula 7-5. Valors del pendent, R² i WVTR de totes les composicions i del paper inicial. Font: pròpia.

	Pendent, g/dia	R²	WVTR, g/m²-dia
Paper inicial	5,9541	0,9957	1547,14
1.1	4,0219	0,9997	1045,07
1.2	4,4062	0,9983	1144,93
1.3	3,9783	0,9979	1033,74
1.4	4,1135	0,9992	1068,87
1.5	4,7777	0,9995	1241,46
1.6	4,4930	0,9998	1167,49
1.7	3,9042	0,9996	1014,49
1.8	3,8158	0,9985	991,52

Tal com es pot observar a la Taula 7-5, els valors dels pendents de R² són de caràcter bastant fiable, apropant-se significativament a 1. El paper inicial és qui presenta un valor de transmissió de vapor més elevat, el que ens confirma que els recobriments aplicats són d'ajuda per a evitar aquesta transferència.

No obstant, el recobriment 1.8 és el que presenta un valor més baix i, per tant, qui dificulta més el pas al vapor d'aigua i/o humitat. D'altra banda, la composició 1.4 també és interessant perquè presenta un valor molt semblant (lleugerament superior), degut a que la composició és la mateixa però amb un altre aplicador, i presenta un millor comportament a l'aigua, estudiat a partir de l'assaig de l'angle de contacte. Concretament, la composició 1.4 presenta una reducció del valor del WVTR superior al 30%.

7.2 Resultats per a la fase de millora de les propietats barrera a olis i greixos

Aquesta fase involucrava la formulació de suspensions que combinaven nanofibres de cel·lulosa, alginat de sodi, Phyllosilicate clay i poli(alcohol vinílic) (PVA). A continuació es mostra una taula que presenta de forma resumida la mitjana de les propietats físiques del suport inicial sense recobriment i de les composicions d'aquesta fase; tant per l'aplicador de 180 (2.1-2.9) com per l'aplicador de 100 (2.11-2.19).

Taula 7-6. Resum propietats físiques de les composicions de la segona fase. Font: pròpia.

	Gramatge, g/m ²		Gruix, µm		Densitat, g/cm ³		Porositat Gurley, s		Rugositat Bendtsen, Nm/min	
	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
Inicial	78,46	0,44	90,00	2,83	0,87	0,02	9,4	0,3	1900	0
2.1	82,38	0,33	105,00	0,00	0,78	0,00	>1800	-	1900	0
2.2	82,92	1,52	109,00	7,07	0,76	0,06	>1800	-	1900	0
2.3	84,85	0,76	112,50	0,71	0,75	0,01	>1800	-	1875	35
2.4	83,46	0,33	104,00	1,41	0,80	0,01	>1800	-	1925	35
2.5	82,23	0,44	105,50	6,36	0,79	0,05	>1800	-	1950	71
2.6	84,46	0,44	108,50	3,54	0,78	0,03	>1800	-	1975	35
2.7	84,31	0,65	108,00	4,24	0,78	0,04	>1800	-	1900	0
2.8	81,62	0,54	105,50	2,12	0,77	0,02	>1800	-	1875	35
2.9	83,08	0,22	106,00	1,41	0,78	0,01	>1800	-	1825	35
2.11	83,69	0,00	102,00	1,41	0,82	0,01	>1800	-	2125	35
2.12	83,00	0,33	102,00	2,83	0,81	0,03	>1800	-	1900	0
2.13	83,23	0,44	100,00	1,41	0,83	0,01	>1800	-	1825	35
2.14	83,69	0,65	103,50	0,71	0,81	0,00	>1800	-	1900	0
2.15	81,92	0,33	108,50	4,95	0,76	0,03	>1800	-	1850	71
2.16	82,38	0,11	111,00	0,00	0,74	0,00	>1800	-	1900	0
2.17	82,15	0,65	104,50	0,71	0,79	0,01	>1800	-	1825	35
2.18	81,69	0,22	103,00	2,83	0,79	0,02	>1800	-	1875	35
2.19	82,08	0,33	105,00	0,00	0,78	0,00	>1800	-	1900	0

D'igual manera que per a l'estudi de la fase anterior, és interessant iniciar la discussió dels resultats obtinguts amb l'afirmació de l'augment de massa adquirit pel recobriment. Aquest fet es pot corroborar per l'increment de gramatge i gruix dels papers amb recobriment en comparació amb el paper inicial.

A la següent Figura 7-6 es pot observar de manera gràfica els increments de gramatge, tant per l'aplicador de 180 com per l'aplicador de 100, en comparació amb el suport base inicial. A més, també es pot ressaltar que a sobre en més d'un 70% de les composicions es compleix que l'aplicador de 180 ha suposat una deposició de massa superior. Tal com es va comentar anteriorment a l'apartat 7.1, que no es tracti d'un 100% pot ser degut a la viscositat de les suspensions que no permeten un recobriment uniforme. De fet, es pot observar que en casos com la composició 2.2, on l'aplicador de 100 ha dipositat una major massa sobre el paper base, també la desviació típica d'aquest valor de gramatge mesurat és superior.

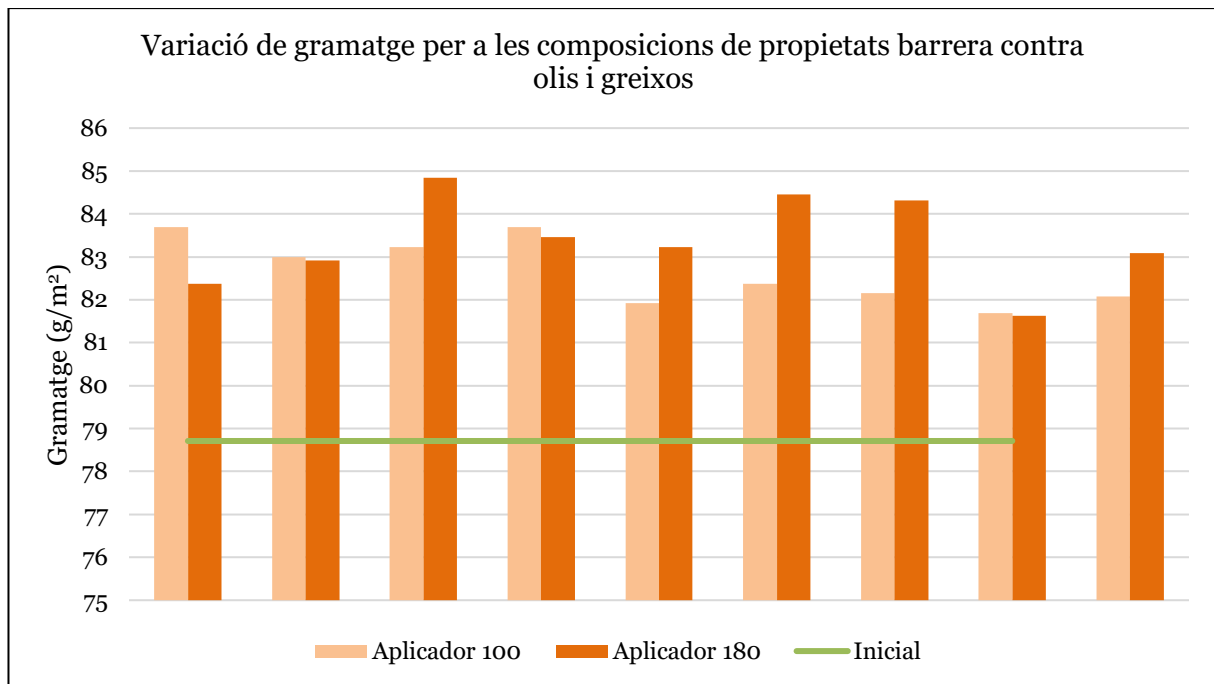


Figura 7-6. Resum dels increments de gramatge de les composicions de la segona fase, marcant diferència en el tipus d'aplicador utilitzat. Font: pròpia.

Respecte els valors de densitat, cal tornar a esmentar que la reducció es deu a que a l'aplicar-hi el recobriment i augmentar el gruix, augmenta consecutivament el volum de mostra.

En el cas de la resistència a l'aire, mesurada mitjançant l'estudi de la porositat Gurley, es pot apreciar que els papers amb recobriment presenten una elevada resistència a l'aire. Aquest fet és degut a que el component base del recobriment són les nanofibres de cel·lulosa, les quals, per la seva estructura morfològica, són capaces de tancar els porus presents en el suport base inicial, donant com a resposta un paper amb una molt baixa permeabilitat a l'aire.

Respecte la rugositat, els valors de les composicions amb recobriment oscil·len al voltant dels valors del suport base inicial. Cal esmentar que trobem composicions, com la 2.11, en què el recobriment es basa en CNF, Phyllosilicate clay i alginat sòdic i dona un valor lleugerament superior. D'altra banda, la composició 2.13, que és el punt central estadístic de les diferents composicions plantejades, presenta un valor una mica inferior. No obstant, tot i que no pren significativa importància perquè es bastant pròxim al valor del suport inicial, pot ser degut a que els diferents components van estar addicionats en proporcions inferiors.

Seguidament, cal esmentar les propietats mecàniques d'aquestes mateixes composicions per a la millora de les propietats barrera a olis i greixos.

Taula 7-7. Resum propietats mecàniques de les composicions de la segona fase. Font: pròpia.

	Tensile strength, MPa		Mòdul de Young, MPa		Longitud ruptura, m		Cohesió interna, J/m ²		Rebent., kg/cm ²		Esquinç., mN	
	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
Inicial	42,70	3,75	372,13	13,87	4749	50,8	504,38	13,27	2,939	0,006	613,9	9,1
2.1	37,86	1,83	251,33	13,95	4918	238,6	-	-	3,786	0,048	627,0	27,5
2.2	33,49	2,35	88,80	12,26	4477	23,8	-	-	3,854	0,463	691,5	63,7
2.3	33,92	3,27	135,64	51,52	4585	472,3	-	-	3,668	0,448	723,5	90,9
2.4	35,04	1,04	120,08	17,26	4451	191,7	-	-	3,651	0,011	646,2	18,5
2.5	33,74	1,14	291,28	54,80	4354	115,5	-	-	3,537	0,091	659,2	0,0
2.6	35,07	0,31	206,10	79,13	4593	189,5	-	-	3,405	0,182	646,2	18,5
2.7	34,95	2,43	272,06	10,16	4558	137,9	-	-	3,592	0,175	678,4	27,2
2.8	37,13	3,02	276,71	24,18	4889	299,1	-	-	3,878	0,016	665,6	9,1
2.9	35,56	0,35	226,02	25,93	4646	14,5	-	-	3,281	0,296	652,8	9,1
2.11	35,93	0,35	285,85	15,29	4463	24,1	-	-	3,691	0,042	710,7	72,8
2.12	38,85	0,74	150,64	61,94	4868	227,0	-	-	3,727	0,129	639,8	9,4
2.13	38,53	0,27	124,32	96,45	4719	33,5	-	-	3,690	0,074	639,8	9,4
2.14	36,98	0,35	227,81	93,33	4662	76,4	-	-	3,709	0,237	646,4	0,0
2.15	34,24	3,59	301,62	15,00	4611	273,9	-	-	3,535	0,098	774,9	0,0
2.16	34,28	0,42	212,72	17,70	4708	58,3	-	-	3,762	0,141	697,6	0,0
2.17	38,12	0,35	318,86	35,44	4943	78,4	-	-	3,757	0,225	646,0	54,4
2.18	38,62	0,35	213,74	14,67	4960	141,8	-	-	3,513	0,065	646,2	18,5
2.19	35,05	0,11	265,59	28,03	4571	14,6	-	-	3,563	0,052	725,2	15,9

En primer lloc, cal esmentar que, tal i com es pot observar a la Taula 7-7, els valors de longitud de ruptura oscil·len al voltant del valor del paper inicial sense recobriment, de la mateixa manera que ocorria en les composicions de la Fase 1, i tal i com s'ha esmentat anteriorment a l'apartat 7.1. Tot i així, tenim variacions respecte aquest valor inicial. Trobem casos en què la longitud de ruptura augmenta significativament, com és el cas de la composició 2.18 que s'assoleixen fins a 4960 m, i d'altres casos que decreix, com el cas de la composició 2.5. Els casos en què augmenta es poden raonar per la bona interacció aconseguida entre les CNF i les fibres del paper, de tal manera que millora aquesta propietat mecànica. D'altra banda, però, en els casos en què aquesta propietat no es veu afavorida, tot i haver-hi presència de CNF també, poden ser deguts al fenomen que s'hi dona quan els papers son tractats amb suspensions aquoses; la penetració de l'aigua en l'estructura de la xarxa cel·lulòsica indueix la substitució dels enllaços H₂O-cel·lulosa per enllaços cel·lulosa-cel·lulosa. En conseqüència, els enllaços de fibra a fibra són destruïts per aquest tractament, la qual cosa provoca la pèrdua de rigidesa del material (Lavoine et al., 2014). De fet, aquest mateix fenomen és el que permet explicar perquè els valors del mòdul de Young i Tensile strength són inferiors que en el cas del paper base.

No obstant, la presència de CNF no només superficialment, és a dir penetrant mínimament en l'estructura del paper base, ocasiona un augment considerable de la cohesió interna del material. En tots els recobriments, que es caracteritzen per la presència de CNF, s'aconsegueix un valor no detectat de *Internal Bond Scott*. El que ocorre és que la cinta es desenganxa abans que trenquin els enllaços interns, per la qual cosa es pot discutir que, tot i no poder-ho quantificar, de manera qualitativa la cohesió interna aconseguida és remarcablement bona, de la mateixa manera que ocorria amb les composicions de la primera fase.

Respecte els assajos de rebentament val a dir que sí que s'aprecia un increment notable, també degut a la presència d'aquestes CNF entre els enllaços cel·lulòsics del paper. L'esquinçament, en canvi, no es veu altament modificat perquè aquestes CNF no intervenen en la direcció de trencament d'enllaç quan s'efectua aquest assaig.

També cal incloure les propietats òptiques mesurades, és a dir la brillantor i l'opacitat.

Taula 7-8. Resum propietats òptiques de les composicions de la segona fase. Font: pròpia.

	Brillantor,	Opacitat,
	%	%
Inicial	77,30	82,90
2.1	77,30	83,30
2.2	77,00	82,90
2.3	77,30	83,30
2.4	76,90	83,20
2.5	77,00	81,00
2.6	76,50	82,40
2.7	76,50	82,80
2.8	76,50	82,50
2.9	76,30	82,30
2.11	77,10	82,80
2.12	76,20	82,00
2.13	77,20	83,20
2.14	77,10	82,80
2.15	77,30	83,10
2.16	77,20	83,20
2.17	77,20	83,40
2.18	76,90	82,70
2.19	76,40	82,40

Segons els valors expressats en la Taula 7-8 es pot afirmar que l'efecte del recobriment sobre les propietats òptiques és pràcticament negligible o menyspreable, també com en el cas de les composicions de la primera fase. Els recobriments no suposen increments de gruix superiors a 10-20 μm , i al tractar-se de suspensions no opaques ni

altament acolorides o abrillantadores no afecten significativament als valors inicials de brillantor i opacitat del paper base.

A més d'avaluar les propietats físiques, mecàniques i òptiques de les mostres amb recobriment, també s'han realitzat assajos de resistència a olis i greixos per avaluar si els recobriments actuen com a barrera a aquests. Per fer-ho, s'han realitzat mitjançant el *kit de la grassa*, on els resultats obtinguts es mostren a continuació a la Taula 7-9.

Taula 7-9. Taula resum dels números del test del kit de la grassa obtinguts per a cada composició. Font: pròpia.

Composició	Nº Kit de la grassa
Paper inicial	<1
2.1	6
2.2	9
2.3	8
2.4	8
2.5	11
2.6	11
2.7	6
2.8	6
2.9	10
2.11	6
2.12	10
2.13	7
2.14	9
2.15	9
2.16	9
2.17	4
2.18	5
2.19	10

Tal com es pot observar a la Taula 7-9 i a la Figura 7-7, hi ha composicions que han respès amb molt bons resultats al kit de la grassa. Composicions com per exemple la 2.5 o 2.6 demostren un bon comportament contra olis i greixos, aportant en conseqüència una bona barrera superficial a aquest suport paperer.

Aquestes composicions que presenten aquest comportament lipofòbic estan formades per l'alginat sòdic o per la il·lita. D'altra banda però, en combinació d'ambdues o de més components no presenten resultats tan bons. Això es pot explicar també per la presència de les CNF. Aquests nanocompostos s'encarreguen de tancar els possibles porus presents en la superfície del suport paperer, el que permet que després hi hagi una major uniformitat en la qual aplicar compostos com l'alginat sòdic o la il·lita i que actuïn contra els greixos i olis.

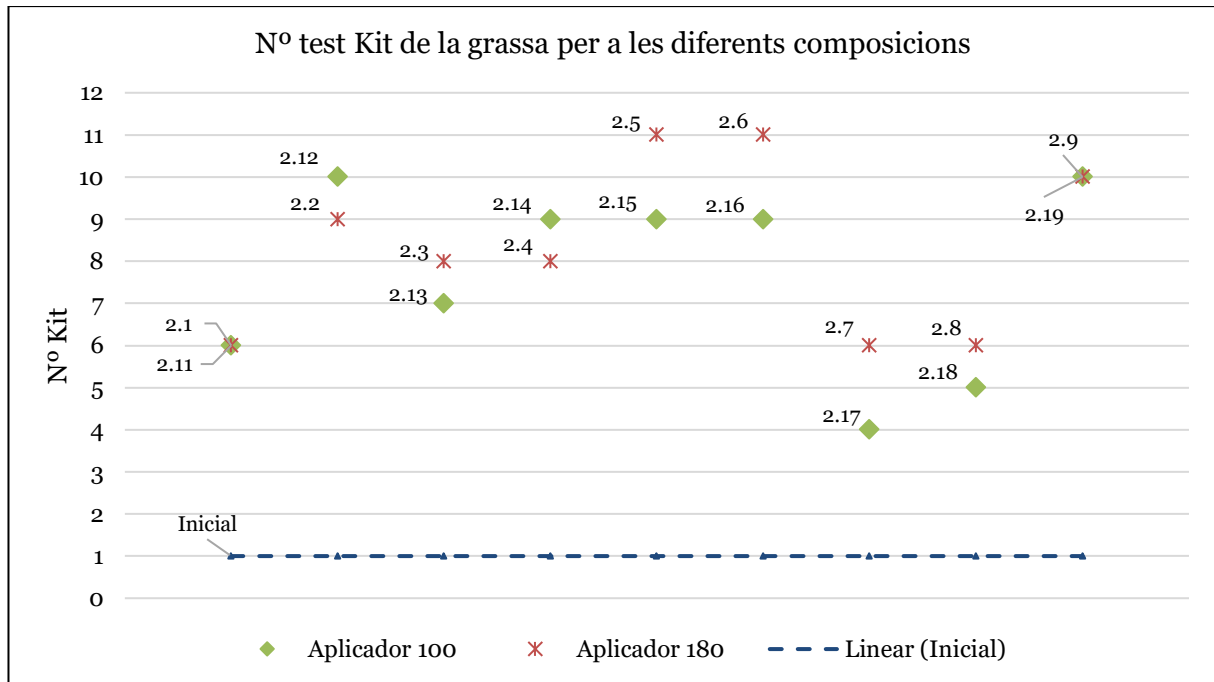


Figura 7-7. Representació de la millora obtinguda en els kits de la grassa en les diferents composicions en comparació al valor del suport inicial. Font: pròpia.

7.3 Resultats per a la fase de millora de les propietats barrera a l'oxigen i altres gasos

Aquesta fase involucrava la formulació de suspensions que combinaven nanofibres de cel·lulosa, Borax, il·lita, Pullulan i carbonat de calci. A continuació es mostra una taula que presenta de forma resumida la mitjana de les propietats físiques del suport inicial sense recobriment i de les composicions d'aquesta fase; tant per l'aplicador de 180 (3.1-3.6) com per l'aplicador de 100 (3.7-3.12).

Taula 7-10. Resum propietats físiques de les composicions de la tercera fase. Font: pròpia.

	Gramatge, g/m ²		Gruix, µm		Densitat, g/cm ³		Porositat Gurley, s		Rugositat Bendtsen, Nm/min	
	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
Inicial	78,46	0,44	90,00	2,83	0,87	0,02	9,4	0,3	1900	0
3.1	84,54	0,33	105,50	0,71	0,80	0,01	308,0	-	2200	0
3.2	82,08	0,11	105,00	0,00	0,78	0,00	507,0	-	2250	71
3.3	81,77	0,11	108,50	0,71	0,75	0,00	356,0	-	2300	0
3.4	82,62	0,65	109,00	0,00	0,76	0,01	842,0	-	2200	0
3.5	82,31	0,22	107,00	1,41	0,77	0,01	4240,0	-	2000	0
3.6	82,85	0,33	110,00	1,41	0,75	0,01	3311,0	-	1700	0
3.7	81,15	0,11	107,50	1,41	0,75	0,00	1841,0	-	1700	0
3.8	82,46	0,44	109,00	0,00	0,76	0,00	1654,5	-	1600	0
3.9	81,23	0,44	107,00	0,00	0,76	0,00	287,6	-	1600	35
3.10	82,38	0,33	107,00	1,41	0,77	0,01	2363,7	-	1600	35
3.11	82,23	0,33	109,00	1,41	0,75	0,01	3204,5	-	1700	0
3.12	82,15	0,22	108,50	2,12	0,76	0,02	2502,0	-	1700	35

D'igual manera que per a l'estudi de la fase anterior, és interessant iniciar la discussió dels resultats obtinguts amb l'afirmació de l'augment de massa adquirit pel recobriment. Aquest fet es pot corroborar per l'increment de gramatge i gruix dels papers amb recobriment en comparació amb el paper inicial.

A la següent Figura 7-8 es pot observar de manera gràfica els increments de gramatge, tant per l'aplicador de 180 com per l'aplicador de 100, en comparació amb el suport base inicial. A més, també es pot ressaltar, que en més d'un 83% de les composicions es compleix que l'aplicador de 180 ha suposat una deposició de massa superior. Tal com es va comentar anteriorment a l'apartat 7.1, que no es tracti d'un 100% pot ser degut a la viscositat de les suspensions que no permeten un recobriment uniforme.

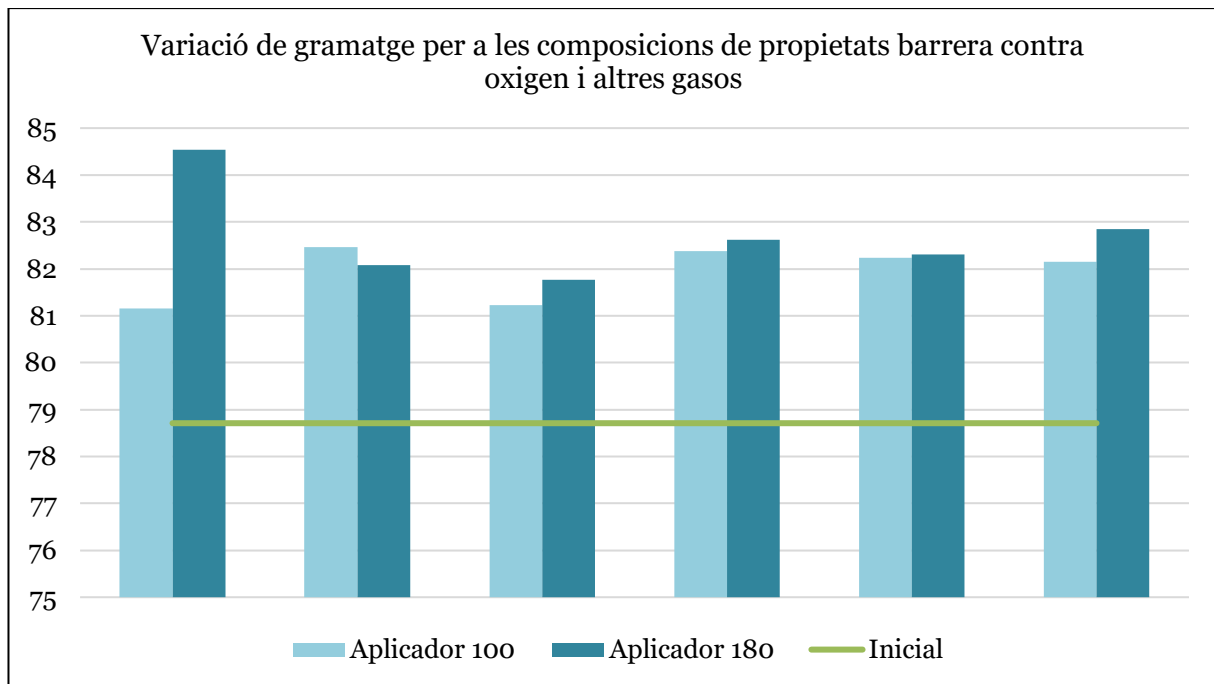


Figura 7-8. Resum dels increments de gramatge de les composicions de la tercera fase, marcant diferència en el tipus d'aplicador utilitzat. Font: pròpia.

Respecte els valors de densitat, cal tornar a esmentar que la reducció es deu a que a l'aplicar-hi el recobriment i augmentar el gruix, augmenta consecutivament el volum de mostra.

En el cas de la resistència a l'aire, mesurada mitjançant l'estudi de la porositat Gurley, es pot apreciar que els papers amb recobriment presenten una elevada resistència a l'aire, en especial les composicions 3.5, 3.6 i 3.11. Aquest fet és degut a que el component base del recobriment són les nanofibres de cel·lulosa, les quals, per la seva estructura morfològica, són capaces de tancar els porus presents en el suport base inicial, donant com a resposta un paper amb una molt baixa permeabilitat a l'aire. Però, concretament en aquestes dues composicions, són el carbonat de calci per a les composicions 3.5 i 3.11, i la combinació de totes les substàncies en el cas de la composició 3.6 els que han permès assolir aquests valors tan elevats.

Respecte la rugositat, els valors de les composicions amb recobriment oscil·len al voltant dels valors del suport base inicial. Cal esmentar que trobem composicions, com les que corresponen a l'aplicador de 180, que són lleugerament superiors, degut a la major disposició de massa sobre el suport, i composicions com les que corresponen a l'aplicador de 100 que són lleugerament inferiors.

Seguidament, cal esmentar les propietats mecàniques d'aquestes mateixes composicions per a la millora de les propietats barrera a oxigen i gasos.

Taula 7-11. Resum propietats mecàniques de les composicions de la tercera fase. Font: pròpia.

	Tensile strength, MPa		Mòdul de Young, MPa		Longitud ruptura, m		Cohesió interna, J/m ²		Rebent., kg/cm ²		Esquinç., mN	
	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
Inicial	42,70	3,75	372,13	13,87	4749	50,8	504,38	13,27	2,939	0,006	613,9	9,1
3.1	35,66	0,35	376,51	5,57	4410	41,5	689,53	70,31	3,240	0,590	688,3	13,2
3.2	33,89	2,35	391,17	16,11	4609	156,3	672,24	28,20	3,656	0,020	652,6	27,5
3.3	34,22	2,88	397,67	24,58	4360	259,8	668,87	43,47	3,550	0,069	684,8	18,1
3.4	35,04	1,04	427,31	15,27	4254	286,2	677,68	23,38	3,639	0,246	672,0	18,1
3.5	34,75	0,35	427,38	8,63	4503	92,2	627,75	82,78	3,483	0,368	672,0	91,2
3.6	35,04	0,31	415,22	1,80	4689	193,2	671,62	17,25	3,459	0,077	672,0	18,1
3.7	35,95	2,43	410,36	14,34	4686	251,2	655,82	55,94	3,458	0,001	723,5	36,6
3.8	36,13	3,02	385,28	27,18	4557	82,7	716,55	36,85	3,380	0,257	678,4	27,2
3.9	33,56	0,35	363,85	29,76	4469	118,3	719,18	72,27	3,000	0,179	697,9	18,5
3.10	35,44	0,35	385,76	4,26	4344	-	691,11	53,05	3,355	0,139	663,8	6,4
3.11	37,84	3,14	391,39	3,30	4404	238,4	682,62	30,70	3,212	0,047	774,9	72,4
3.12	33,63	2,23	381,27	20,67	4646	9,9	-	-	3,501	0,346	710,7	36,6

En primer lloc, cal esmentar que, tal i com es pot observar a la Taula 7-11, els valors de longitud de ruptura oscil·len al voltant del valor del paper inicial sense recobriment. Tot i així, tenim variacions respecte aquest valor inicial. De fet, totes les composicions són lleugerament inferiors. Es pot observar però, la concordança entre les composicions que només presenten CNF, per exemple. És a dir, tant la composició 2.4 com la 3.1 presenten valors propers als 4400 m. En el cas d'aquesta tercera fase els percentatges addicionats dels compostos eren relativament baixos, tret de la il·lita. És per això que el fenomen d'hornificació pren encara més importància quan s'aplica un recobriment en què la gran quantitat de suspensió està formada per aigua.

No obstant, la presència de CNF no només superficialment, és a dir penetrant mínimament en l'estructura del paper base, ocasiona un augment considerable de la cohesió interna del material.

Respecte els assajos de rebentament val a dir que també s'aprecia un increment notable, com en les anteriors fases, també degut a la presència d'aquestes CNF entre els enllaços cel·lulòsics del paper. L'esquinçament, en canvi, no es veu altament modificat perquè aquestes CNF no intervenen en la direcció de trencament d'enllaç quan s'efectua aquest assaig.

També cal incloure les propietats òptiques mesurades, és a dir la brillantor i l'opacitat.

Taula 7-12. Resum propietats òptiques de les composicions de la tercera fase. Font: pròpia.

	Brillantor, %	Opacitat, %
Inicial	77,30	82,90
3.1	76,90	84,30
3.2	76,20	84,00
3.3	75,10	82,50
3.4	76,20	83,50
3.5	75,60	83,30
3.6	75,00	83,10
3.7	75,60	83,20
3.8	75,60	82,70
3.9	75,20	82,10
3.10	75,90	82,60
3.11	75,90	82,50
3.12	76,00	83,30

Segons els valors expressats en la Taula 7-12 es pot afirmar que l'efecte del recobriment sobre les propietats òptiques és pràcticament negligible o menyspreable, també com en el cas de les composicions de les fases anteriors. Els recobriments no suposen increments de gruix superiors a 10-20 μm , i al tractar-se de suspensions no opaques ni altament acolorides o abrillantadores no afecten significativament als valors inicials de brillantor i opacitat del paper base.

A més d'avaluar les propietats físiques, mecàniques i òptiques de les mostres amb recobriment, també s'han realitzat assajos de resistència a olis i greixos per avaluar si els recobriments actuen com a barrera a aquests. Per fer-ho, s'han realitzat mitjançant el *kit de la grassa*, on els resultats obtinguts es mostren a continuació a la Taula 7-13.

Taula 7-13. Taula resum dels números del test del kit de la grassa obtinguts per a cada composició. Font: pròpia.

Composició	Nº <i>Kit de la grassa</i>
Paper inicial	<1
3.1	12
3.2	4
3.3	12
3.4	12
3.5	12
3.6	11
3.7	12
3.8	11
3.9	8
3.10	12
3.11	12
3.12	10

Tant a la taula anterior com a la Figura 7-9 es pot observar els bons resultats obtinguts també amb aquestes formulacions. Tot i que aquesta fase es focalitza en l'obtenció de propietats barrera contra l'oxigen i altres gasos, també es va poder realitzar l'assaig del kit de la grassa, el que ha permès observar que composicions com la 3.1, 3.3, 3.4, 3.5, 3.7, 3.10 i 3.11 donin com a resultat el valor més alt del kit. El que tenen en comú aquestes formulacions són el gran contingut de CNF que presenten. És possible que aquests compostos com el Pullulan, Borax o carbonat de calci no actuïn exclusivament contra olis i greixos, però gràcies a la participació del tancament dels porus per les CNF és possible assolir aquests valors.

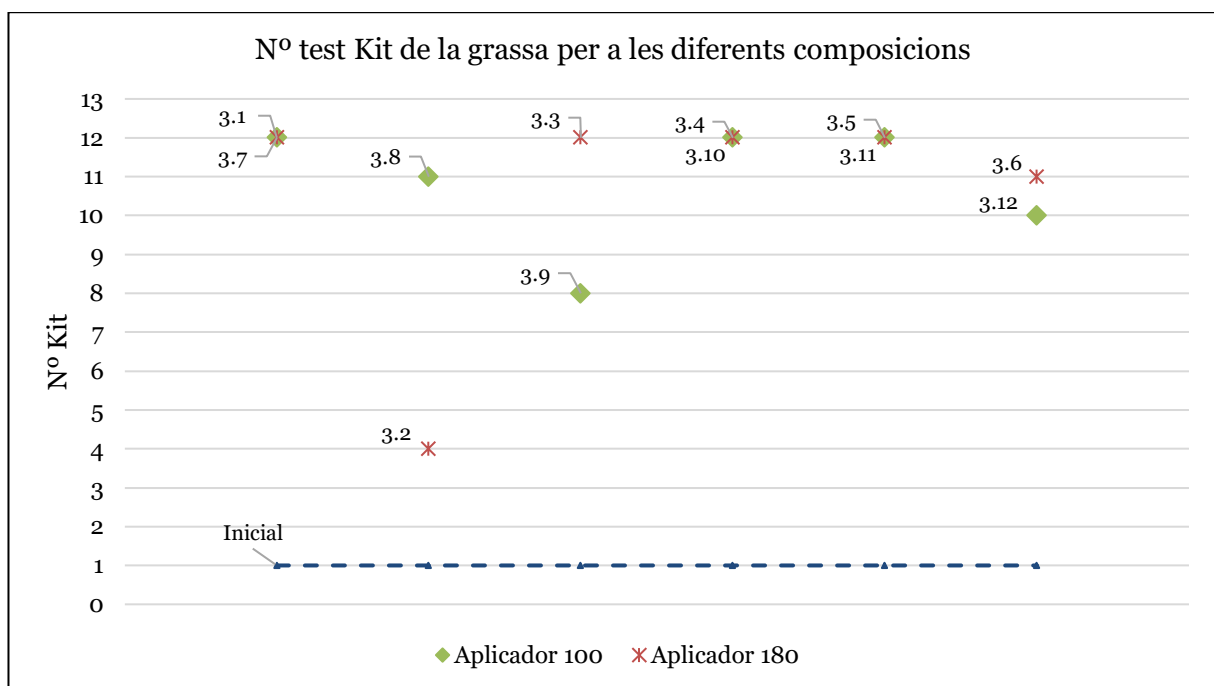


Figura 7-9. Representació de la millora obtinguda en els kits de la grassa en les diferents composicions en comparació al valor del suport inicial. Font: pròpia.

Finalment, per tal de veure si aquestes composicions actuen com a barrera a l'oxigen i a gasos, no és únicament necessari avaluar-ho a partir de la resistència a l'aire, sinó també a partir dels valors de *Water Vapor Transmission Rate*.

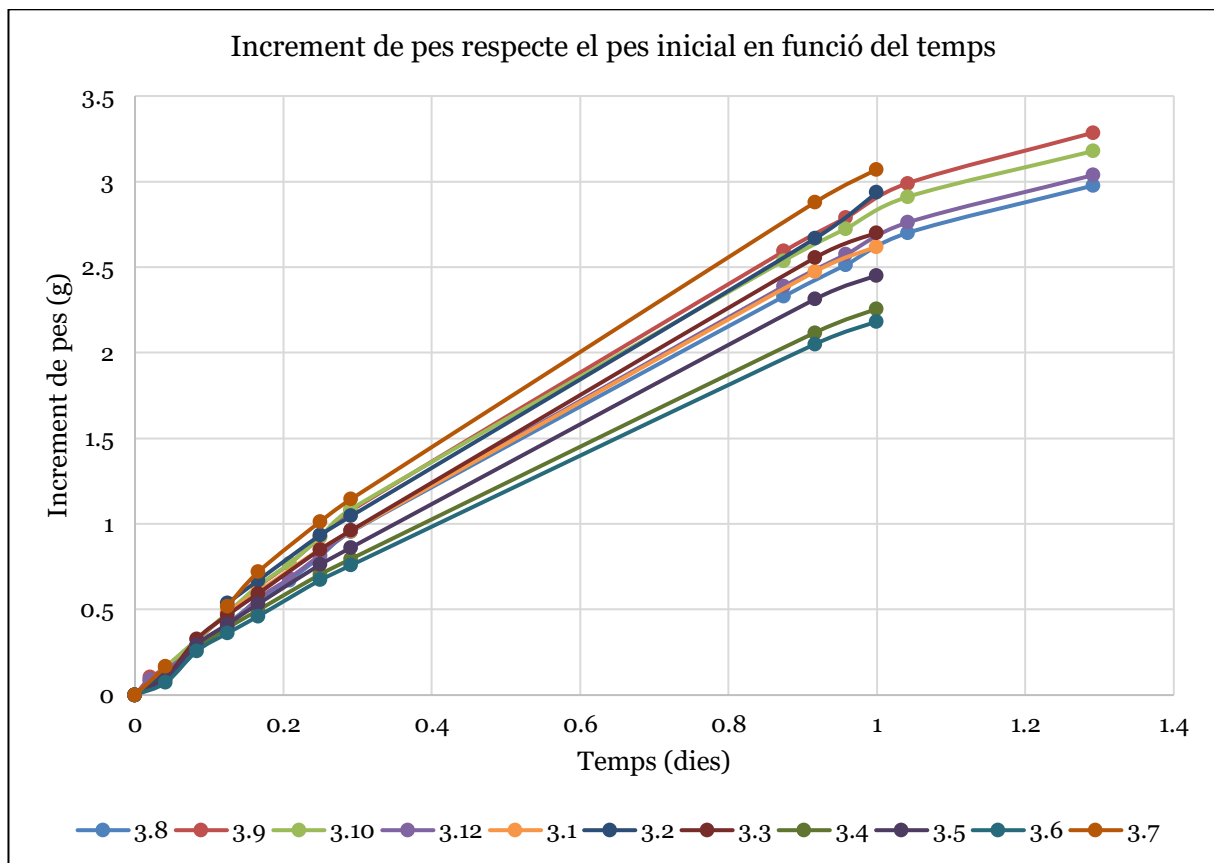


Figura 7-10. Representació gràfica de l'evolució de l'increment de gramatge en funció del temps per a cada composició de la tercera fase, incloent el paper inicial. Font: pròpia.

De tal manera que es pot observar com a mesura que passa el temps la corba tendeix a una estabilització, que correspondria al màxim valor d'absorció d'humitat del gel de sílice de l'interior de la càpsula.

No obstant, el que és objecte d'estudi és el pendent inicial, ja que és d'on es pot extreure informació sobre quin és la magnitud de traspàs del vapor d'aigua o humitat a través de la superfície del paper. Per tant, després d'elaborar una gràfica individual per a cada composició (de la mateixa manera que per les mostres de la Fase 1), i extreure el valor del pendent (expressat en g/dia), només cal conèixer l'àrea de transferència (tenint en compte que les càpsules permeten un cercle de bescanvi de 7 cm de diàmetre) per a poder calcular el valor del WVTR. Es mostren a continuació, a la Taula 7-14, els valors obtinguts per a cada composició i per al paper inicial.

Taula 7-14. Valors del pendent, R^2 i WVTR de totes les composicions i del paper inicial. Font: pròpia.

	Pendent, g/dia	R^2	WVTR, g/m ² ·dia
Paper inicial	5,9541	0,9957	1547,14
3.1	3,4299	0,9972	891,24
3.2	3,7573	0,9963	976,32
3.3	3,4224	0,9971	889,29
3.4	2,8520	0,9969	741,08
3.5	3,0657	0,9973	797,09
3.6	2,6879	0,9972	698,44
3.7	4,0496	0,9989	1052,27
3.8	3,2698	0,9996	849,64
3.9	3,7335	0,9994	970,13
3.10	3,7407	0,9996	972,00
3.11	4,2974	0,9995	1116,66
3.12	3,3035	0,9995	858,40

Tal com es pot observar a la Taula 7-14, els valors dels pendents de R^2 són de caràcter bastant fiable, apropant-se significativament a 1. El paper inicial és qui presenta un valor de transmissió de vapor més elevat, el que ens confirma que els recobriments aplicats són d'ajuda per a evitar aquesta transferència.

No obstant, el recobriment 3.6 és el que presenta un valor més baix i, per tant, qui dificulta més el pas al vapor d'aigua i/o humitat, degut a que aquesta formulació és la que presenta la combinació de tots els elements. D'altra banda, les composicions 3.4 i 3.5 també presenten valors de quasi la meitat el valor del suport inicial, atribuït a la presència del Borax i del carbonat de calci.

També és interessant remarcar com les composicions amb un increment superior de gramatge, és a dir, aquells recobriments fets amb l'aplicador de 180 són els que han permès una major deposició de massa sobre el suport del paper i, per tant l'obtenció de millors resultats.

7.4 Resultats per a la fase de papers amb propietats barrera multi-objectiu

Aquesta fase involucrava la formulació de suspensions que combinaven nanofibres de cel·lulosa i tots els components de les millors composicions de les fases anteriors. A continuació es mostra una taula que presenta de forma resumida la mitjana de les propietats físiques del suport inicial sense recobriment i de les composicions d'aquesta fase. En aquest cas, tots els recobriments es van dur a terme amb l'aplicador de 180, ja que la combinació de les millors formulacions corresponien totes a l'aplicador de 180.

Concretament, aquestes formulacions són una barreja entre les composicions 1.4, 2.6 i 3.6. A més, tal com es va esmentar a l'apartat **Error! Reference source not found.**, també es va afegir entre un 3 i 4% de PVA per intentar assolir propietats de termo-segellabilitat.

Taula 7-15. Resum propietats físiques de les composicions de la última fase. Font: pròpia.

	Gramatge, g/m ²		Gruix, µm		Densitat, g/cm ³		Porositat Gurley, s		Rugositat Bendtsen, Nm/min	
	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
Inicial	78,46	0,44	90,00	2,83	0,87	0,02	9,4	0,3	1900	0
4.1	83,54	0,22	110,50	0,71	0,76	0,01	2168,0	-	1900	0
4.2	81,77	0,11	107,00	1,41	0,76	0,01	2712,0	-	2100	0
4.3	85,46	0,33	110,00	0,00	0,78	0,00	354,0	-	2200	0
4.4	84,77	0,22	107,50	0,71	0,79	0,01	348,0	-	2100	0
4.5	87,77	0,54	111,00	0,00	0,79	0,00	299,0	-	2100	0

D'igual manera que per a l'estudi de la fase anterior, és interessant iniciar la discussió dels resultats obtinguts amb l'afirmació de l'augment de massa adquirit pel recobriment. Aquest fet es pot corroborar per l'increment de gramatge i gruix dels papers amb recobriment en comparació amb el paper inicial.

A la següent Figura 7-11 es pot observar de manera gràfica els increments de gramatge en comparació amb el suport base inicial.

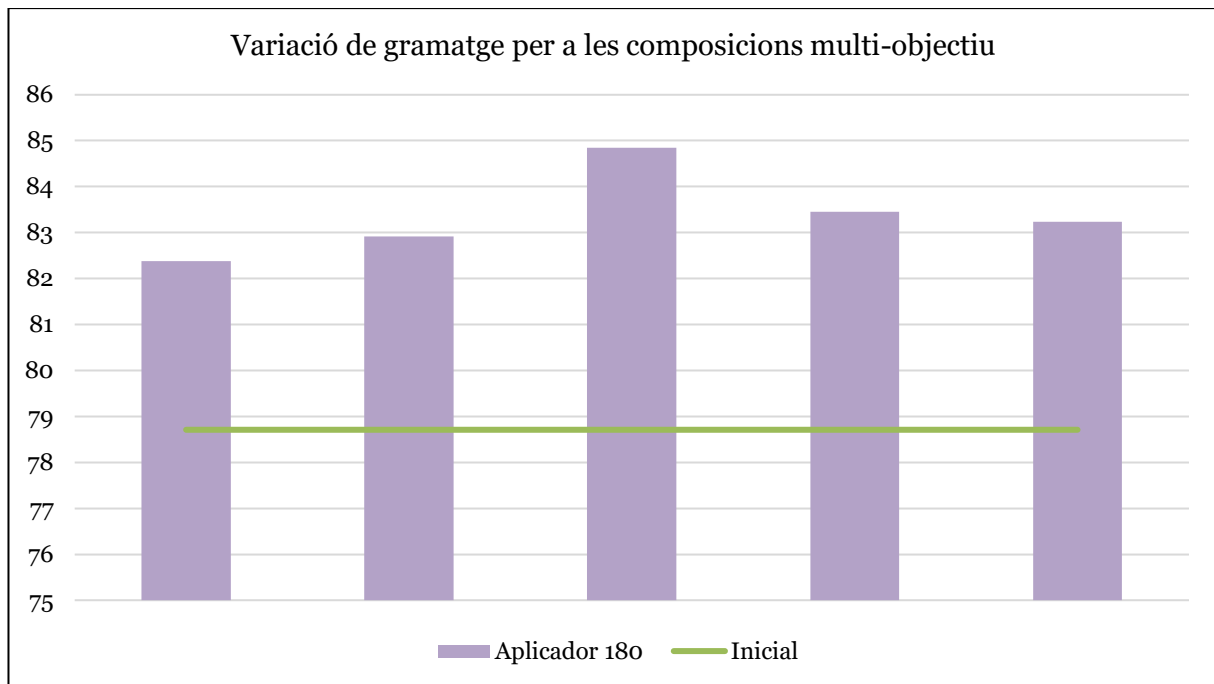


Figura 7-11. Resum dels increments de gramatge de les composicions de la última fase. Font: pròpia.

Respecte els valors de densitat, cal tornar a esmentar que la reducció es deu a que a l'aplicar-hi el recobriment i augmentar el gruix, augmenta consecutivament el volum de mostra.

En el cas de la resistència a l'aire, mesurada mitjançant l'estudi de la porositat Gurley, es pot apreciar que els papers amb recobriment presenten una elevada resistència a l'aire, en especial les composicions 4.1 i 4.2. Aquest fet és degut a que el component base del recobriment són les nanofibres de cel·lulosa, les quals, per la seva estructura morfològica, són capaces de tancar els porus presents en el suport base inicial, donant com a resposta un paper amb una molt baixa permeabilitat a l'aire. Però, concretament en aquestes dues composicions, són la combinació de tots els components els que han permès assolir aquests valors tan elevats, però les altres composicions, tot i presentar els mateixos components, van ser suspensions escumoses, les quals al ser aplicades poden permetre valors de porositat inferiors.

Respecte la rugositat, els valors de les composicions amb recobriment oscil·len al voltant dels valors del suport base inicial. Cal esmentar que trobem composicions que són lleugerament superiors.

Seguidament, cal esmentar les propietats mecàniques d'aquestes mateixes composicions multi-objectiu.

Taula 7-16. Resum propietats mecàniques de les composicions de la quarta fase. Font: pròpia.

	Tensile strength, MPa		Mòdul de Young, MPa		Longitud ruptura, m		Cohesió interna, J/m ²		Rebent., kg/cm ²		Esquinç., mN	
	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
Inicial	42,70	3,75	372,13	13,87	4749	50,8	504,38	13,27	2,939	0,006	613,9	9,1
4.1	34,46	1,04	368,94	29,03	4196	182,3	-	-	3,932	0,076	665,6	9,1
4.2	34,12	2,35	386,18	3,97	4696	382,0	696,97	45,32	3,728	0,121	672,0	18,1
4.3	33,09	0,35	420,83	40,47	4629	88,8	639,90	30,08	4,084	0,552	723,5	36,6
4.4	34,75	1,15	405,40	3,35	4503	0,0	635,10	11,27	4,130	0,362	717,3	9,1
4.5	34,25	0,35	423,98	22,77	5062	22,4	-	-	4,256	0,498	678,4	9,1

En primer lloc, cal esmentar que, tal i com es pot observar a la Taula 7-16, els valors de longitud de ruptura oscil·len al voltant del valor del paper inicial sense recobriments. Tot i així, tenim variacions respecte aquest valor inicial. De fet, totes les composicions són lleugerament inferiors excepte la composició 4.5, que és la que conté un major percentatge de PVA. És per això que, com s'ha esmentat en les anteriors fases, el fenomen d'hornificació pren importància.

No obstant, la presència de CNF no només superficialment, és a dir penetrant mínimament en l'estructura del paper base, ocasiona un augment considerable de la cohesió interna del material, de fet, en les composicions 4.1 i 4.5 no s'arriba a detectar un valor de trencament, ja que la cinta es desenganxa abans de trencar els enllaços interns de les fibres.

Respecte als assajos de rebentament val a dir que també s'aprecia un increment notable, com en les anteriors fases, també degut a la presència d'aquestes CNF entre els enllaços cel·lulòsics del paper. L'esquinçament, en canvi, no es veu altament modificat perquè aquestes CNF no intervenen en la direcció de trencament d'enllaç quan s'efectua aquest assaig.

També cal incloure les propietats òptiques mesurades, és a dir la brillantor i l'opacitat.

Taula 7-17. Resum propietats òptiques de les composicions de la quarta fase. Font: pròpia.

	Brillantor, %	Opacitat, %
Inicial	77,30	82,90
4.1	75,90	83,80
4.2	76,30	84,00
4.3	75,70	83,80
4.4	76,00	83,80
4.5	74,00	82,30

Segons els valors expressats en la Taula 7-17 es pot afirmar que l'efecte del recobriment sobre les propietats òptiques és pràcticament negligible o menyspreable, també com en el cas de les composicions de les fases anteriors. Els recobriments no suposen increments de gruix superiors a 10-20 μm , i al tractar-se de suspensions no opaques ni altament acolorides o abrillantadores no afecten significativament als valors inicials de brillantor i opacitat del paper base.

A més d'avaluar les propietats físiques, mecàniques i òptiques de les mostres amb recobriment, també s'han realitzat assajos d'angle de contacte per tal de veure la resistència superficial a l'aigua.

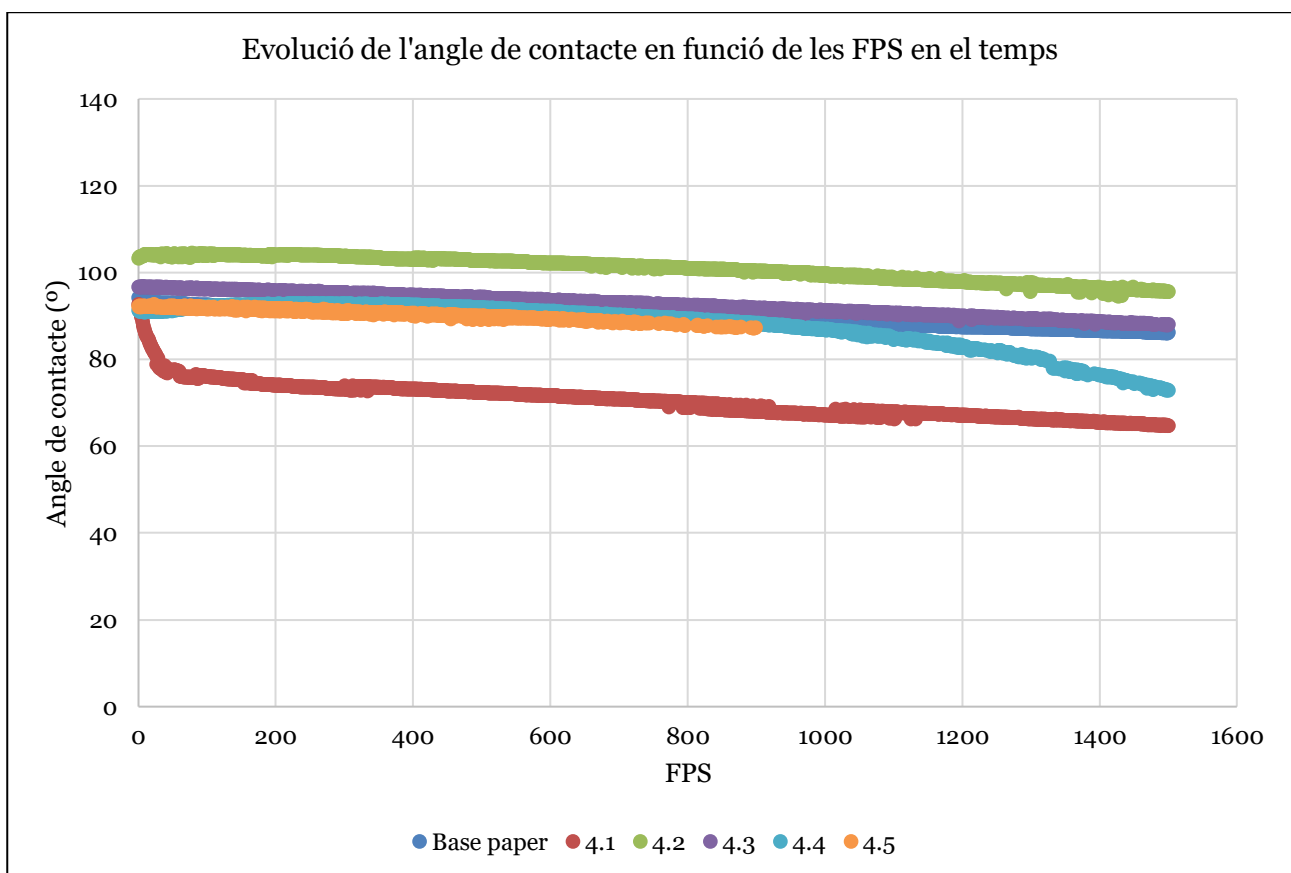


Figura 7-12. Evolució de l'angle de contacte per a totes les composicions multi-objectiu. Font: pròpia.

A l'anterior Figura 7-12 es pot observar l'evolució dinàmica de l'angle de contacte un cop dipositada la gota a l'instant 0 de cada composició, inclòs el suport base inicial. A l'apartat d'ANNEXOS es poden trobar les gràfiques individuals obtingudes per a cada composició.

Taula 7-18. Taula resum velocitats de mullada calculades per a cada composició de la fase multi-objectiu. Font: pròpia.

Composició	Velocitat de mullada, %/s
Paper inicial	0,0193
4.1	0,1836
4.2	0,0009
4.3	0,0118
4.4	0,0018
4.5	0,0117

Segons els valors que es poden observar de la Taula 7-18, es pot relacionar les velocitats de mullada elevades amb aquelles composicions que han presentat un caràcter hidrofílic en l'estudi de l'angle de contacte. D'altra banda, per a les composicions que presenten velocitats de mullada baixes, es poden relacionar també amb el caràcter hidrofòbic que presenten.

Les composicions 4.3 i 4.5, tot i no presentar valors d'angles molt elevats, presenten valors de velocitat de mullada molt baixos. Això també es pot observar gràficament, ja que el seu comportament no varia significativament al llarg del temps.

La composició 4.2, a part de presentar valors d'angles de contacte elevats, també presenta una velocitat de mullada baixa. És per això que s'escolliria aquesta composició com la més idònia; per presentar angles de contacte elevats i ser capaç de mantenir-los al llarg del temps.

Respecte l'estudi de la resistència al vapor d'aigua, s'han dut a terme assajos de *Water Vapor Transmission Rate*. A continuació es mostra una gràfica amb les tendències de totes les mostres.

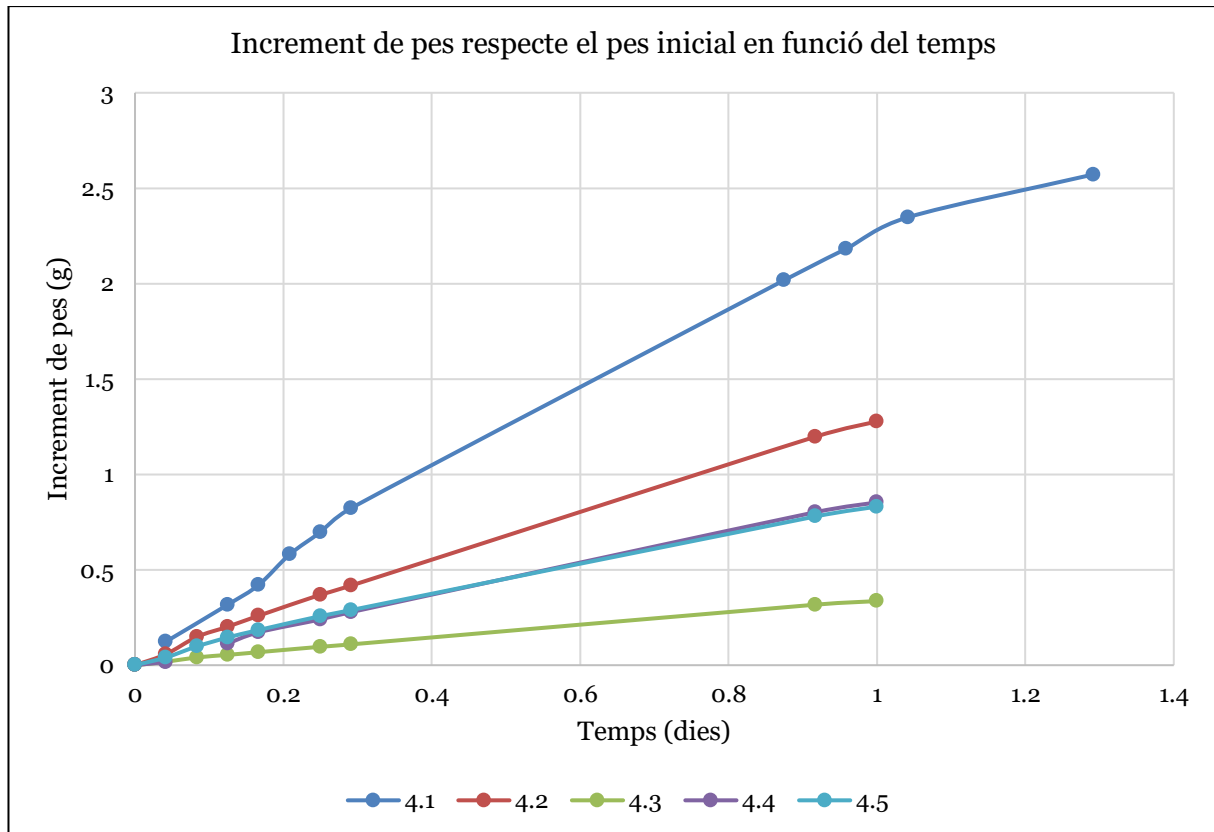


Figura 7-13. Representació gràfica de l'evolució de l'increment de gramatge en funció del temps per a cada composició de la quarta fase, incloent el paper inicial. Font: pròpia.

A la Figura 7-13 es pot observar com a mesura que passa el temps les corbes tendeixen a una estabilització, que correspondria al màxim valor d'absorció d'humitat del gel de sílice de l'interior de la càpsula.

No obstant, el que és objecte d'estudi és el pendent inicial, ja que és d'on es pot extreure informació sobre quina és la magnitud de traspàs del vapor d'aigua o humitat a través de la superfície del paper. Per tant, després d'elaborar una gràfica individual per a cada composició (de la mateixa manera que per les mostres de les fases anteriors estudiades), i extreure el valor del pendent (expressat en g/dia), només cal conèixer l'àrea de transferència (tenint en compte que les càpsules permeten un cercle de bescanvi de 7 cm de diàmetre) per a poder calcular el valor del WVTR.

Es mostren a continuació, a la Taula 7-19, els valors obtinguts per a cada composició i per al paper inicial.

Taula 7-19. Valors del pendent, R^2 i WVTR de totes les composicions i del paper inicial. Font: pròpia.

	Pendent, g/dia	R^2	WVTR, g/m ² ·dia
Paper inicial	5,9541	0,9957	1547,14
4.1	2,7156	0,9981	705,63
4.2	1,4896	0,9972	387,06
4.3	0,3920	0,9958	101,86
4.4	0,9594	0,9959	249,30
4.5	1,0390	0,9967	269,98

Els valors dels pendents de R^2 són de caràcter fiable, apropant-se significativament a 1. El paper inicial és qui presenta un valor de transmissió de vapor més elevat, el que ens confirma que els recobriments aplicats són d'ajuda per a evitar aquesta transferència.

No obstant, el recobriment 4.3 és el que presenta un valor més baix i, per tant, qui dificulta més el pas al vapor d'aigua i/o humitat. D'altra banda, totes les composicions excepte la composició 4.1 presenten valors significativament baixos, el que confirma que la presència de tots els compostos i de les nanofibres suposa formulacions òptimes per aquest assaig.

La composició 4.1 no presenta un valor tan baix degut a que no compta amb cap percentatge de PVA, això influeix significativament en el contingut de sòlids final de la suspensió.

La composició 4.2 presenta només un 1% de CNF enfront el 2,5% de la resta de formulacions, i en conseqüència també presenta un valor lleugerament superior.

A més d'avaluar les propietats físiques, mecàniques i òptiques de les mostres amb recobriment, també s'han realitzat assajos de resistència a olis i greixos per avaluar si els recobriments actuen com a barrera a aquests. Per fer-ho, s'han realitzat mitjançant el *kit de la grassa*, on els resultats obtinguts es mostren a continuació a la Taula 7-20.

Taula 7-20. Taula resum dels números del test del kit de la grassa obtinguts per a cada composició. Font: pròpia.

Composició	Nº Kit de la grassa
Paper inicial	<1
4.1	12
4.2	8
4.3	12
4.4	12
4.5	4

Així doncs, es poden observar els resultats obtinguts en aquestes formulacions. Composicions com la 4.1, 4.3 i 4.4 donen com a resultat el valor més alt del kit. El que tenen en comú aquestes formulacions són el gran contingut de CNF que presenten, i la

combinació de totes les altres substàncies, però és possible que la formació d'escumes en certes composicions impedeixin un bon recobriment superficial i, per tant, no s'obtinguin resultats òptims.

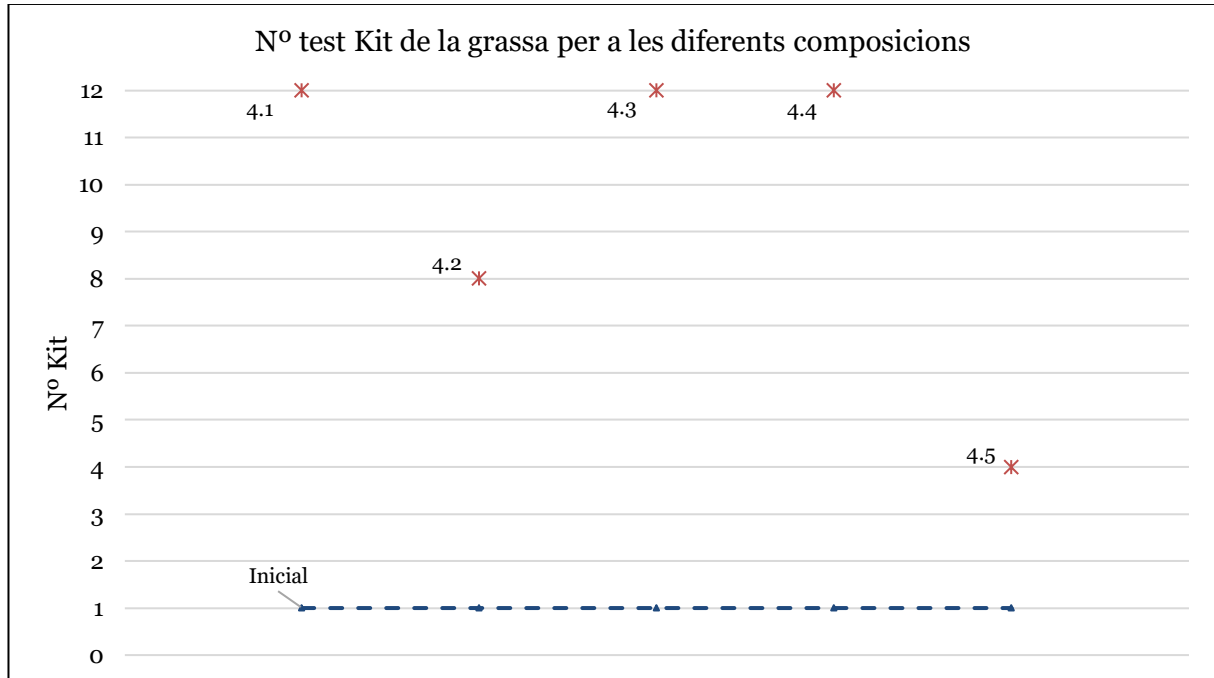


Figura 7-14. Representació de la millora obtinguda en els kits de la grassa en les diferents composicions en comparació al valor del suport inicial. Font: pròpia.

A més, d'aquestes composicions multi-objectiu també és interessant destacar un fet que es va observar durant la part experimental. Degut a la presència de PVA i de Surfactant, moltes de les composicions produeixen escumes en ser barrejades.

Per exemple, la composició 4.2, que conté un 3% de PVA i un 2% de Surfactant (respecte el contingut de sòlids) va formar un gran volum escumós en ser dispersat.

D'altra banda, la composició 4.3, que conté també un 3% de PVA però un 0,5% de Surfactant va formar també escuma però en ser escalfada la suspensió per a l'eliminació de l'aigua va desaparèixer aquesta escuma.

La composició 4.1, que no contenia PVA ni Surfactant no va mostrar indicis d'escuma ni dispersant ni escalfant.

La composició 4.4, que contenia PVA però no contenia Surfactant va formar escuma però era inestable i temporal, és a dir, que va desaparèixer al poc temps d'haver-se format.

Finalment, d'aquests papers amb les formulacions multi-objectiu també cal destacar els resultats de termo-segellabilitat. Es van fer provetes de 10x1,5 cm que es van testejar a la termo-segelladora durant 1,5 segons a 2 bar i 230 °C.

Tot i així, ni un 3 ni un 4% de PVA van aconseguir que es fixessin les dues provetes, per tal d'assolir aquesta propietat de ser termo-segellables.

No obstant, la resta de propietats barrera han estat satisfactòriament assolides.

7.5 Resultats de les mesures de la viscositat de les suspensions

Tal com es va esmentar a l'apartat 6.3.4, una de les mesures importants que s'ha realitzat de les suspensions és la determinació de la seva viscositat. Aquest paràmetre característic de cada substància i dependent de la temperatura és un factor clau que pot determinar la viabilitat o no de l'escalat industrial. No obstant, si ens focalitzem en aquest aspecte, és evident que s'intenta buscar suspensions el màxim de concentrades possibles, per tal de donar lloc a processos econòmics i optimitzats. D'altra banda, aquest objectiu requereix ser estudiat simultàniament amb la viscositat de les suspensions; a concentracions més elevades és més fàcil que la suspensió adopti una viscositat superior.

És per això que és d'especial interès l'estudi d'aquest paràmetre. Concretament, en aquest projecte, i gràcies a un reòmetre, s'ha mesurat la viscositat de les suspensions més significatives i totes a 50°C, per tal d'eliminar el factor d'influència de la temperatura i també perquè és la temperatura de treball, és a dir, la temperatura a la qual es realitzaven els recobriments. Es van realitzar 3 repeticions per cada mostra. D'aquesta manera, tot i quedar lluny d'una planta pilot industrial, es pot assimilar a una petita escala de laboratori.

Així doncs, inicialment, s'ha mesurat la viscositat de l'aigua a aquesta temperatura per prendre aquest comportament com a referència, ja que es tracta d'un fluid poc viscos. De les composicions de la Fase 1 per a la millora de les propietats barrera a l'aigua i vapor d'aigua, s'han mesurat les viscositats de les composicions 1.1 (només un 2% de CNF), 1.2 i 1.4, que contenen CNF+AKD+ASA però la 1.4 en menor quantitat de CNF i major quantitat d'ASA. D'aquesta manera es tenen mostres significatives que permeten la comparació entre només CNF, i l'addició d'altres components.

Per a les composicions de la Fase 2 per a la millora de les propietats barrera a olis i greixos s'han mesurat les viscositats de les composicions 2.2 (que és la formulació que conté totes les substàncies plantejades en aquesta fase), 2.5 (només CNF i la il·lita) i 2.6 (només CNF i alginat sòdic). D'aquesta manera es tenen mostres significatives que

permeten la comparació entre formulacions que contenen només les CNF i alguna altra substància, i formulacions que contenen totes les substàncies.

Per a les composicions de la Fase 3 per a la millora de les propietats barrera a l'oxigen i altres gasos s'han mesurat les viscositats de les composicions 3.1 (només CNF), 3.2 (CNF i la il·lita), 3.3 (CNF i Pullulan), 3.4 (CNF i Borax) i 3.5 (CNF i carbonat de calci).

A continuació, s'adjunta a la Figura 7-15 un resum dels resultats de la viscositat de totes les mostres mesurades. No obstant, per tal d'observar-ho amb més detall també es troben a l'apartat 12.6 dels ANNEXOS les gràfiques agrupades per fases.

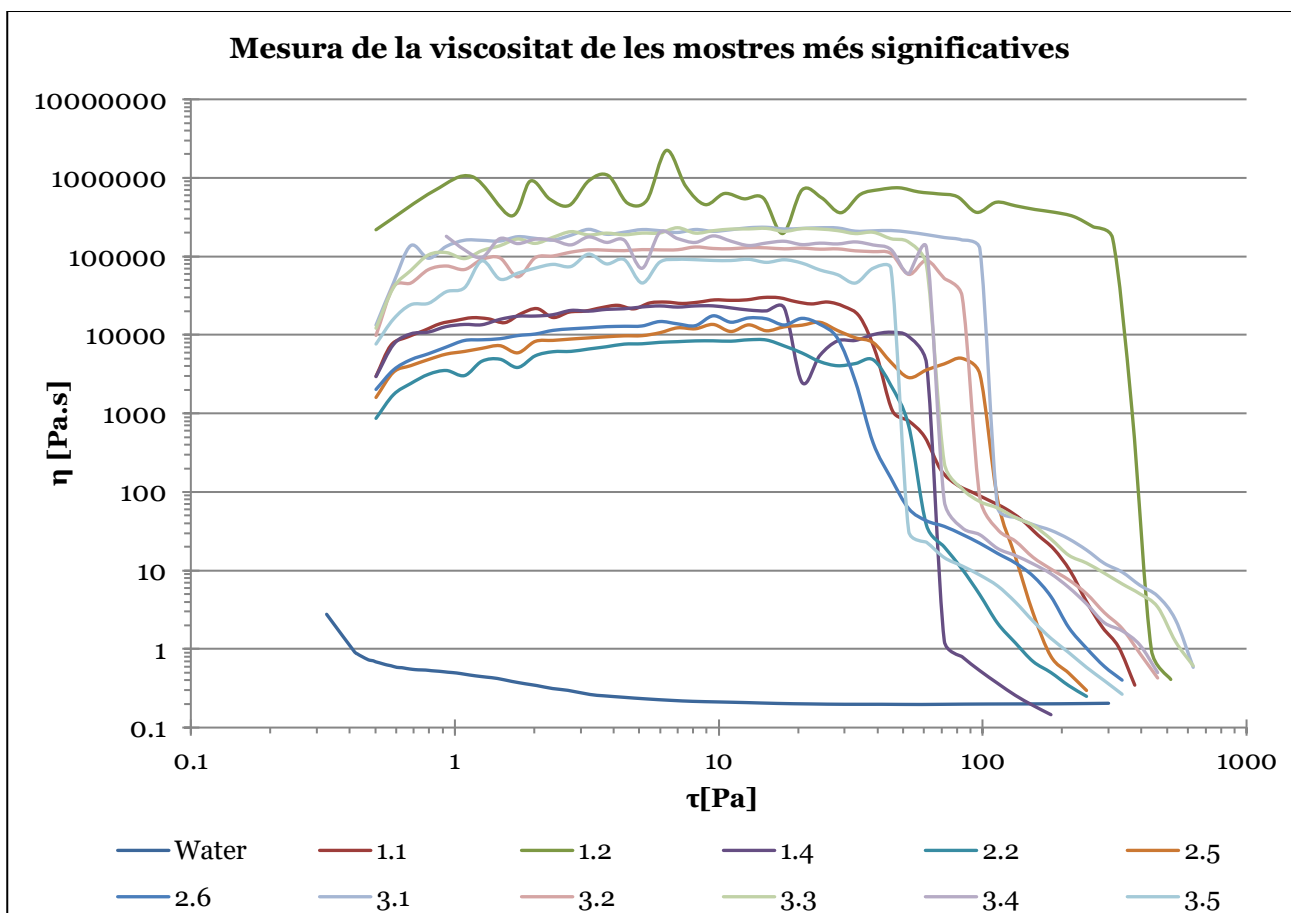


Figura 7-15. Gràfic resum amb les mesures de les viscositats de l'aigua i de les mostres més significatives. Font: pròpia.

Tal i com es pot observar, hi ha una gran diferència entre els resultats obtinguts de les mostres de recobriments i el patró de referència, l'aigua. Per tant, és evident que no es pot plantejar cap disseny considerant aquestes formulacions com a fluids no viscosos, és a dir, haurà d'haver-hi certes consideracions.

Les suspensions de nanofibrilles de cel·lulosa solen comportar-se com a solucions polimèriques, formant una xarxa entrelaçada per sobre d'una concentració crítica, sent

aquesta xarxa destruïda per l'augment de les forces de cisalla, donant lloc a una disminució de la viscositat (Alves et al., 2020).

L'augment de la fracció en massa de CNF pot conduir a la formació de gels, per la qual cosa les viscositats de les formulacions tendiran també a ser superiors. En aquestes mostres s'ha treballat amb continguts de CNF que, com que van ser nano fibril·lades a partir d'oxidació TEMPO i en continguts d'1 o 2%, es va treballar en tot moment amb gels.

En conseqüència, la determinació de la viscositat de suspensions amb nanofibres de cel·lulosa es pot veure afectada per dos principals factors; la morfologia i la composició de sòlids en la superfície (Hubbe et al., 2017).

Llavors, són principalment aquests factors els causants de que, tot i en concentracions no molt elevades, ocasionin elevades viscositats en les suspensions de CNF. En la Figura 7-15 es pot observar un augment de la viscositat aparent a mesura que les composicions redueixen el seu contingut de nanofibres. Això es pot explicar perquè totes les formulacions de la mateixa fase presenten el mateix contingut de sòlids, però seran aquelles amb un major percentatge de CNF les que presentin una viscositat més elevada. En el gràfic es pot observar que es va mesurar *shear viscosity* (Pa.s) en funció de *shear force* (Pa). És a dir, es va mesurar la resistència a fluir de la suspensió enfront la força per unitat de superfície que va aplicant el suport rotatori del reòmetre. Això permet observar quin és el punt en què la suspensió perd el cos sòlid i es supera aquesta resistència a fluir.

En el cas de l'aigua, per exemple, ja des d'un bon inici no presenta resistència a fluir, per la qual cosa no hi ha cap punt característic en què l'aigua hagi superat les tensions i hagi començat a fluir, perquè ja des de l'inici fluïa.

Per les composicions de recobriment, s'observa que és entre 100-1000 Pa on es pot situar aquest punt de trencament de la resistència a fluir. Cal remarcar que no hi ha una severa diferència de les composicions entre sí, ja que totes presenten un percentatge similar de contingut de sòlids i de CNF, el component determinant.

Sí que s'observa però, que aquelles formulacions amb major contingut de CNF es situen més amunt en l'eix de les ordenades, ja que són les que presenten una major resistència a fluir, com són el cas de les composicions 3.1, 3.4, 3.5, etc. D'altra banda, composicions com la 2.2 o 2.5, que presenten una menor quantitat de CNF i, per tant, la seva composició en la superfície serà diferent i amb menys presència de CNF, es comporten amb una viscositat lleugerament inferior a l'inici.

8 CONCLUSIONS

En primer lloc, cal concloure amb l'afirmació que el contingut de sòlids amb el qual es treballa és un dels paràmetres imprescindibles a considerar quan s'estudia el recobriment d'un suport cel·lulòsic. Se'n poden extreure diverses conclusions:

- Primerament, el contingut de sòlids aporta informació sobre el posterior increment de gramatge que s'obtindrà sobre el suport. S'ha pogut comprovar que les composicions de la fase 2, 3 i 4 han donat lloc a una deposició de massa superior que les composicions de la fase 1. Això és degut a que la fase 1 presenta un contingut de sòlids del 2%, mentre que les altres fases presenten un contingut de sòlids de mínim un 3%.
- El contingut de sòlids de les formulacions s'ha pogut relacionar també amb l'homogeneïtat i uniformitat que s'aconsegueix a l'hora de portar a terme el recobriment i, per tant, amb la viscositat d'aquestes suspensions. Les composicions amb un alt contingut de CNF presentaven elevades viscositats; el que ocasionava que el recobriment no fos del tot uniforme. Això explica també perquè a vegades s'aconsegueix un increment de gramatge superior amb la barra de 100 que amb la de 180.
- Industrialment s'intenta procurar per suspensions concentrades per tal d'economitzar i optimitzar els processos. No obstant, a partir d'aquestes suspensions no es poden aconseguir altes concentracions; en primer lloc per la despesa energètica que suposa intentar concentrar CNF, i en segon lloc, per l'elevada viscositat que s'assoleix. Es pot proposar com a alternativa, que no ha estat objectiu d'aquest estudi, intentar reproduir les fases del projecte a partir de microfibrilles de cel·lulosa. Aquestes no aportaran les mateixes propietats però permetran incrementar el contingut de sòlids.

Respecte les composicions de la primera fase, la composició 1.4, que combinava CNF + AKD + ASA, ha permès assolir bons resultats millorant l'angle de contacte respecte el suport inicial i assolint prop dels 120°, valors del WVTR inferiors, i propietats mecàniques lleugerament superiors.

D'altra banda, de la segona fase cal destacar la composició 2.6, que també va permetre la millora de les propietats mecàniques respecte el suport inicial, a més d'assolir

una molt bona posició en el test del kit de la grassa, un 11 sobre 12. Això demostra l'assoliment de l'objectiu plantejat per aquesta fase, que era aconseguir propietats barrera a greixos i olis.

La tercera fase es centrava en aconseguir propietats barrera a l'oxigen i altres gasos. Mitjançant la porositat Gurley i el test de WVTR s'ha pogut constatar que hi ha composicions, com el cas de la 3.6, que gràcies a la presència de components com les CNF, la il·lita, el Borax i el Pullulan es poden aconseguir materials cel·lulòsics que superficialment no siguin viables a l'absorció ni adsorció de gasos.

És per això que l'última fase plantejava una combinació d'aquestes tres millors composicions. Com a resultat es va obtenir una composició, la 4.2, capaç d'actuar superficialment contra l'aigua (amb angles de més de 110°), contra vapor d'aigua (amb valors de WVTR de fins a 5 vegades inferior al valor del suport inicial), contra olis i greixos (presentant un 8 en el test del kit de la grassa), i mantenint pràcticament les mateixes propietats físiques, mecàniques i òptiques.

Tot i així, es proposa com a futur estudi, la possible complementació d'aquesta formulació amb un increment d'alginat sòdic, per tal d'intentar assolir un nombre superior en el test del kit de la grassa.

No obstant, també s'ha intentat dotar aquests papers de capacitat de termo-segellabilitat, aplicant un 3% de PVA i l'addició d'un Surfactant, però els resultats no han estat favorables. Es proposa la millora d'aquesta característica intentant aplicar primerament una suspensió amb els respectius components per a la millora de les propietats barrera i, posteriorment, un cop sec, un altre recobriment amb PVA, per tal d'evitar que el PVA s'allunyi de la superfície penetrant per l'estructura porosa del paper.

També cal remarcar que segons les proves realitzades amb les composicions multi-objectiu per avaluar el comportament del PVA i el Surfactant, i veure com interaccionen amb els altres compostos es pot concloure que:

- El PVA fa escuma en ser dispersat a elevada agitació mecànica i sense aplicar temperatura prèviament, i en un contingut de sòlids mínim del 3%.
- L'escuma que forma el PVA no és completament estable, sinó que perdura només temporalment.
- En interaccionar aquesta escuma formada pel PVA amb el Surfactant, aquest interfereix en la tensió superficial fent que l'escuma guanyi estabilitat.

Finalment, concloure que, tot i que hagi estat una part experimental portada a terme a escala de laboratori, és possible aconseguir materials bio-basats que permetin competir amb les propietats dels plàstics i, encara més important, que serveixin per al packaging alimentari, assegurant així les pertinents propietats físiques, mecàniques, òptiques i superficials que aquest sector requereix per tal d'assegurar un envàs alimentari segur i, a més, sostenible.

9 PLANIFICACIÓ

Per tal de planificar i estructurar el projecte, s'ha utilitzat el Microsoft Project. Aquest programari permet la planificació de tasques i l'assignació de recursos. Per tal de mostrar la planificació s'ha emprat un diagrama de Gantt.

A continuació, es mostra la planificació del projecte, on s'ha diferenciat entre tres fases principals; una fase inicial on s'ha realitzat la recerca inicial i l'estructuració del treball, una fase experimental que inclou tota la formulació de suspensions, recobriment i assaig de mostres, i finalment una fase teòrica, que fa referència a la redacció de la memòria i interpretació de resultats.

Per a la realització del treball s'han assignat tres recursos: un tècnic junior, amb un cost de 6€/hora, un enginyer químic, amb un cost de 15€/h, que ha actuat com a supervisor de la part pràctica del projecte, i finalment un cap de projecte, amb un cost de 25€/h, que ha supervisat i dirigit el projecte.

En les següents figures també s'observa l'ordre de realització de les tasques, així com la seva durada en el diagrama de Gantt. Com es pot veure, s'ha realitzat la redacció i part pràctica del treball de forma paral·lela.

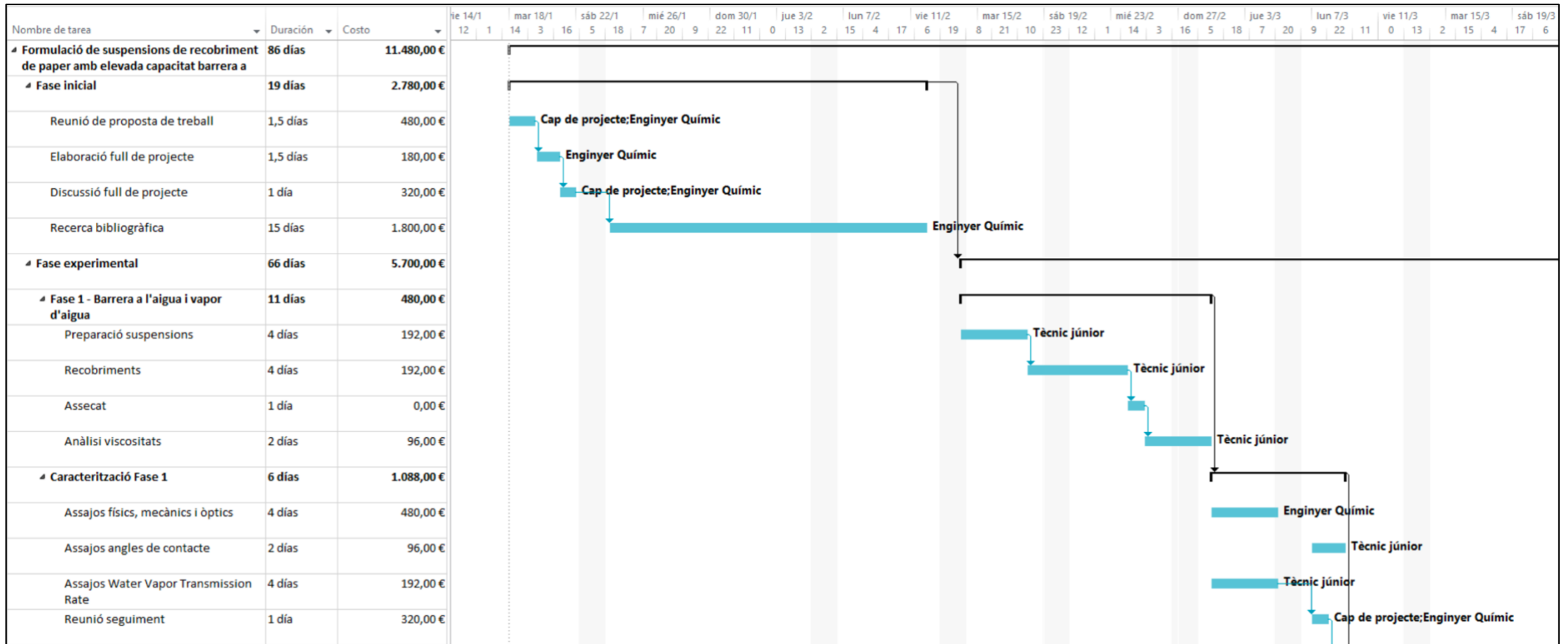


Figura 9-1. Planificació projecte corresponent a la Fase inicial i Fase 1 experimental. Font: pròpia.

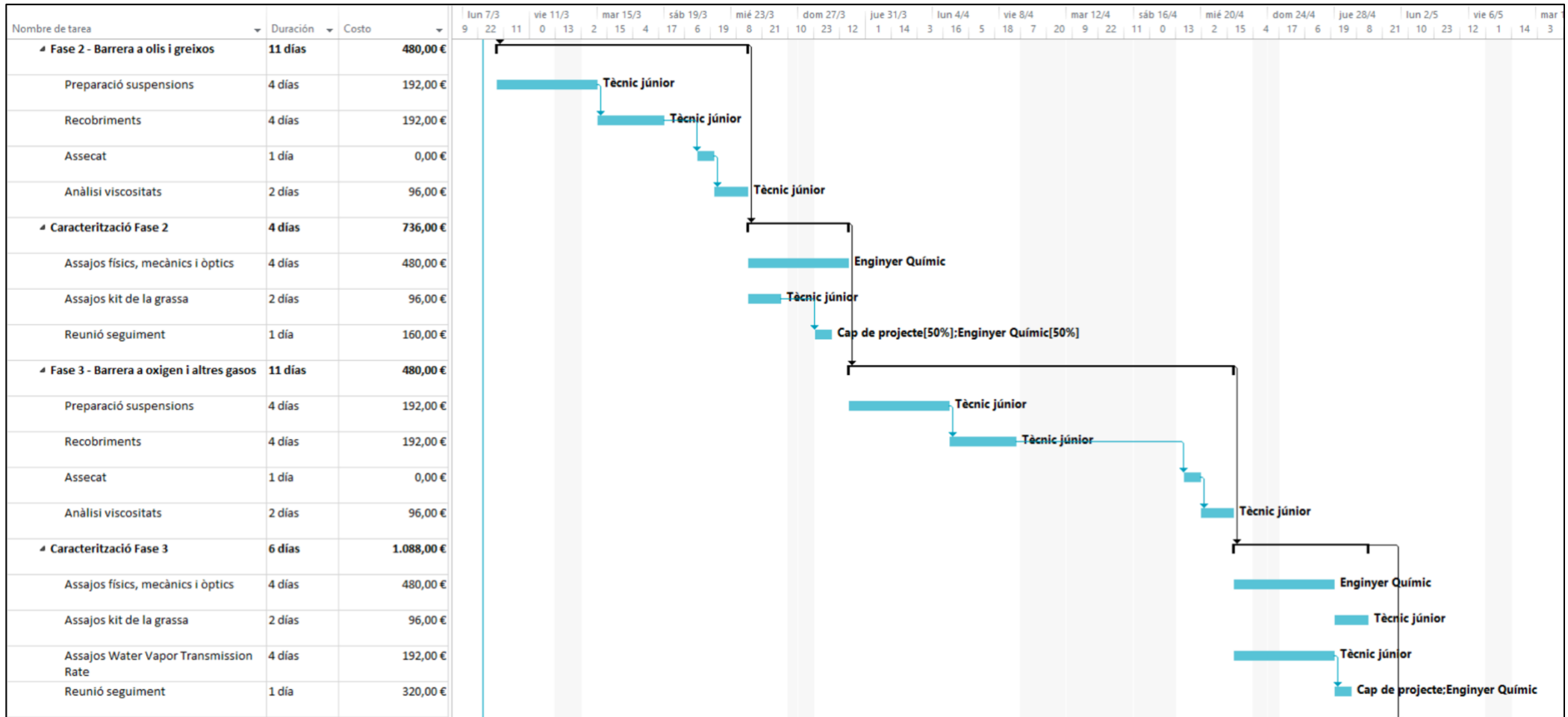


Figura 9-2. Planificació projecte corresponent a les Fases 2 i 3 experimentals. Font: pròpia.

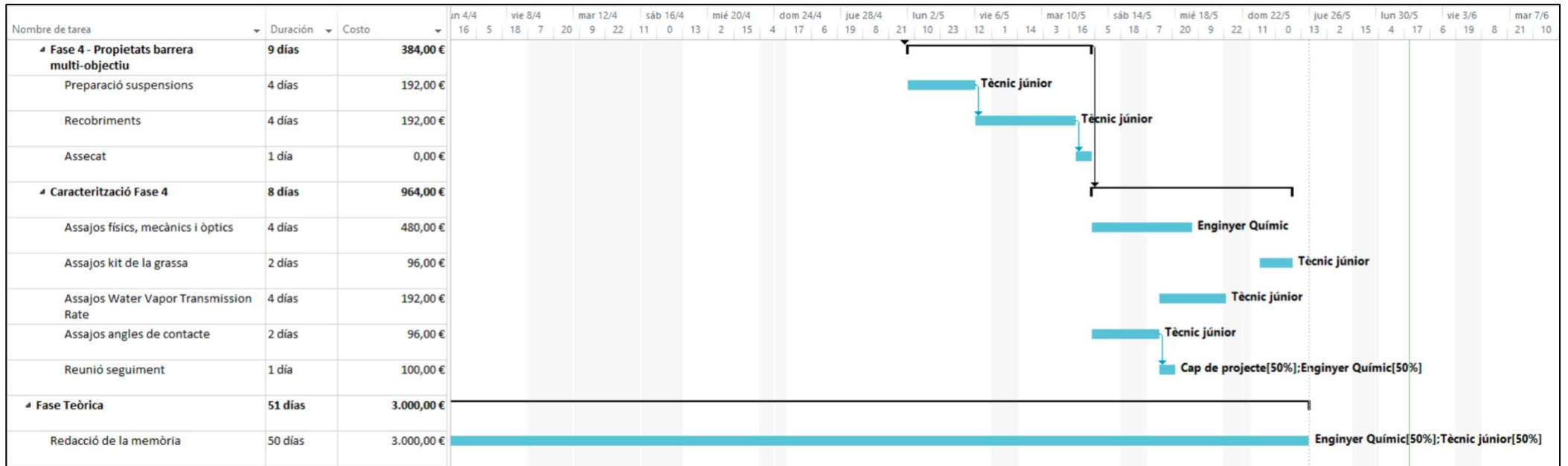


Figura 9-3. Planificació projecte corresponent a la Fase 4 experimental i Fase teòrica. Font: pròpia.

10 RESUM DEL PRESSUPOST

A continuació s'exposarà un resum del pressupost requerit per a la realització del projecte. Cal tenir en compte que no es considera una inversió inicial ni tampoc s'ha considerat un càlcul d'amortització anual, ja que els equips

10.1 Material utilitzat

A continuació es procedeix a detallar el cost dels materials utilitzats per a la realització del projecte.

Taula 10-1. Costos materials utilitzats durant el projecte. Font: pròpia.

Material	Preu unitari, €/unitat	Quantitat, unitats	Cost del material, €
<i>Reactiu TEMPO</i>	220,00	1	220,00
<i>Bromur sòdic, 1kg</i>	109,39	1	109,39
<i>Hipoclorit sòdic, 1L</i>	20,19	1	20,19
<i>Hidròxid de sodi</i>	30,00	1	30,00
<i>Eucaliptus BKEP, tn</i>	791,16	0,25	197,79
<i>AKD</i>	3,65	1	3,65
<i>ASA</i>	31,50	1	31,50
<i>Alginat de sodi, 100g</i>	110,00	1	110,00
<i>PVA, 500g</i>	107,00	1	107,00
<i>Il·lita clay, 100g</i>	21,80	1	21,80
<i>Pullulan, 100g</i>	46,10	1	46,10

Borax, 500g	73,80	1	73,80
Carbonat càlcic, 50g	31,40	1	31,40
TOTAL			1.002,62 €

10.2 Cost mà d'obra

A continuació, es mostren els costos de mà d'obra derivats del projecte. S'inclouen els treballadors implicats, el seu cost unitari, i les hores realitzades per cada persona que ha intervingut en el projecte. Aquestes dades són extretes directament del programari Microsoft Project, utilitzat en l'apartat anterior de PLANIFICACIÓ.

Taula 10-2. Cost mà d'obra del projecte. Font: pròpia.

Treballador	Cost unitari, €/h	Hores, h	Preu, €
Cap de projecte	25	44	1.100,00
Enginyer químic	15	500	7.500,00
Tècnic júnior	6	480	2.880,00
TOTAL			11.480,00 €

Per tant, el cost total invertit en mà d'obra és de 11.480,00 €.

10.3 Costos equips

Per calcular el cost de manteniment (CM) s'ha estimat un 1% sobre el preu inicial de la màquina, multiplicat per una ponderació de les hores d'ús de l'equip dividides per les hores d'ús totals:

$$CM = 0,01 \cdot \text{Preu inicial} \cdot \frac{\text{hores equip}}{\text{hores total equips}}$$

El càlcul corresponent al cost d'operació (CO) s'ha realitzat en base a la potència consumida per cada equip (PC), el preu de l'electricitat, i les hores de funcionament de l'equip. El càlcul és el següent:

$$CO = PC \cdot E \cdot \text{Preu electricitat}$$

Es considera el preu de l'electricitat 0,0761 €/kW·h⁷.

Taula 10-3. Costos equips del projecte. Font: pròpia.

Equip	Preu inicial, €	E, h	CM, €	PC, kW	CO, €
Balances	500,00	2	0,02	2	0,30
Cambra climàtica	15.000,00	24	8,11	5,5	10,05
Màquina assaig universal	10.000,00	60	13,51	0,2	2,28
Aplicador superficial	1.230,00	130	3,60	1,3	12,86
Homogeneïtzador	30.000,00	8	5,41	3	1,83
Angle de contacte	6.800,00	16	2,45	-	-
Reòmetre	7.000,00	24	3,78	-	-
Equip Scott	6.200,00	60	8,38	-	-
Equip Elmendorf	3.300,00	60	4,46	-	-
Equip rebentament	3.000,00	60	4,05	-	-
TOTAL, €	83.030,00	444,00	53,77	-	27,32

⁷ Font: <https://tematicas.org/boletin-mityc/u44e-precios-de-la-electricidad/precio-neto-electricidad-uso-industrial.8/>

Així doncs, segons els resultats obtinguts dels diferents costos relacionats als equips, el cost total que suposen els equips per al projecte és de 525,09 €.

Finalment, sumant tots els costos s'obté el total del projecte, que es pot veure a la Taula 10-4.

Taula 10-4. Resum del cost total del projecte. Font: pròpia.

	Cost projecte, €
<i>Materials</i>	1.002,62
<i>Equips</i>	525,09
<i>Mà d'obra</i>	11.480,00
TOTAL	13.007,71 €

Per veure-ho de manera més entenedora i gràfica, s'ha elaborat un gràfic de sectors en el qual es poden apreciar, de manera resumida, els pressupostos resultants.

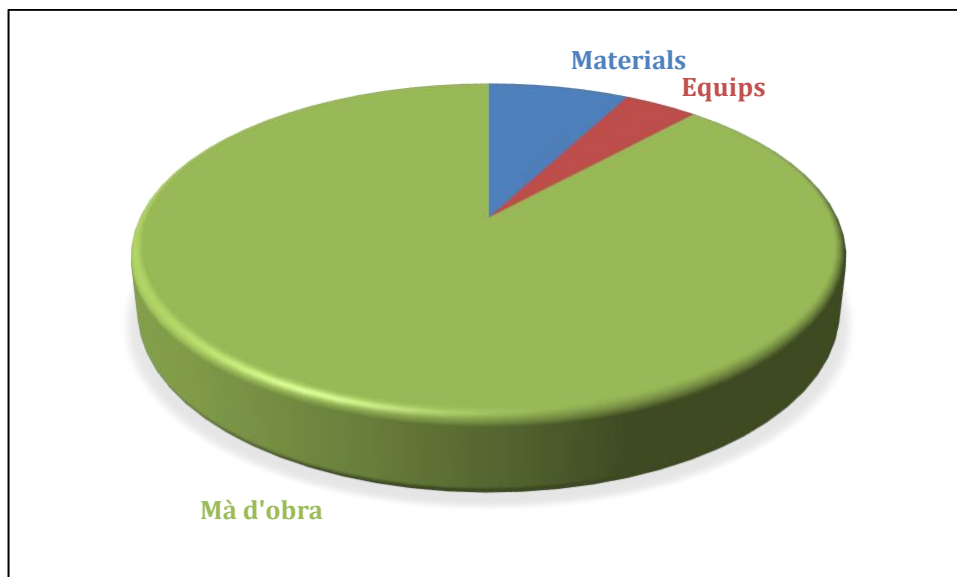


Figura 10-1. Resum dels pressupostos del projecte en un gràfic de sectors. Font: pròpia.

Es pot apreciar que la mà d'obra és el sector que ocupa la major part del pressupost.

11 BIBLIOGRAFIA

- Han, J. H., & Floros, J. D. (1997). Casting Antimicrobial Packaging Films and Measuring Their Physical Properties and Antimicrobial Activity. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 13(4), 287–298. <https://doi.org/10.1177/875608799701300405>
- l-lita. (2021, 27 de desembre). Viquipèdia, l'Enciclopèdia Lliure. Data de consulta: 19:10, desembre 27, 2021 de // ca.wikipedia.org/w/index.php?title=Il%C2%B7lita&oldid=28992323.
- Alves, L., Ferraz, E., Lourenço, A. F., Ferreira, P. J., Rasteiro, M. G., & Gamelas, J. A. F. (2020). Tuning rheology and aggregation behaviour of TEMPO-oxidised cellulose nanofibrils aqueous suspensions by addition of different acids. *Carbohydrate Polymers*, 237(November 2019), 116109. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116109>
- B2B Content Publishing Service*. (n.d.). Retrieved April 26, 2022, from <http://www.industrytoday.co.uk/>
- Barhoum, A., Rahier, H., Abou-Zaied, R. E., Rehan, M., Dufour, T., Hill, G., & Dufresne, A. (2014). Effect of cationic and anionic surfactants on the application of calcium carbonate nanoparticles in paper coating. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(4), 2734–2744. <https://doi.org/10.1021/am405278j>
- Besbes, I., Alila, S., & Boufi, S. (2011). Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers*, 84(3), 975–983. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.052>
- Blakistone, B., Chuyate, R., Kautter, D., Charbonneau, J., & Suit, K. (1999). Efficacy of Oxonia active against selected spore formers. *Journal of Food Protection*, 62(3), 262–267. <https://doi.org/10.4315/0362-028X-62.3.262>
- Cha, D. S., & Chinnan, M. S. (2004). Biopolymer-based antimicrobial packaging: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44(4), 223–237. <https://doi.org/10.1080/10408690490464276>
- Cozzolino, C. A., Campanella, G., Türe, H., Olsson, R. T., & Farris, S. (2016). Microfibrillated cellulose and borax as mechanical, O₂-barrier, and surface-modulating agents of pullulan biocomposite coatings on BOPP. *Carbohydrate Polymers*, 143, 179–187. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.01.068>
- Cutter, C. N. (2002). Microbial control by packaging: A review. In *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* (Vol. 42, Issue 2, pp. 151–161). <https://doi.org/10.1080/10408690290825493>

- da Silva Perez, D., Montanari, S., & Vignon, M. R. (2003). TEMPO-mediated oxidation of cellulose III. *Biomacromolecules*, 4(5), 1417–1425. <https://doi.org/10.1021/bm034144s>
- Desmet, G. (1989). Commission of the European communities. *Science of the Total Environment, The*, 85(C). [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90300-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90300-8)
- Dobrucka, R. (2013). *LogForum*. 9(2), 103–110.
- Gourmelon, G. (2015). *Global Plastic Production Rises, Recycling Lags. High Quality White Sulphite Wrapping Paper - MG Papers(id:10810458). Buy Germany sulphite paper, white, European origin - EC21*. (n.d.). Retrieved April 25, 2022, from <https://www.ec21.com/product-details/High-Quality-White-Sulphite-Wrapping--10810458.html>
- Hubbe, M. A., Tayeb, P., Joyce, M., Tyagi, P., Kehoe, M., Dimic-Misic, K., & Pal, L. (2017). Rheology of Nanocellulose-rich Aqueous Suspensions: A Review. *BioResources*, 12(4), 9556–9661. <https://doi.org/10.15376/BIORES.12.4.9556-9661>
- Introzzi, L., Blomfeldt, T. O. J., Trabattoni, S., Tavazzi, S., Santo, N., Schiraldi, A., Piergiovanni, L., & Farris, S. (2012). Ultrasound-assisted pullulan/montmorillonite bionanocomposite coating with high oxygen barrier properties. *Langmuir*, 28(30), 11206–11214. <https://doi.org/10.1021/LA301781N>
- Jacxsens, L., Devlieghere, F., De Rudder, T., & Debevere, J. (2000). Designing Equilibrium Modified Atmosphere Packages for Fresh-cut Vegetables Subjected to Changes in Temperature. *LWT - Food Science and Technology*, 33(3), 178–187. <https://doi.org/10.1006/fstl.2000.0639>
- Jaramillo, E. B., Botero Jaramillo, E., Muñoz, L., Ossa, A., & Romo, M. P. (2014). Comportamiento mecánico del Polietileno Tereftalato (PET) y sus aplicaciones geotécnicas. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*. <https://www.redalyc.org/pdf/430/43030033019.pdf>
- Kirwan, M. J. (2003). *Food Packaging Technology*. [https://books.google.pt/books?hl=ca&lr&id=-OA4szVQvsAC&oi=fnd&pg=PA241&dq=Kirwan,+M.+J.+2003.+Paper+and+paperboard+packaging.&ots=c8ycTAcQJz&sig=H7Cqu0zpjlnx3dceCcvLBHTgGKE&redir_esc=y#v=onepage&q=Kirwan%2C M. J. 2003. Paper and paperboard packaging.&f=false](https://books.google.pt/books?hl=ca&lr&id=-OA4szVQvsAC&oi=fnd&pg=PA241&dq=Kirwan,+M.+J.+2003.+Paper+and+paperboard+packaging.&ots=c8ycTAcQJz&sig=H7Cqu0zpjlnx3dceCcvLBHTgGKE&redir_esc=y#v=onepage&q=Kirwan%2C%20M.%20J.%202003.%20Paper%20and%20paperboard%20packaging.&f=false)
- Kumar, P. (2018). Role of Plastics on Human Health. *Indian Journal of Pediatrics*, 85(5), 384–389. <https://doi.org/10.1007/s12098-017-2595-7>
- Lavoine, N., Desloges, I., Khelifi, B., & Bras, J. (2014). Impact of different coating processes of microfibrillated cellulose on the mechanical and barrier properties of paper. *Journal*

- of Materials Science*, 49(7), 2879–2893. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7995-0>
- Los plásticos: materiales de nuestro tiempo*. (1a edició). (1991).
- MAP Packaging - Super Sealer Australia*. (n.d.). Retrieved March 28, 2022, from <https://supersealer.com.au/index/map-packaging/>
- Mariano. (2012). *Polietileno (PE) | Tecnología de los Plásticos*. <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2012/07/polietileno-pe.html>
- Mariano, M., Kissi, N. El, & Dufresne, A. (2014). Cellulose Nanocrystals and Related Nanocomposites: Review of some Properties and Challenges. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys*, 52, 791–806. <https://doi.org/10.1002/polb.23490>
- MOCON, A. (n.d.). *Test the gas composition in your MAP products | Call us now!* <https://modifiedatmospherepackaging.com/QC-QA-of-Modified-Atmosphere-Packaging-for-extended-food-shelf-life/Gas-Composition>
- Morlock, G. P., Crawford, J. T., Butler, W. R., Brim, S. E., Sikes, D., Mazurek, G. H., Woodley, C. L., & Cooksey, R. C. (2000). Phenotypic characterization of pncA mutants of *Mycobacterium tuberculosis*. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 44(9), 2291–2295. <https://doi.org/10.1128/AAC.44.9.2291-2295.2000>
- “No soy plástico, soy almidón”, cómo funciona la primera industria de bioplásticos de Paraguay. (n.d.). Retrieved April 25, 2022, from <https://mediosyestrategias.com/no-soy-plastico-soy-almidon-como-funciona-la-primer-industria-de-bioplásticos-de-paraguay/>
- Papel De Envoltório De Alimentos À Prova De Óleo - Buy Wrapping Glassine Paper, Food Glassine Paper, Glassine Paper Product on Alibaba.com*. (n.d.). Retrieved April 25, 2022, from <https://portuguese.alibaba.com/product-detail/Greaseproof-Food-Wrapping-Glassine-Paper-60596898129.html>
- Papel resistente a la grasa para empaquetado de alimentos - China Papel resistente a la grasa, blanqueadas*. (n.d.). Retrieved April 25, 2022, from https://es.made-in-china.com/co_zzsanchem/product_Greaseproof-Paper-for-Food-Packing_ersnegnry.html
- Perez, M. S. (n.d.). *Breve Historia del Packaging: de la prehistoria a nuestros días - Especialistas en Packaging & Brand en Córdoba*. Retrieved April 25, 2022, from <https://almargen.com/breve-historia-del-packaging-de-la-prehistoria-a-nuestros-dias/>
- Raheem, D. (2013). Application of plastics and paper as food packaging materials - An overview. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 25(3), 177–188. <https://doi.org/10.9755/ejfa.v25i3.11509>

- Siragusa, G. R., Cutter, C. N., & Willett, J. L. (1999). Incorporation of bacteriocin in plastic retains activity and inhibits surface growth of bacteria on meat. *Food Microbiology*, 16(3), 229–235. <https://doi.org/10.1006/fmic.1998.0239>
- Tablero De Papel Blanco De Sulfato Blanqueado Sólido,C1s Sbs,Fbb - Buy Medium Papercorrugated B Corrugation Recycled Kraft Paper Custom Made By Indian Manufacturer At Wholesale Price Corrugated Board,Folding Box Board High Quality Corrugated Board Kraft Paper Medium Paper Corrugated Boxes At Cheap Price For Online Sale,Folding Box Board Gift Box For Hat Corrugated Board Test Liner Fluting Medium Paper By Indian Manufacturer Product on Alibaba.com.* (n.d.). Retrieved April 25, 2022, from <https://spanish.alibaba.com/p-detail/White-10000005137276.html>
- Tauler aglomerat Ignífug de partícules 2800x2070x19mm.* (n.d.). Retrieved April 25, 2022, from <https://www.esteba.com/ca/taulers-aglomerats-ignifugs/80234910-tauler-aglomerat-ignifug-9007260009072.html>
- Textura de papel Kraft: fotografia de stock © xamtiw #129671756 | Depositphotos.* (n.d.). Retrieved April 25, 2022, from <https://sp.depositphotos.com/129671756/stock-photo-kraft-paper-texture.html>
- Tokiwa, Y., Calabia, B. P., Ugwu, C. U., & Aiba, S. (2009). Biodegradability of plastics. *International Journal of Molecular Sciences*, 10(9), 3722–3742. <https://doi.org/10.3390/IJMS10093722>
- White Paper Board at Rs 40/kg | Paperboard | ID: 12829513112.* (n.d.). Retrieved April 25, 2022, from <https://www.indiamart.com/proddetail/white-paper-board-12829513112.html>
- White Parchment Paper, For Baking, Rs 250 /piece Maa Kalyani Paper House | ID: 22722799197.* (n.d.). Retrieved April 25, 2022, from <https://www.indiamart.com/proddetail/parchment-paper-22722799197.html>
- White Top Testliner Paper - Fluting Paper Manufacturers | PG Paper.* (n.d.). Retrieved April 25, 2022, from <https://pgpaper.com/fluting-testliner-paper/>
- Wong, S. S., Kasapis, S., & Tan, Y. M. (2009). Bacterial and plant cellulose modification using ultrasound irradiation. *Carbohydrate Polymers*, 77(2), 280–287. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.12.038>

12 ANNEXOS

12.1 Angles de contacte de les composicions de la Fase 1

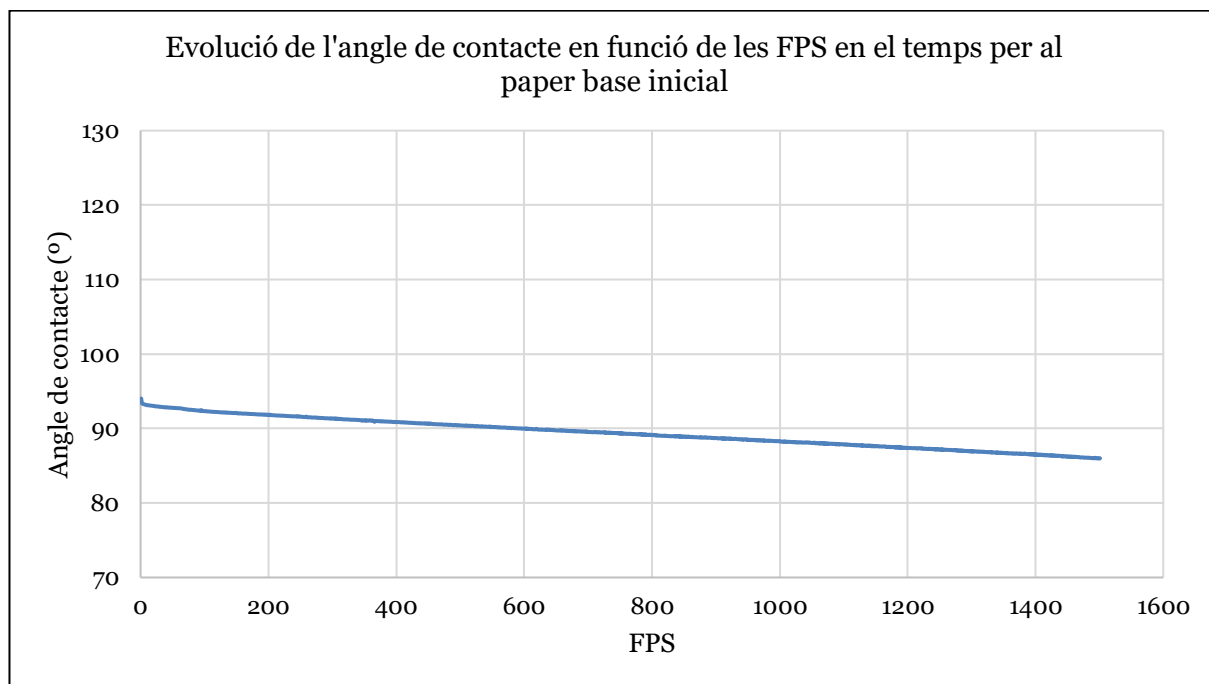


Figura 12-1. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per al paper base inicial. Font: pròpia.

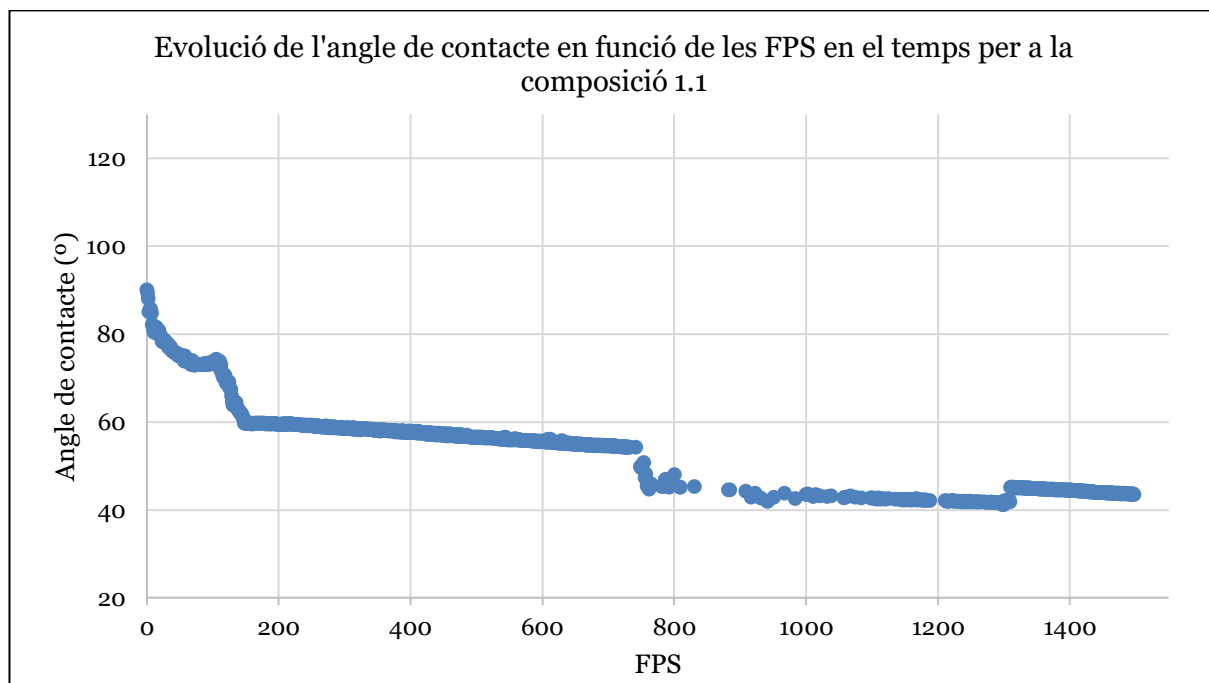


Figura 12-2. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 1.1. Font: pròpia.

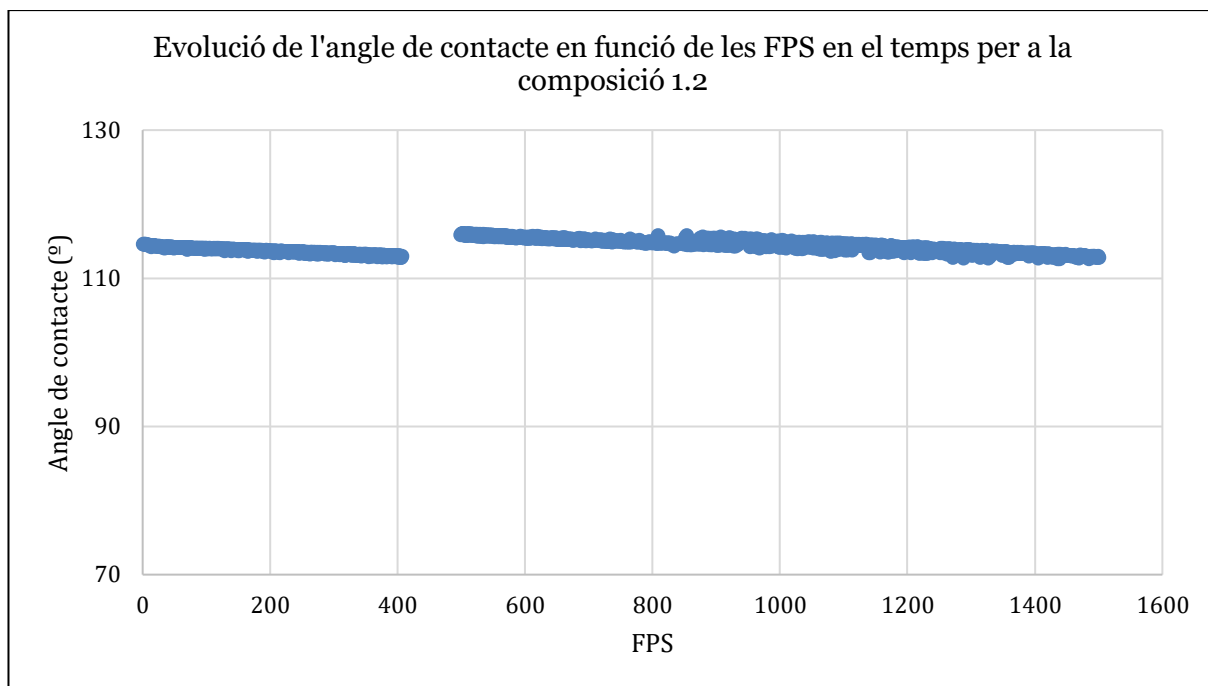


Figura 12-3. Evenció de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 1.2. Font: pròpia.

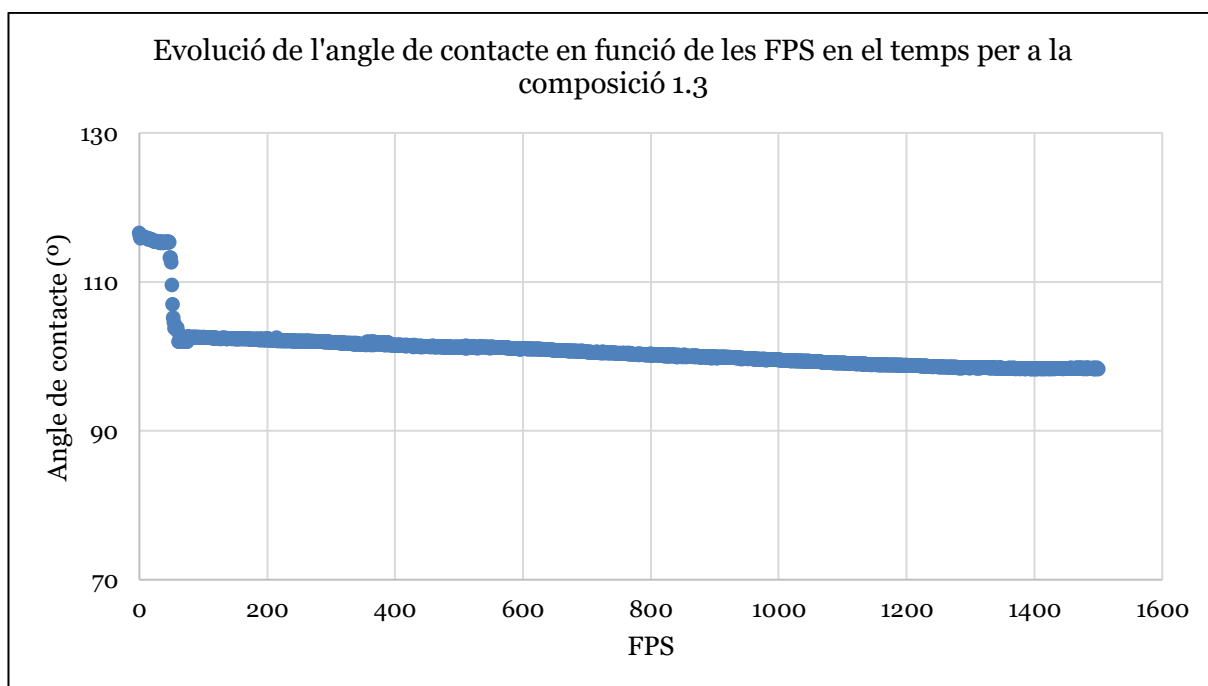


Figura 12-4. Evenció de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 1.3. Font: pròpia.

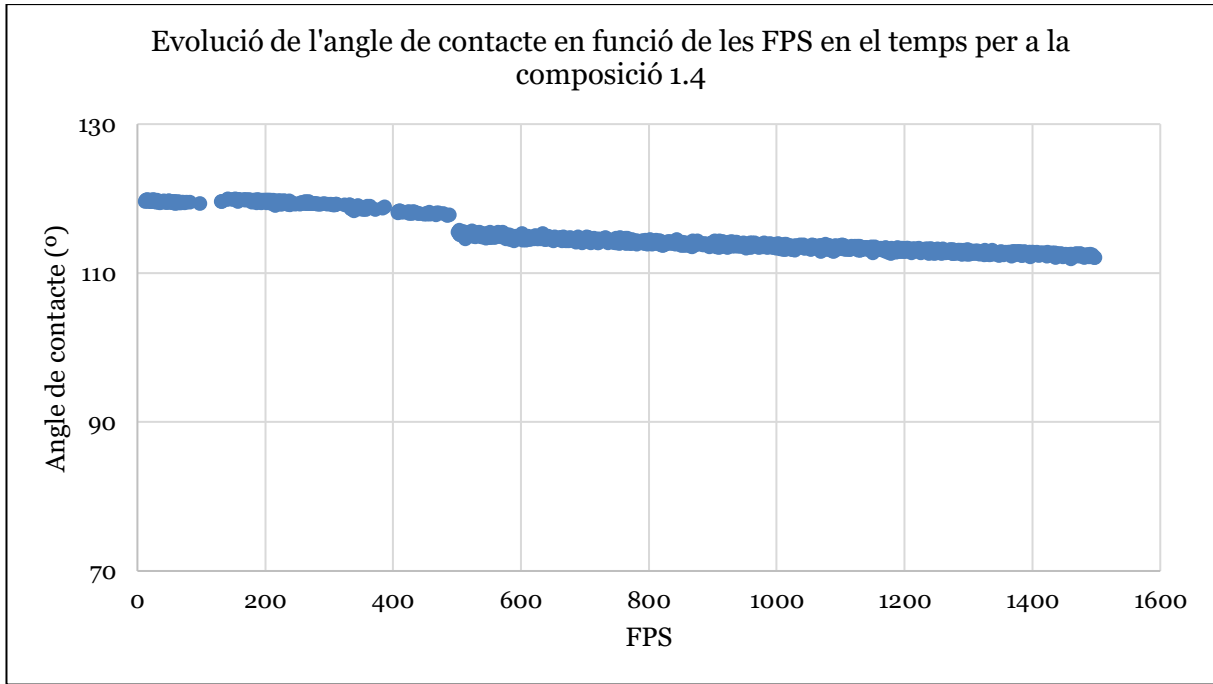


Figura 12-5. Evenció de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 1.4. Font: pròpia.

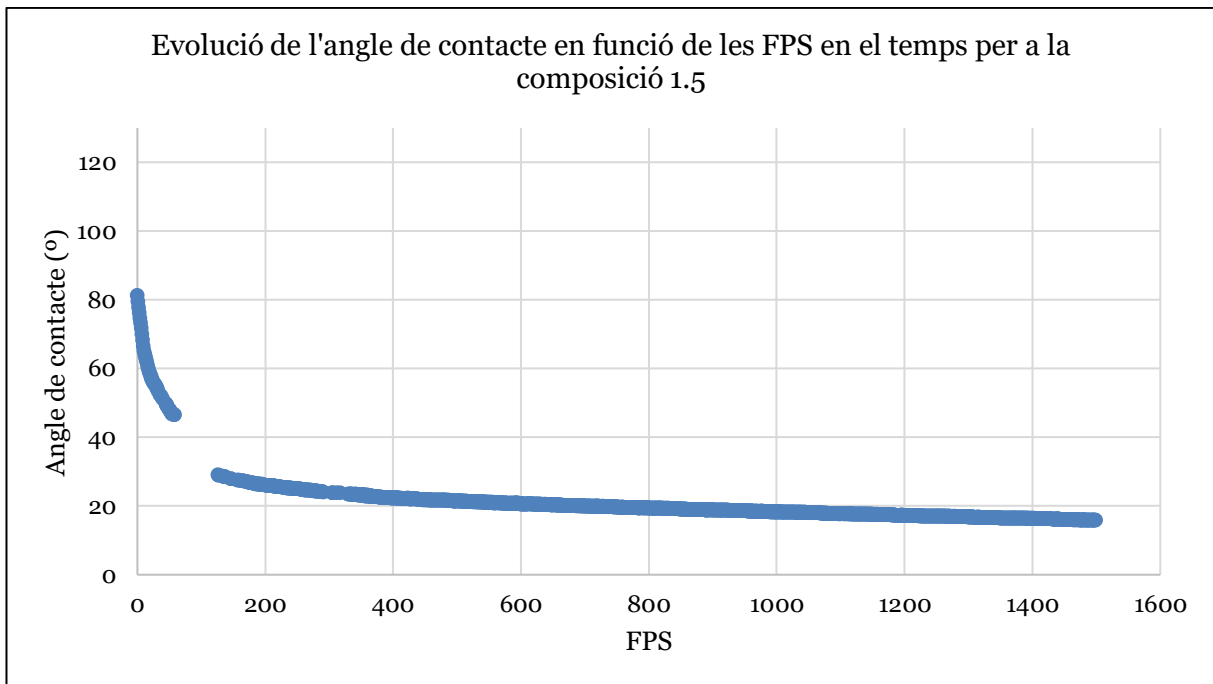


Figura 12-6. Evenció de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 1.5. Font: pròpia.

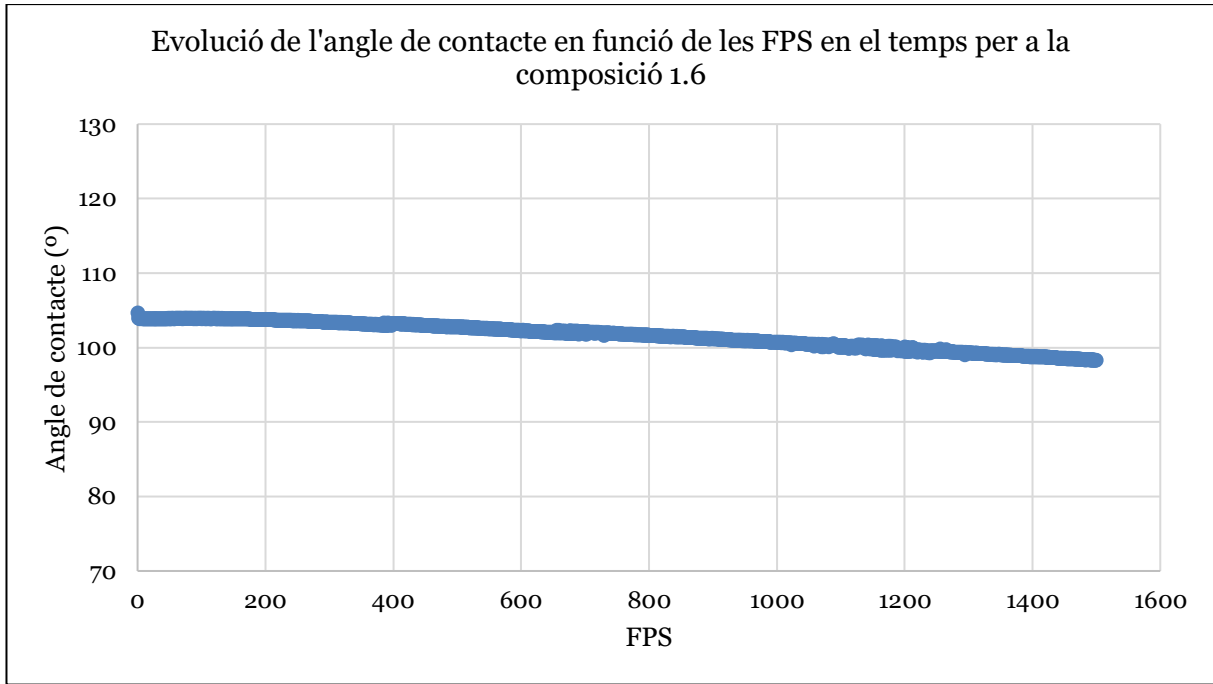


Figura 12-7. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 1.6. Font: pròpia.

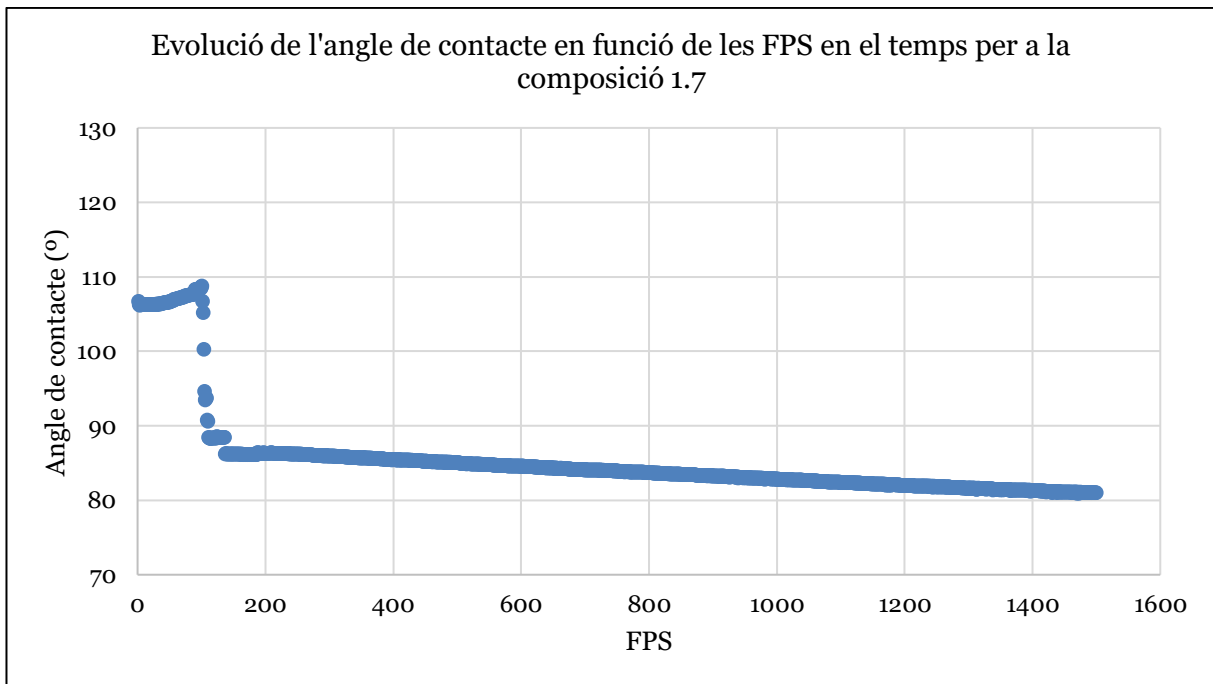


Figura 12-8. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 1.7. Font: pròpia.

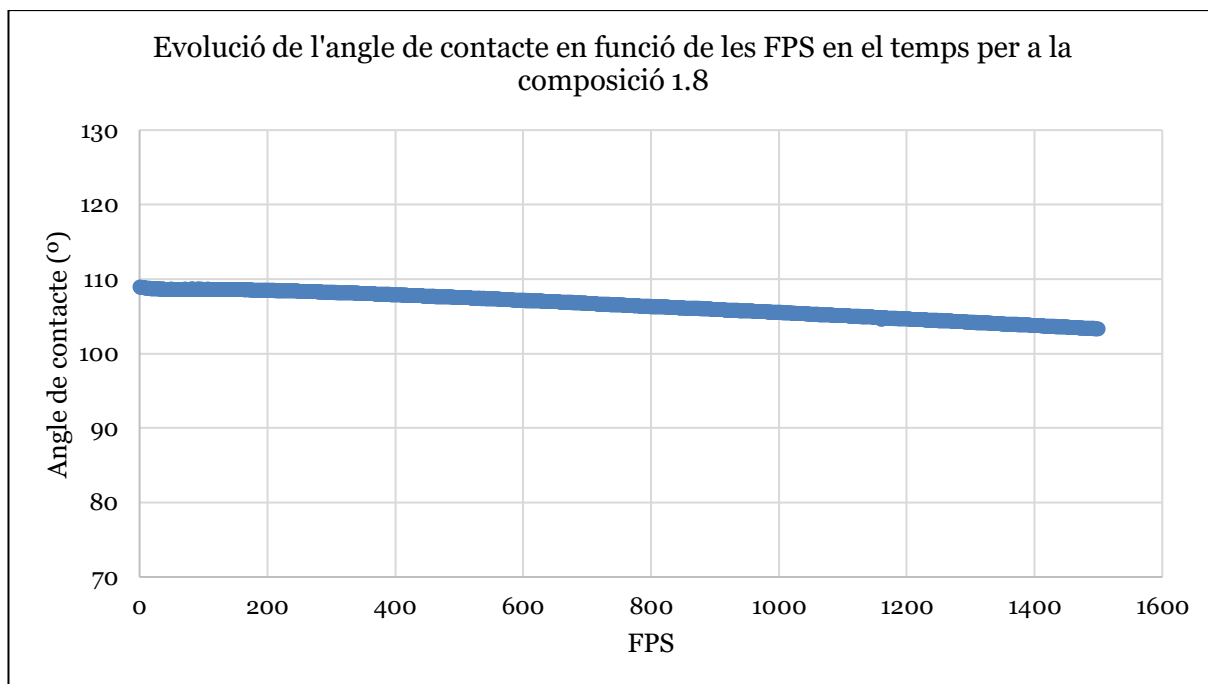


Figura 12-9. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 1.8. Font: pròpia.

12.2 Imatges angle de contacte de les composicions de la Fase 1

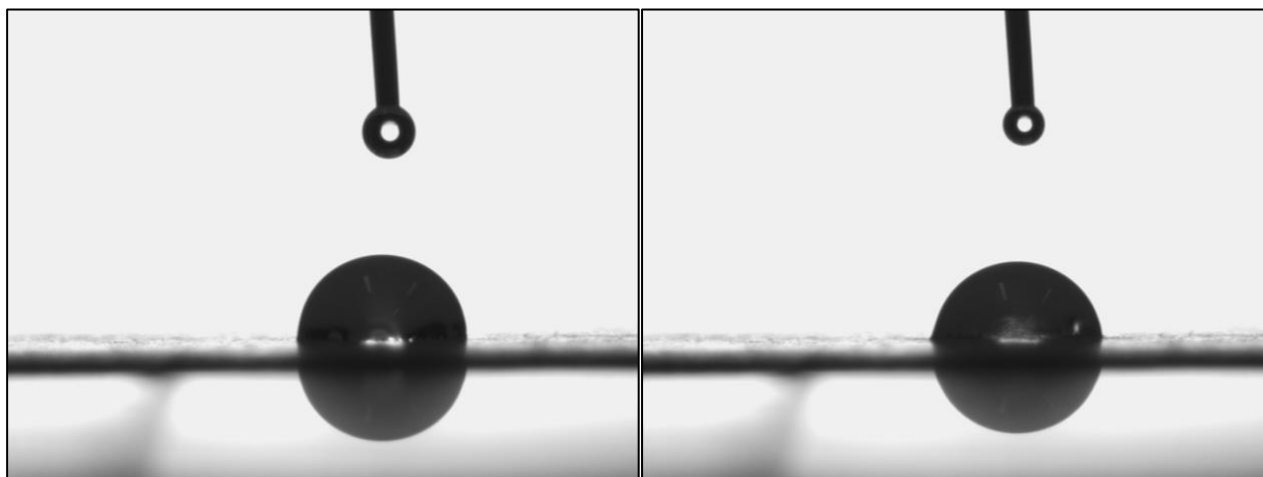


Figura 12-10. Imatge angle de contacte suport base inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.



Figura 12-11. Imatge angle de contacte composició 1.1 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.

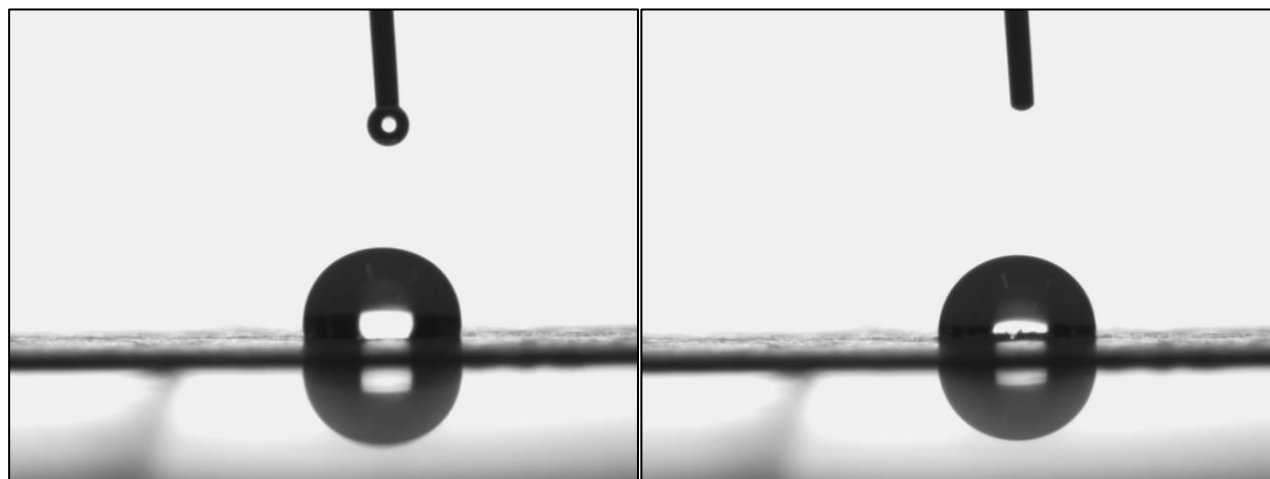


Figura 12-12. Imatge angle de contacte composició 1.2 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.

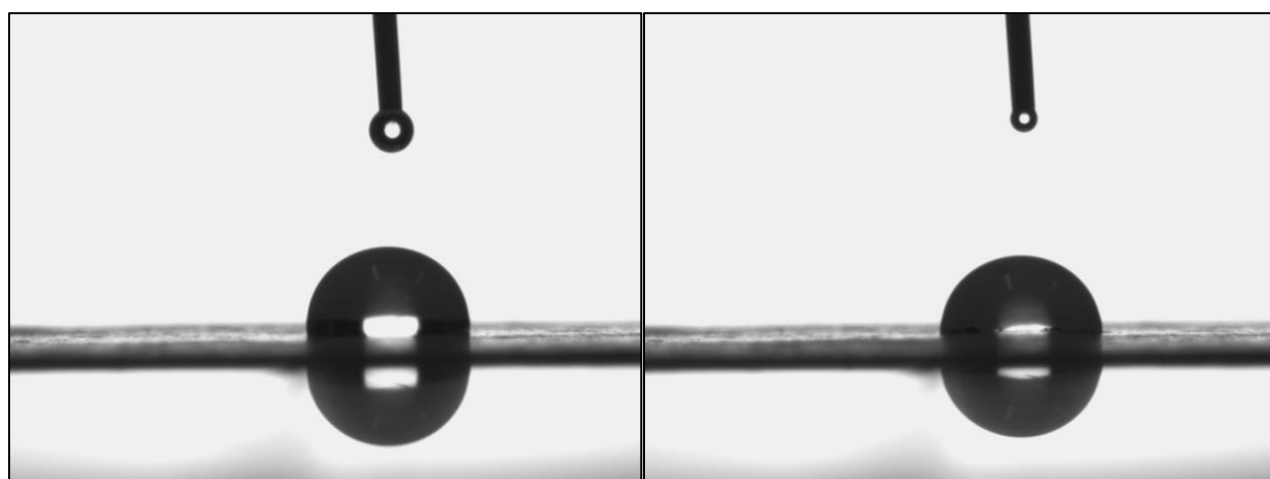


Figura 12-13. Imatge angle de contacte composició 1.3 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.

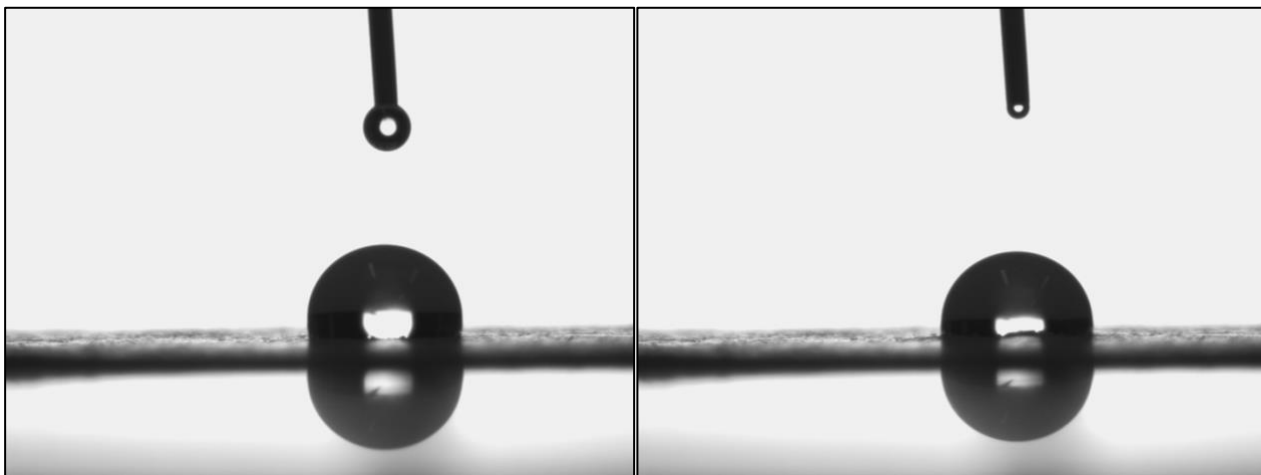


Figura 12-14. Imatge angle de contacte composició 1.4 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.

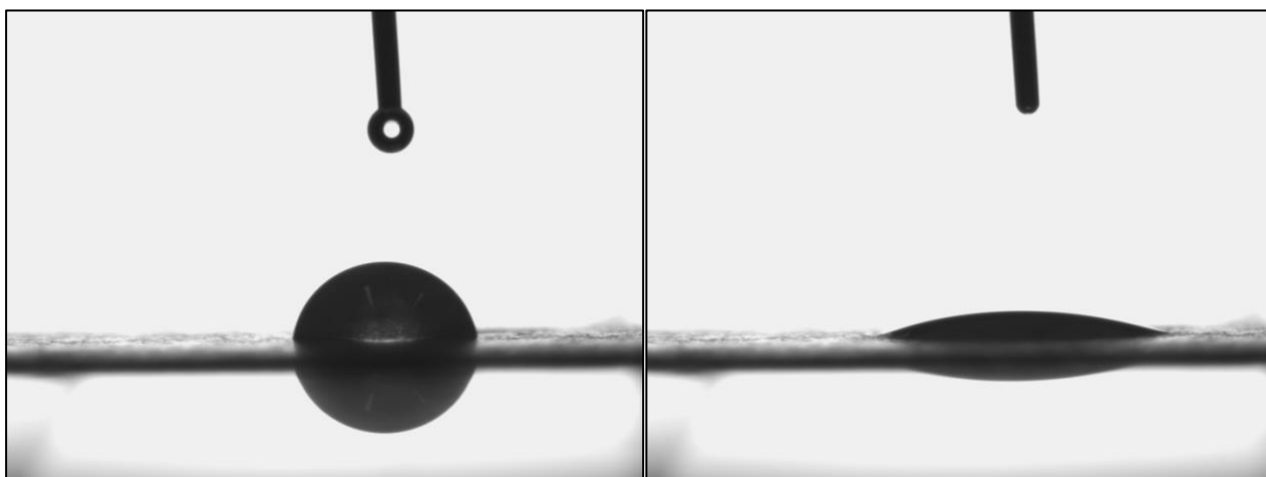


Figura 12-15. Imatge angle de contacte composició 1.5 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.

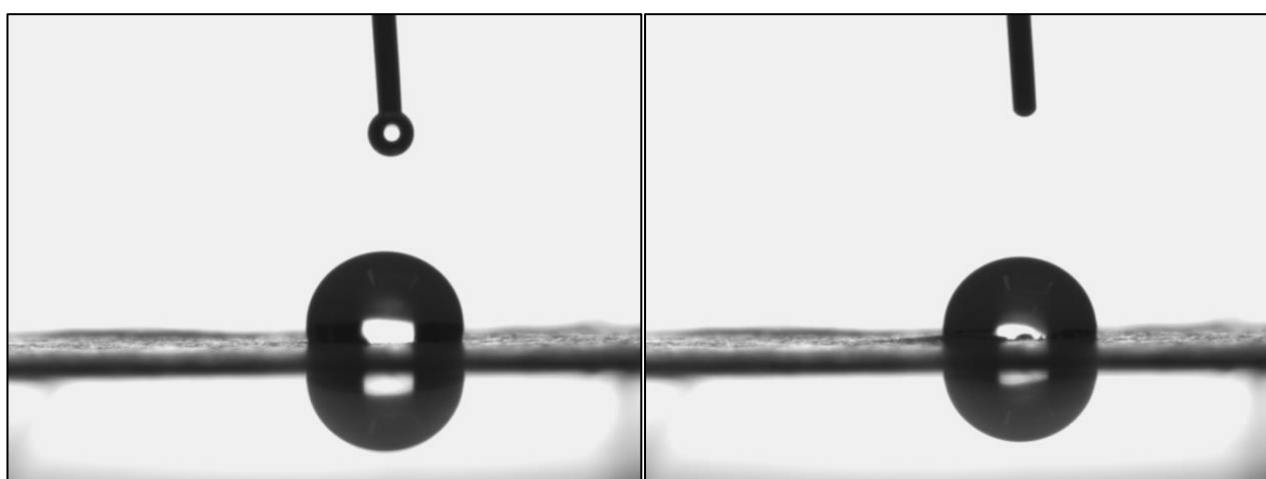


Figura 12-16. Imatge angle de contacte composició 1.6 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.

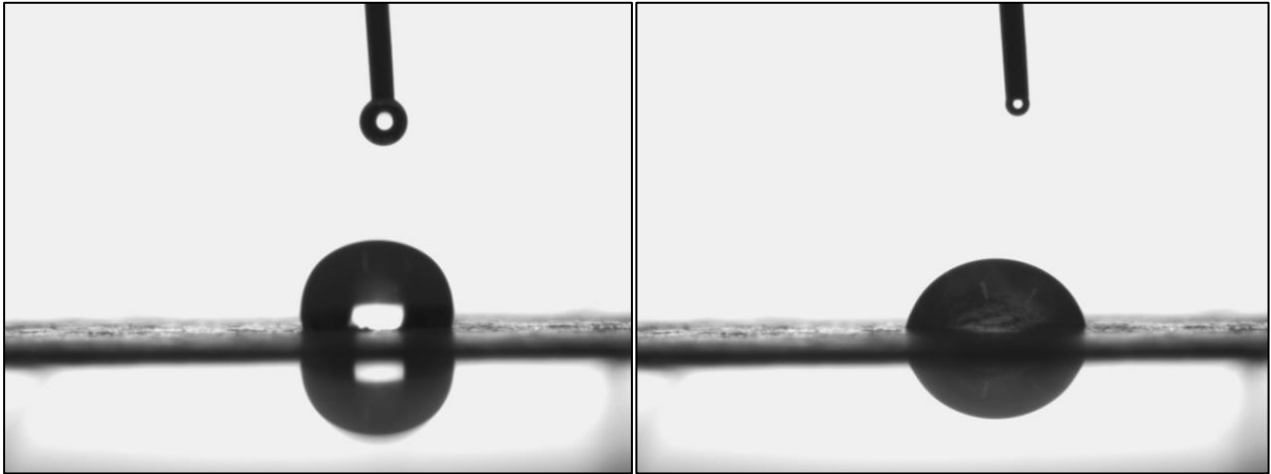


Figura 12-17. Imatge angle de contacte composició 1.7 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.

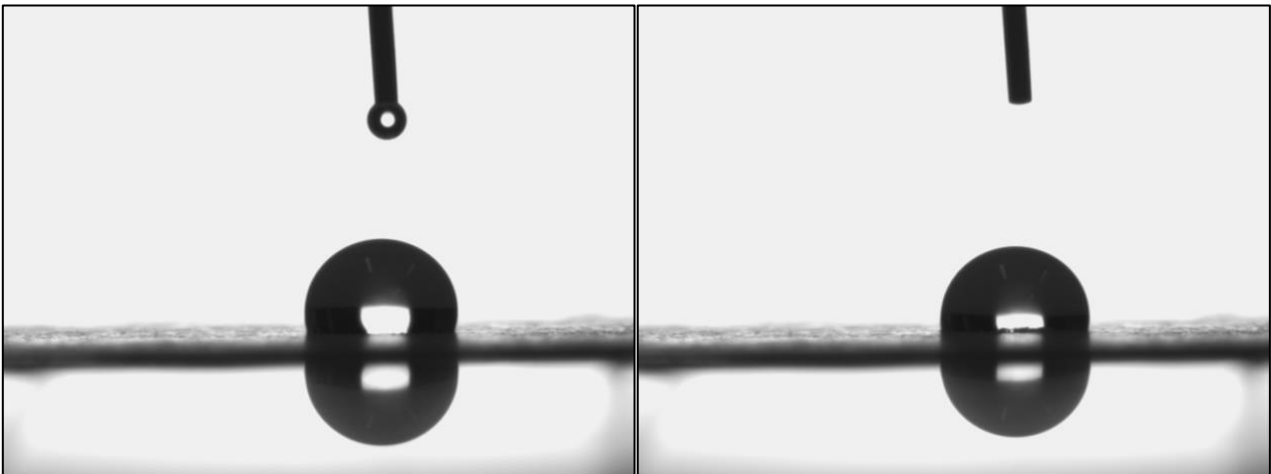


Figura 12-18. Imatge angle de contacte composició 1.8 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.

12.3 Gràfiques individuals dels valors del pendent per al càlcul del WVTR de les composicions de la Fase 1

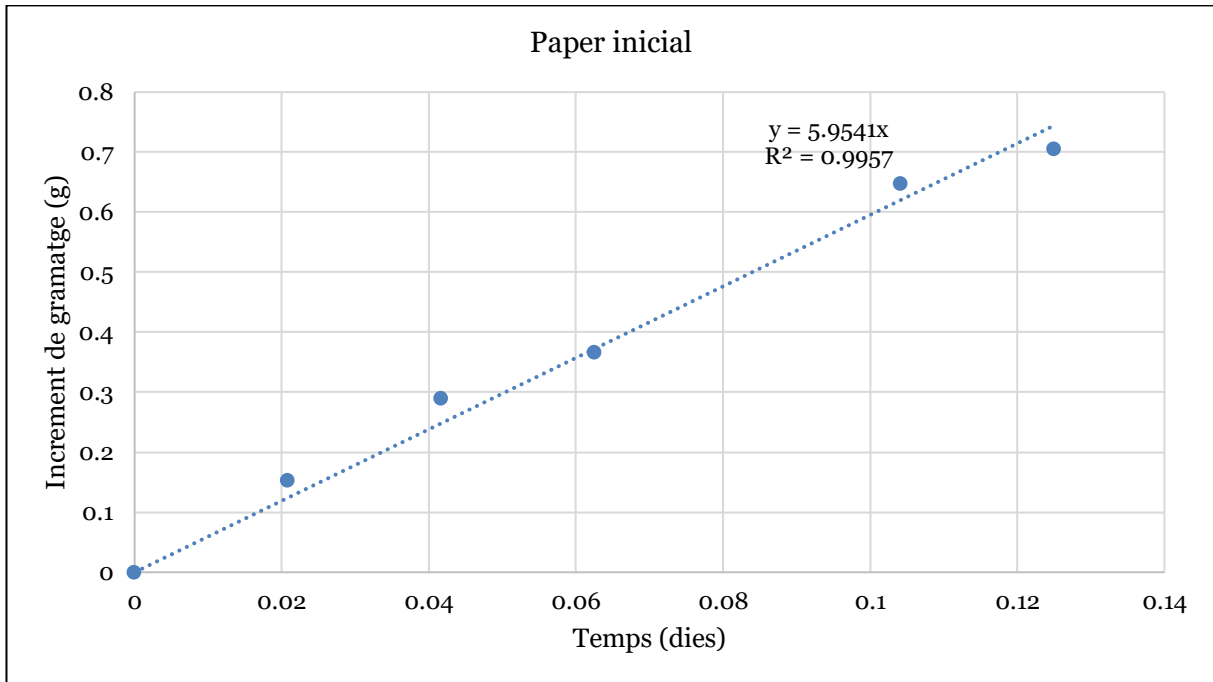


Figura 12-19. Gràfic pendent WVTR paper inicial. Font: pròpia.

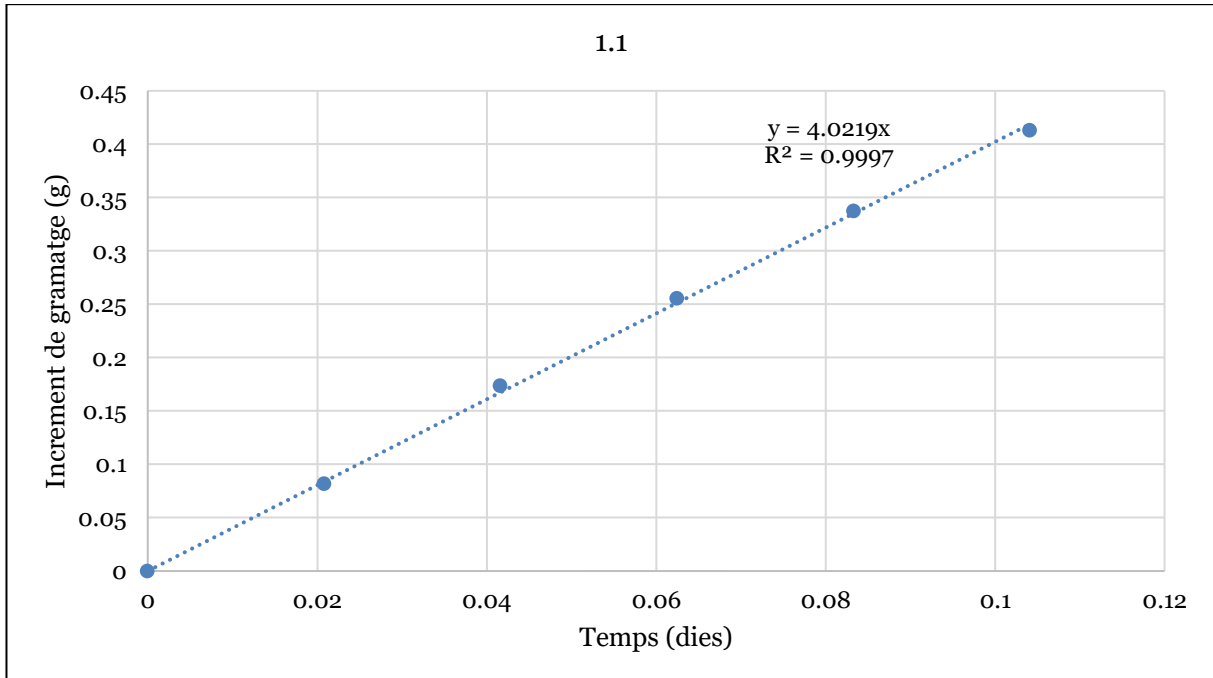


Figura 12-20. Gràfic pendent WVTR de la composició 1.1. Font: pròpia.

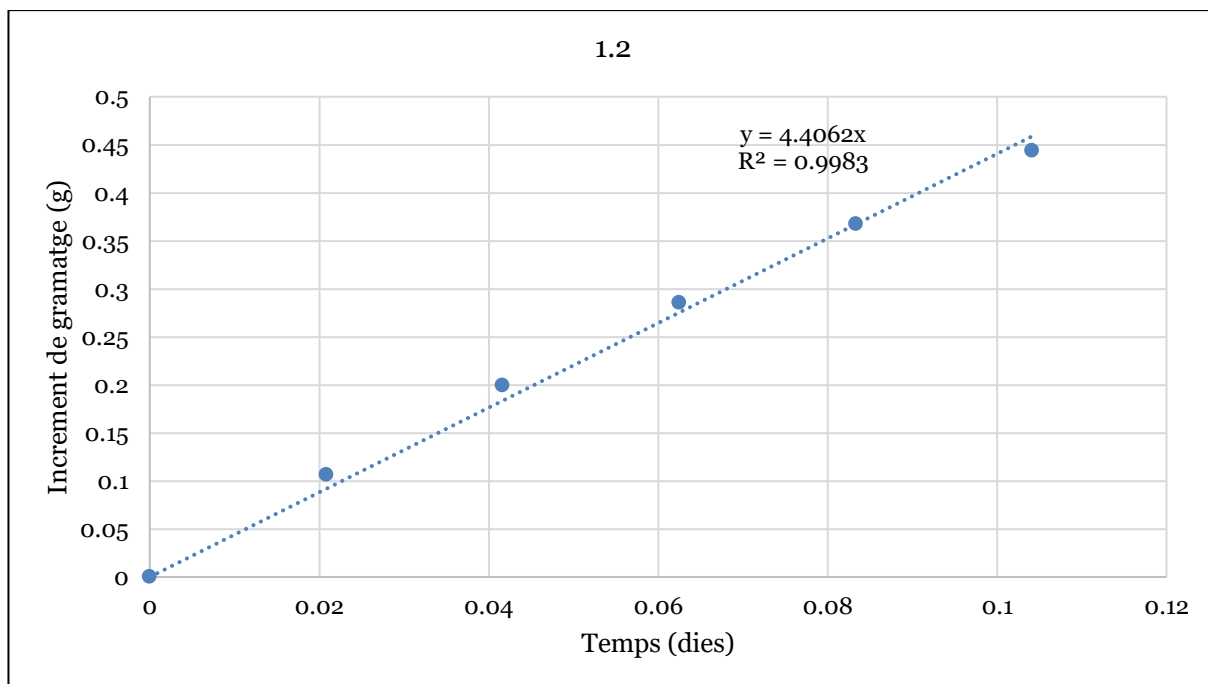


Figura 12-21. Gràfic pendent WVTR de la composició 1.2. Font: pròpia.

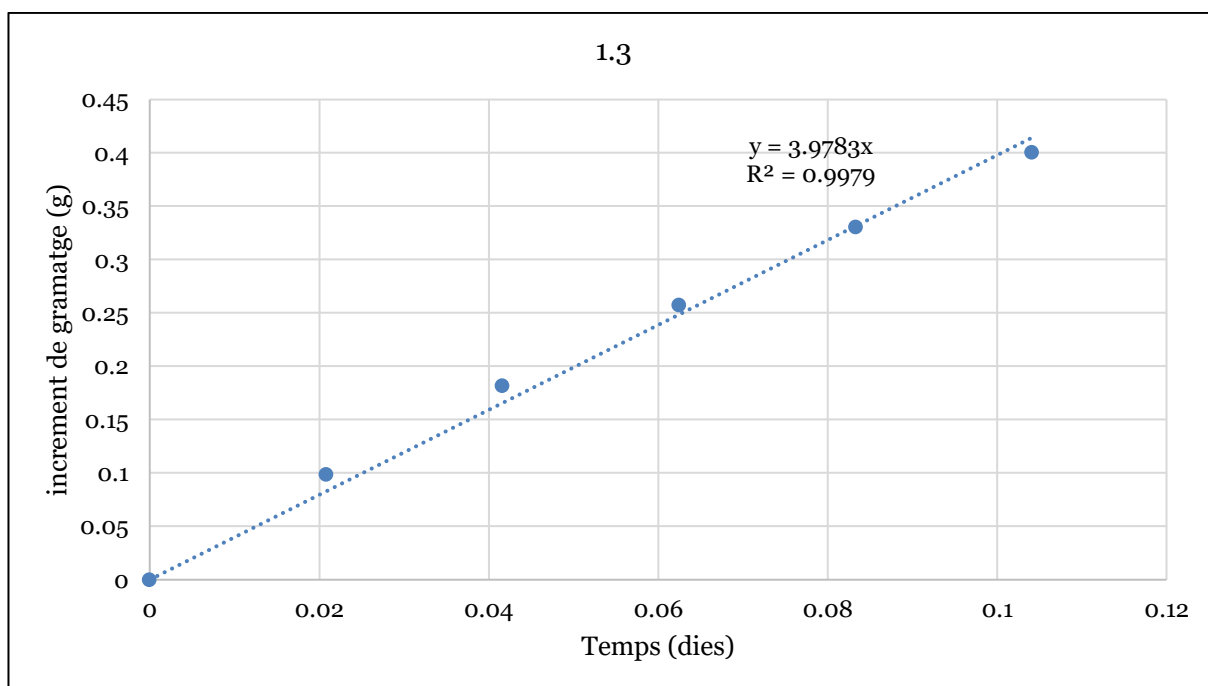


Figura 12-22. Gràfic pendent WVTR de la composició 1.3. Font: pròpia.

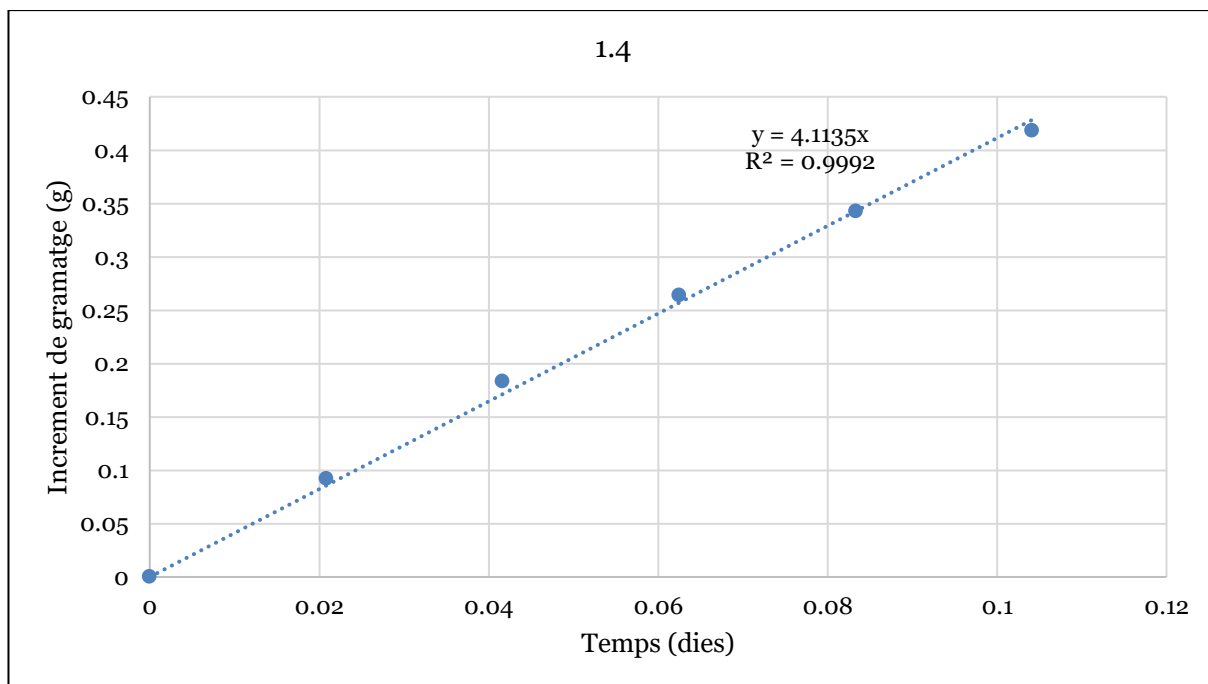


Figura 12-23. Gràfic pendent WVTR de la composició 1.4. Font: pròpia.

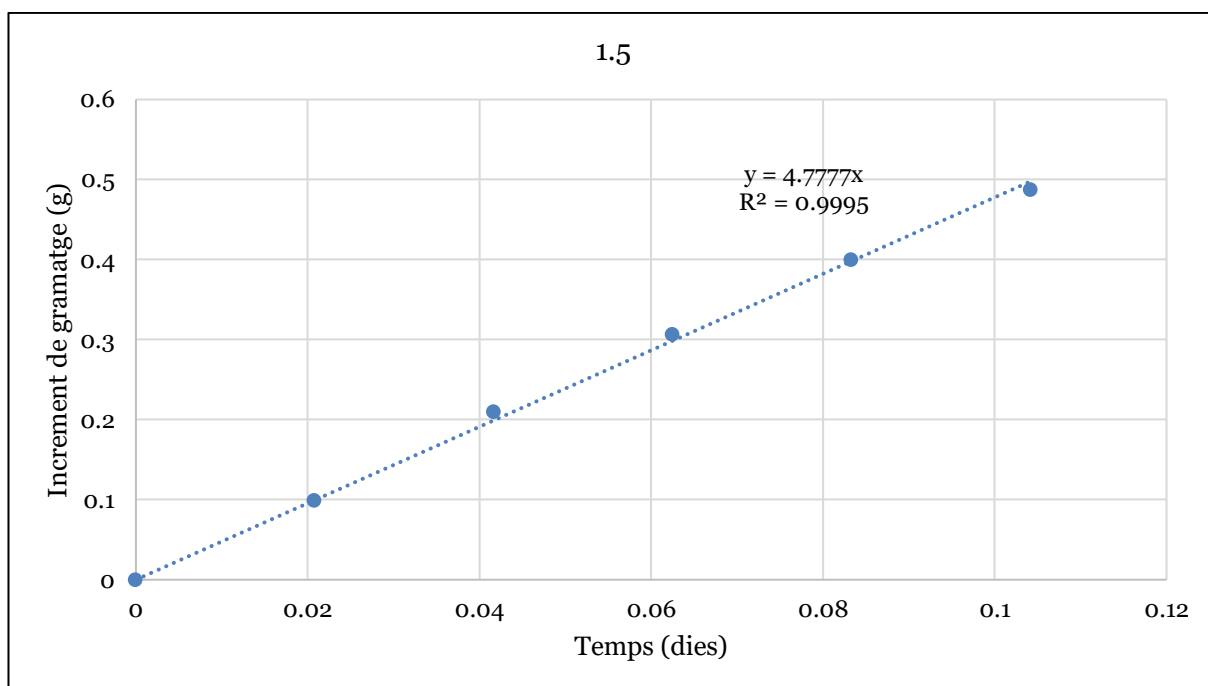


Figura 12-24. Gràfic pendent WVTR de la composició 1.5. Font: pròpia.

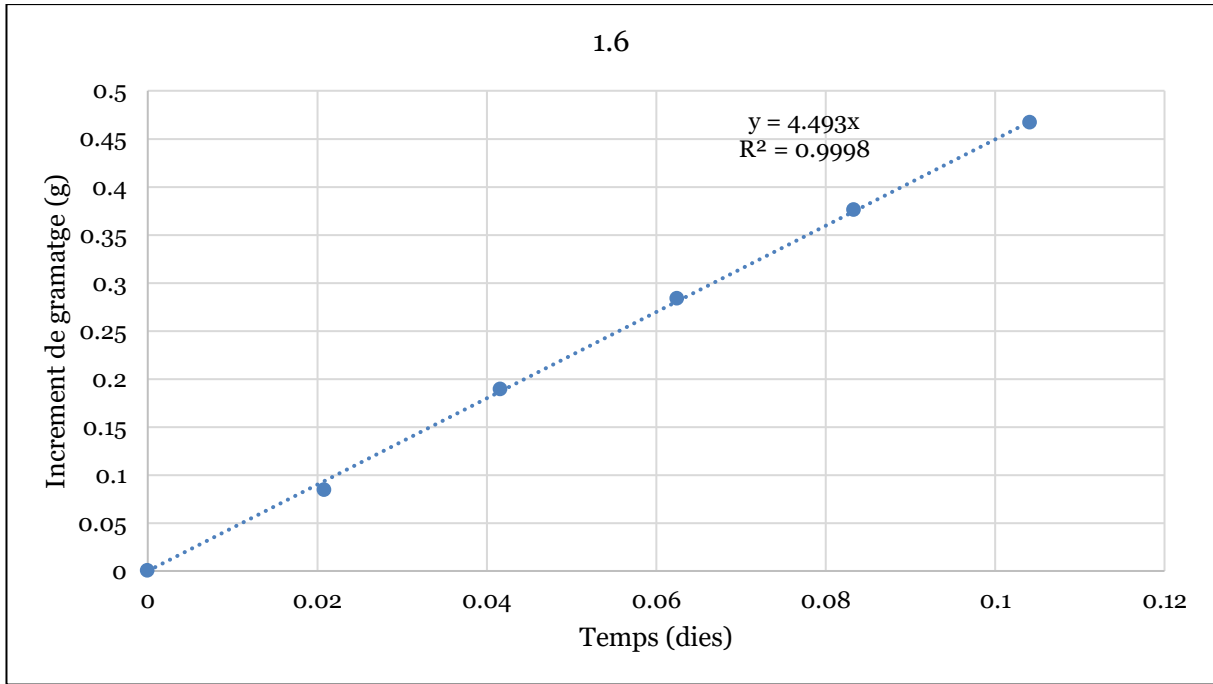


Figura 12-25. Gràfic pendent WVTR de la composició 1.6. Font: pròpia.

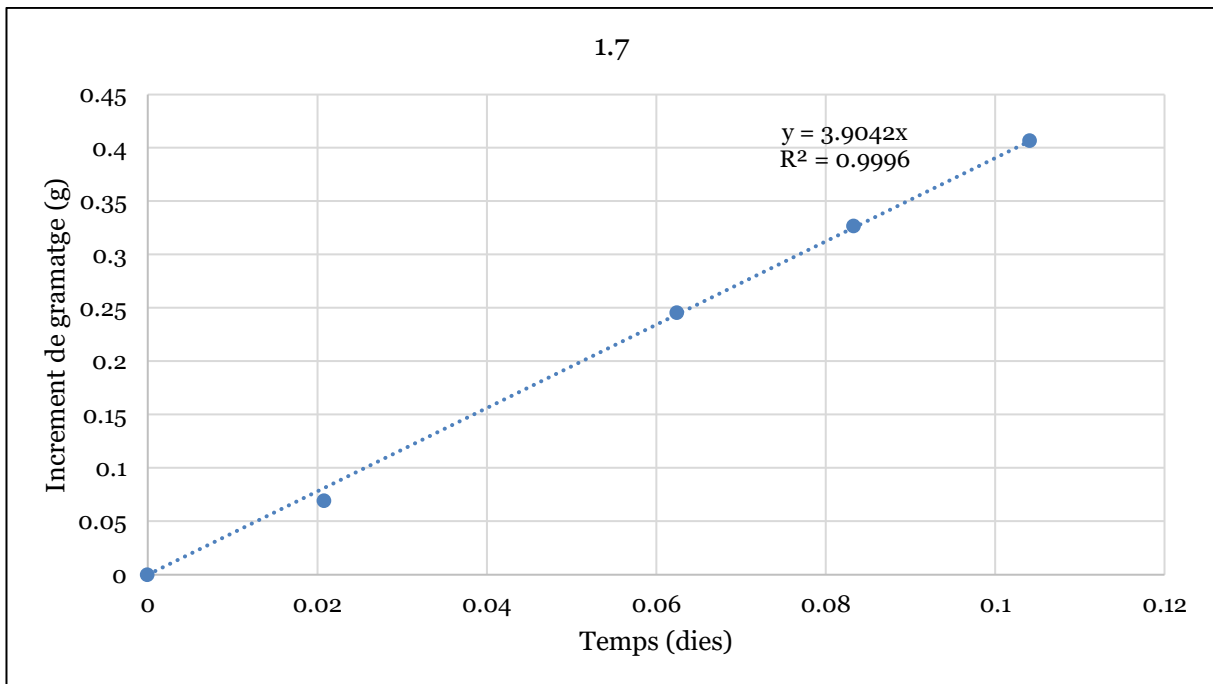


Figura 12-26. Gràfic pendent WVTR de la composició 1.7. Font: pròpia.

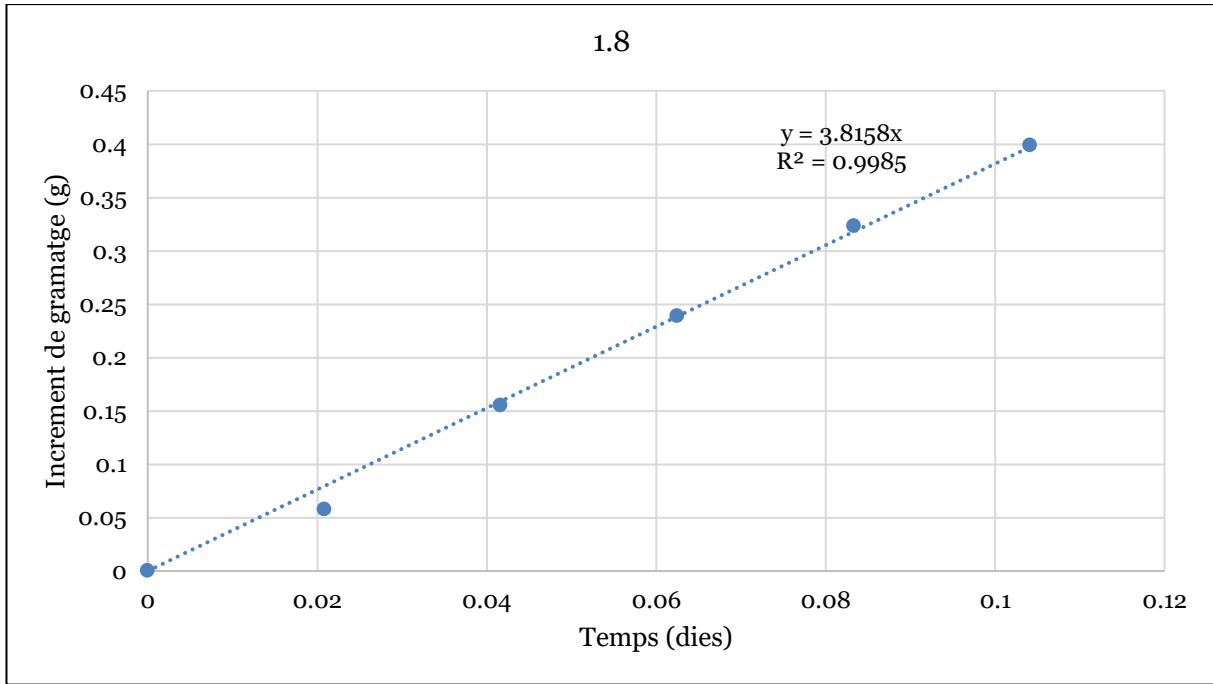


Figura 12-27. Gràfic dependent WVTR de la composició 1.8. Font: pròpia.

12.4 Angles de contacte per a les composicions de la Fase 4. Papers multi-objectiu

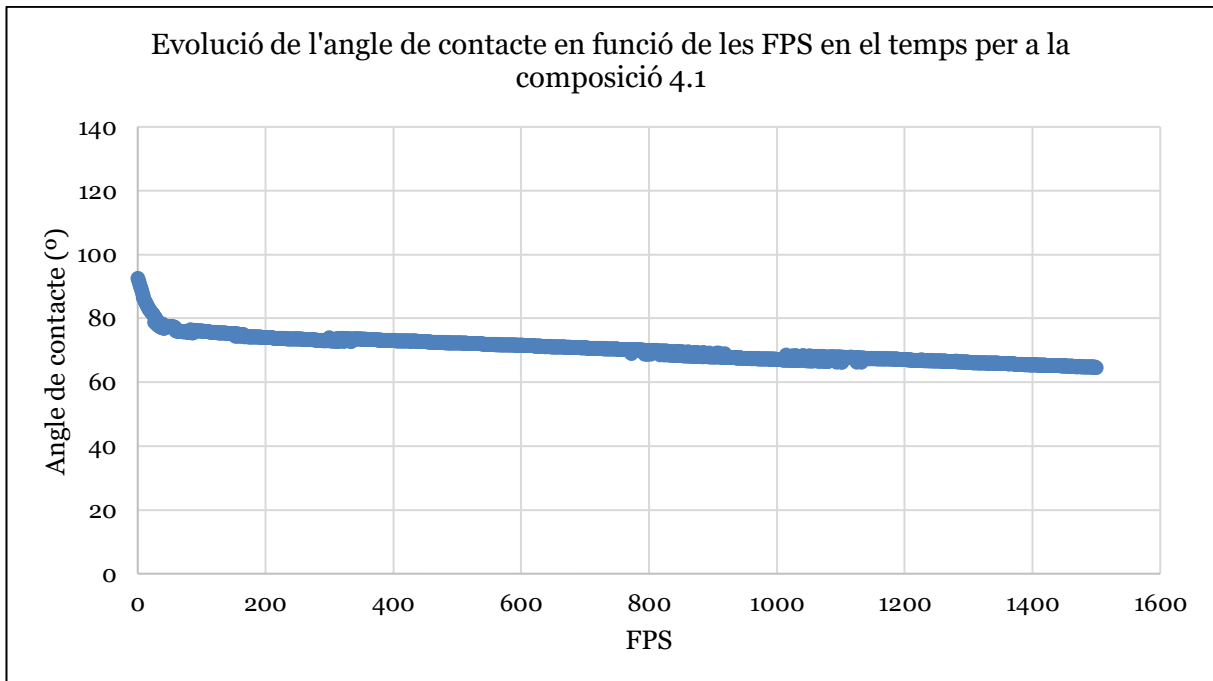


Figura 12-28. Evolució de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 4.1. Font: pròpia.

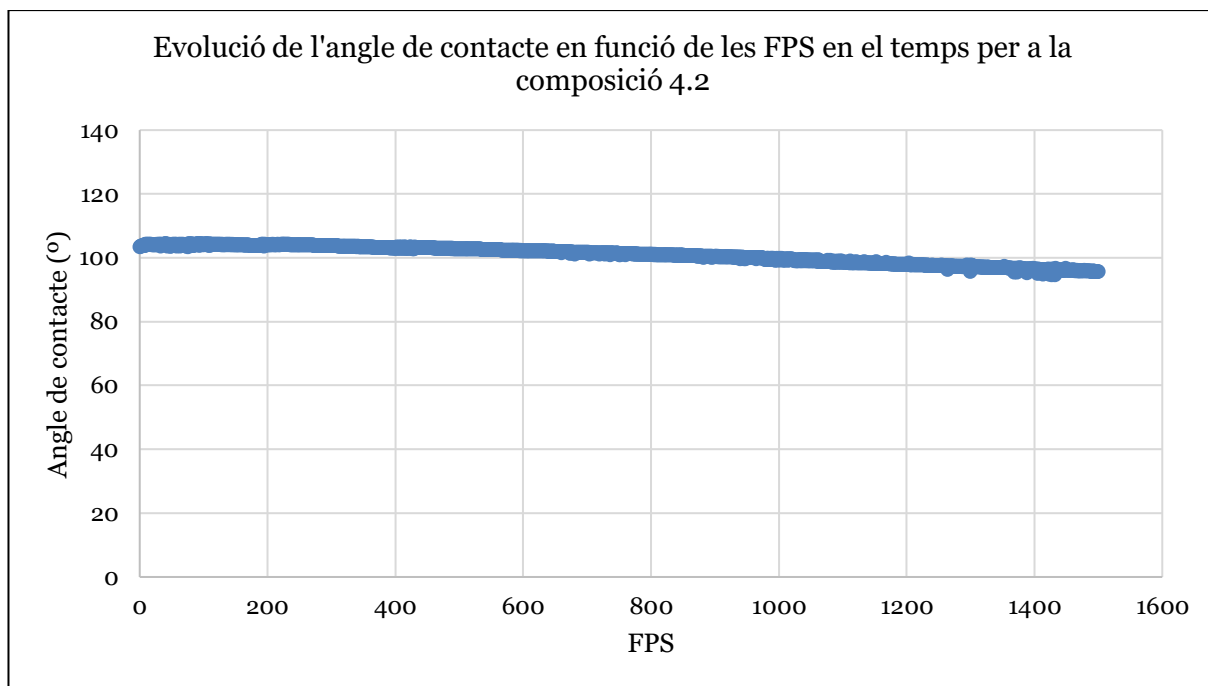


Figura 12-29. Evenció de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 4.2. Font: pròpia.

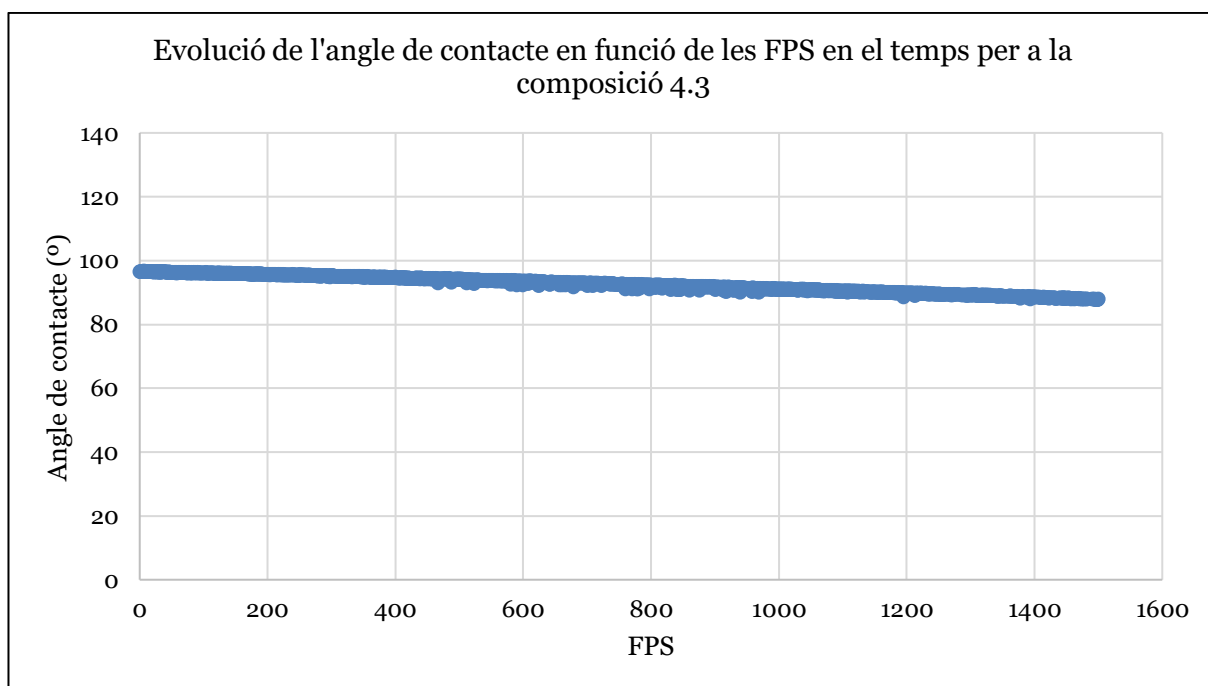


Figura 12-30. Evenció de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 4.3. Font: pròpia.

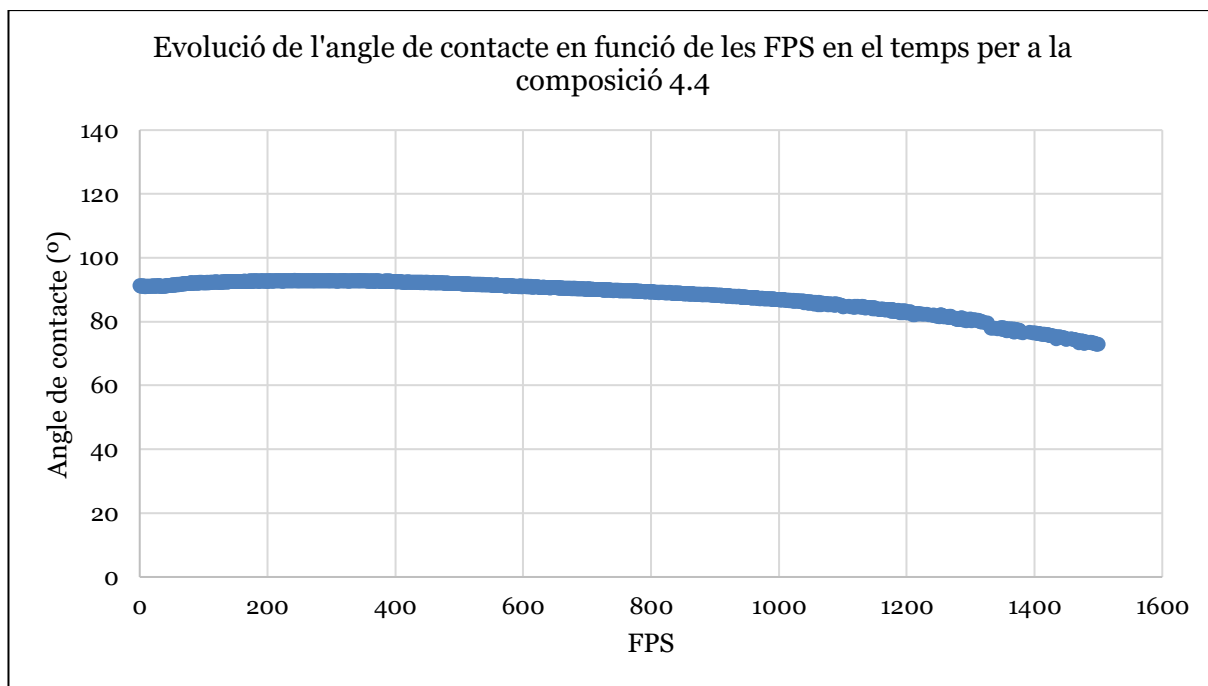


Figura 12-31. Evenció de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 4.4. Font: pròpia.

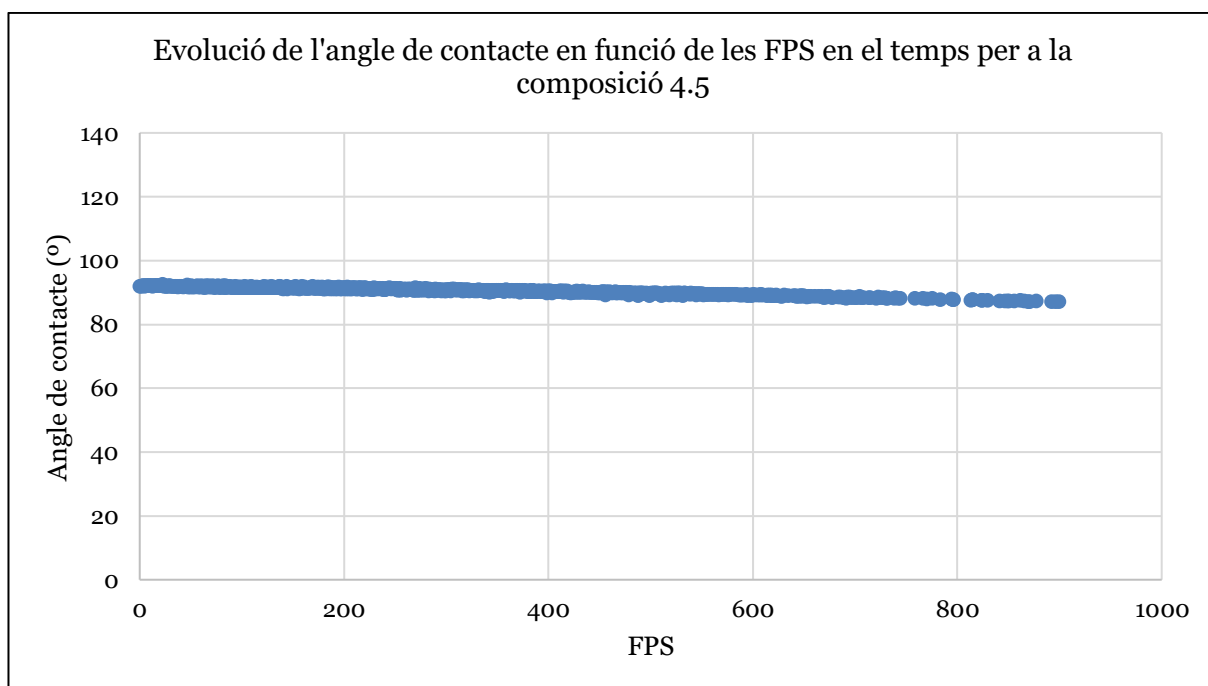


Figura 12-32. Evenció de l'angle de contacte en funció de les FPS en el temps per a la composició 4.5. Font: pròpia.

12.5 Imatges angle de contacte de les composicions de la Fase 4.

Papirs multi-objectiu

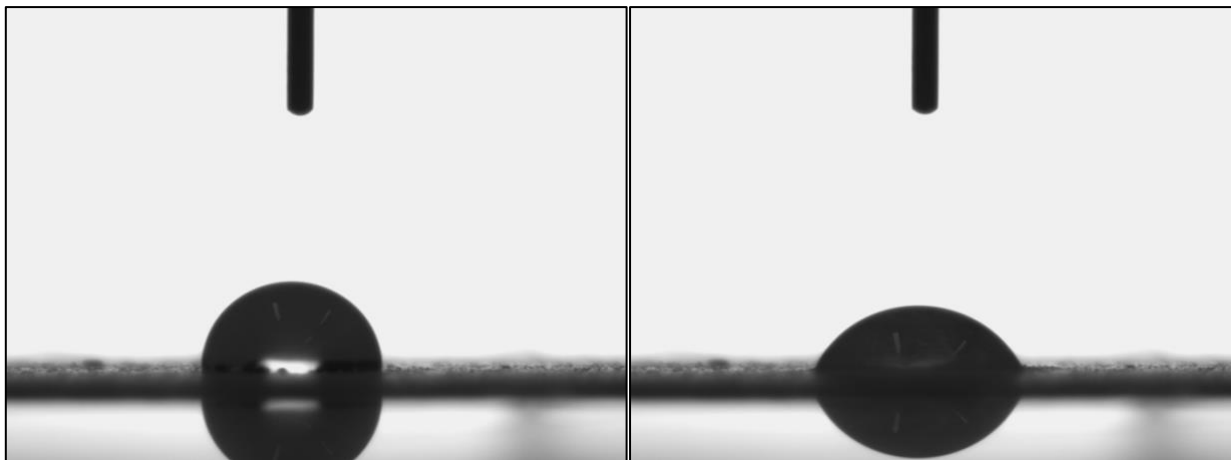


Figura 12-33. Imatge angle de contacte composició 4.1 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.

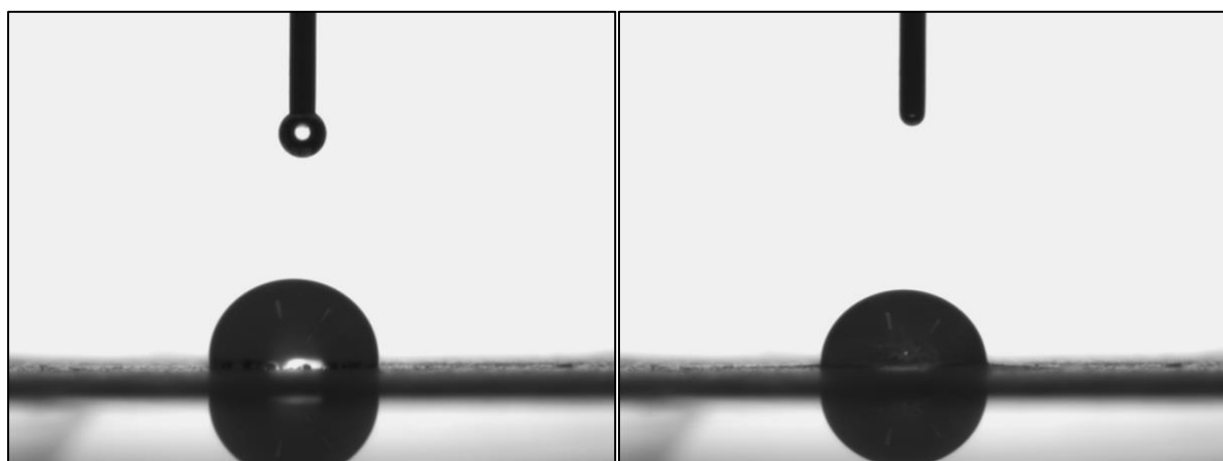


Figura 12-34. Imatge angle de contacte composició 4.2 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.

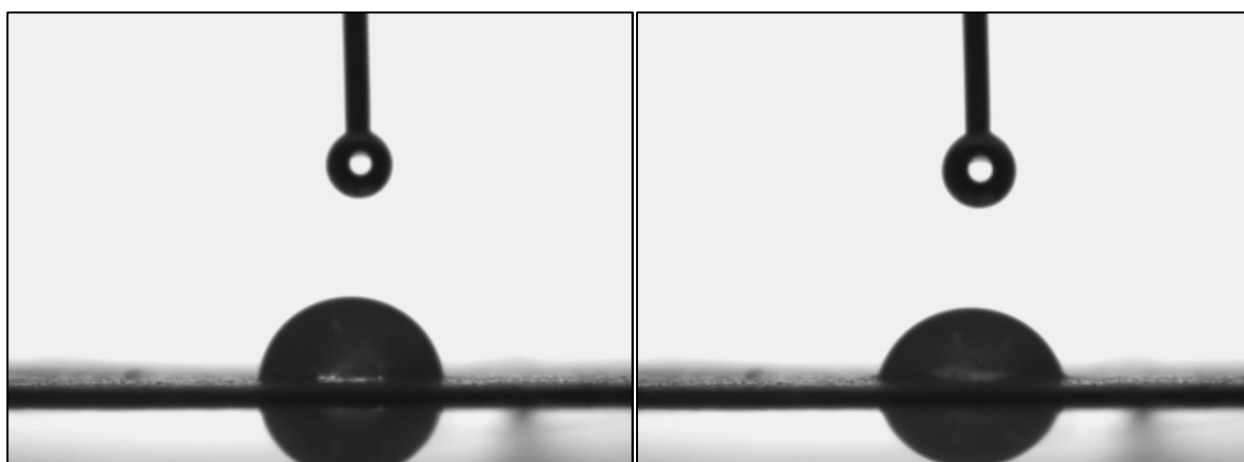


Figura 12-35. Imatge angle de contacte composició 4.3 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.

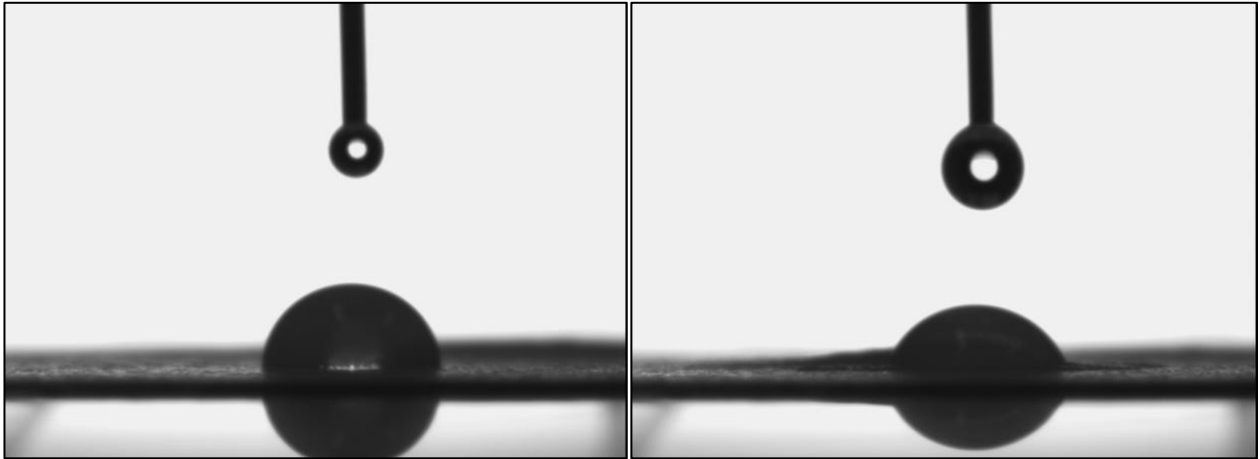


Figura 12-36. Imatge angle de contacte composició 4.4 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.

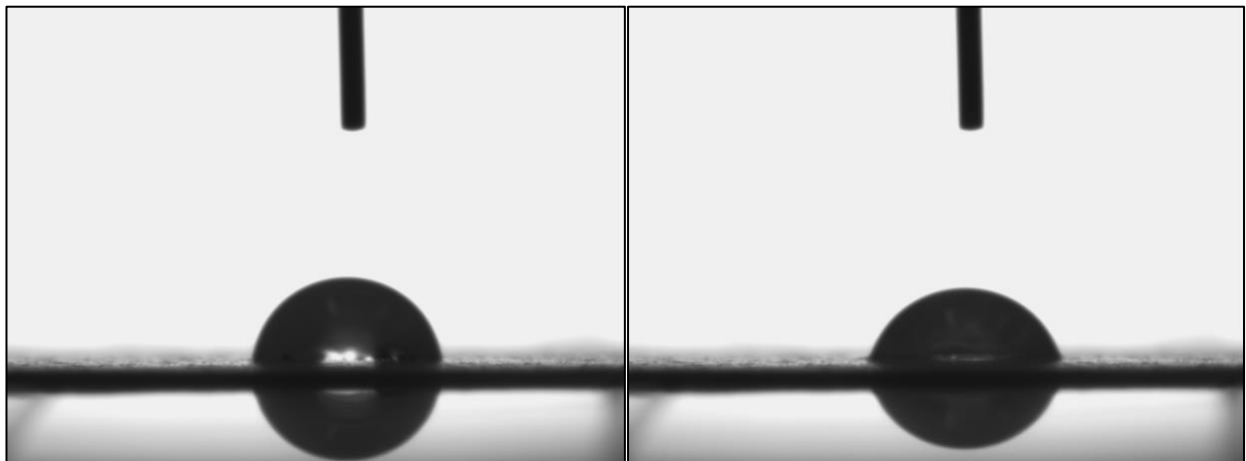


Figura 12-37. Imatge angle de contacte composició 4.5 inicial (esquerra) i final (dreta). Font: pròpia.

12.6 Gràfics viscositats agrupats per fases

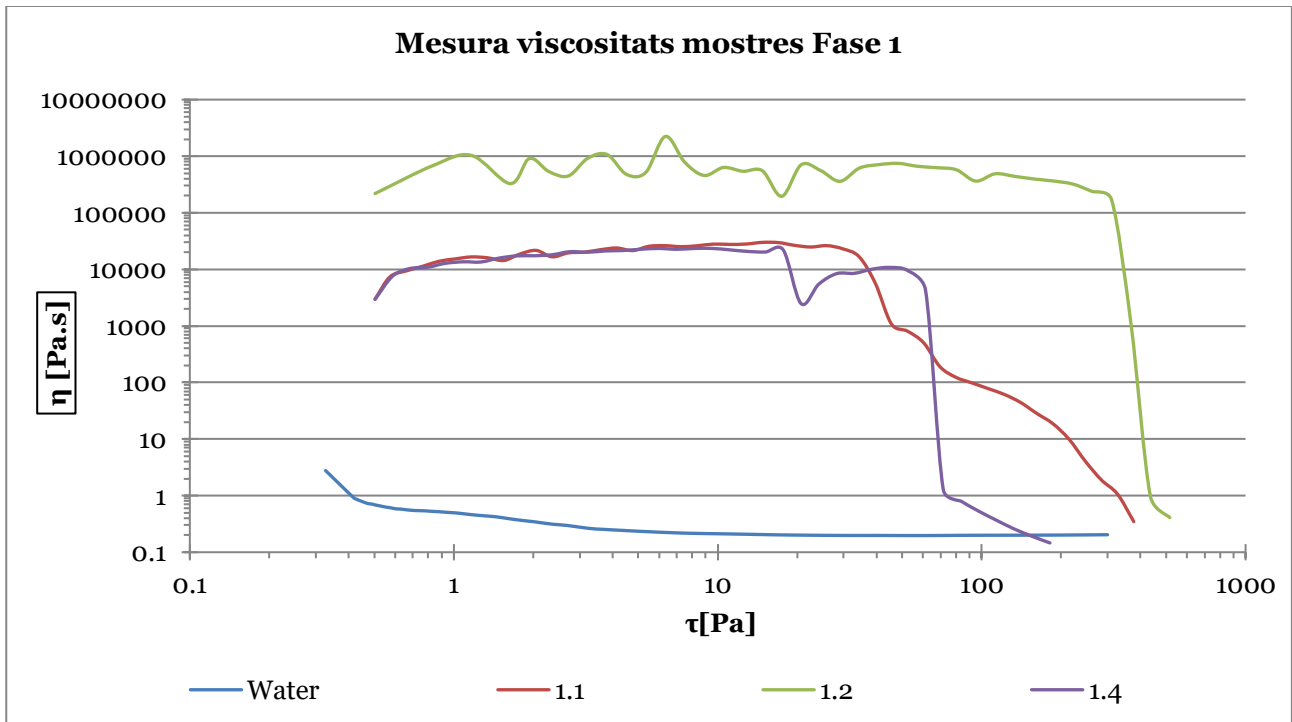


Figura 12-38. Mesura de les viscositats de les suspensions de la Fase 1, a 50 °C. Font: pròpia.

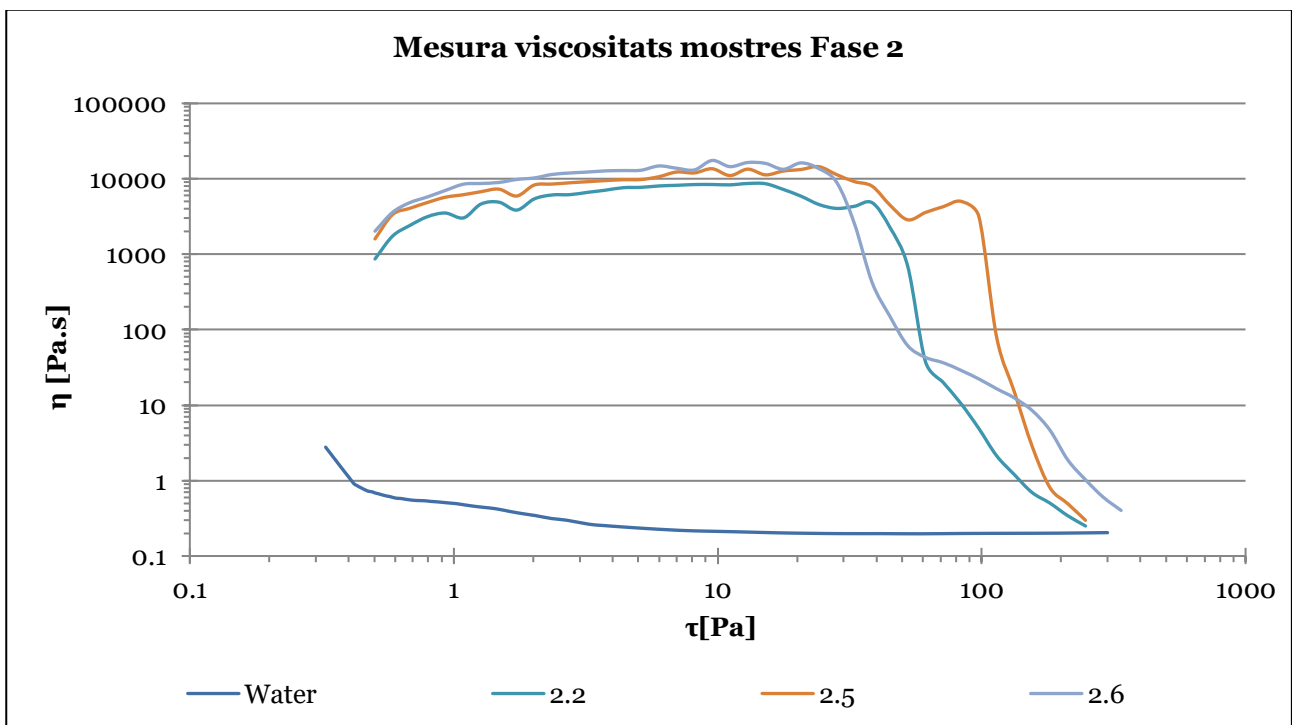


Figura 12-39. Mesura de les viscositats de les suspensions de la Fase 2, a 50 °C. Font: pròpia.

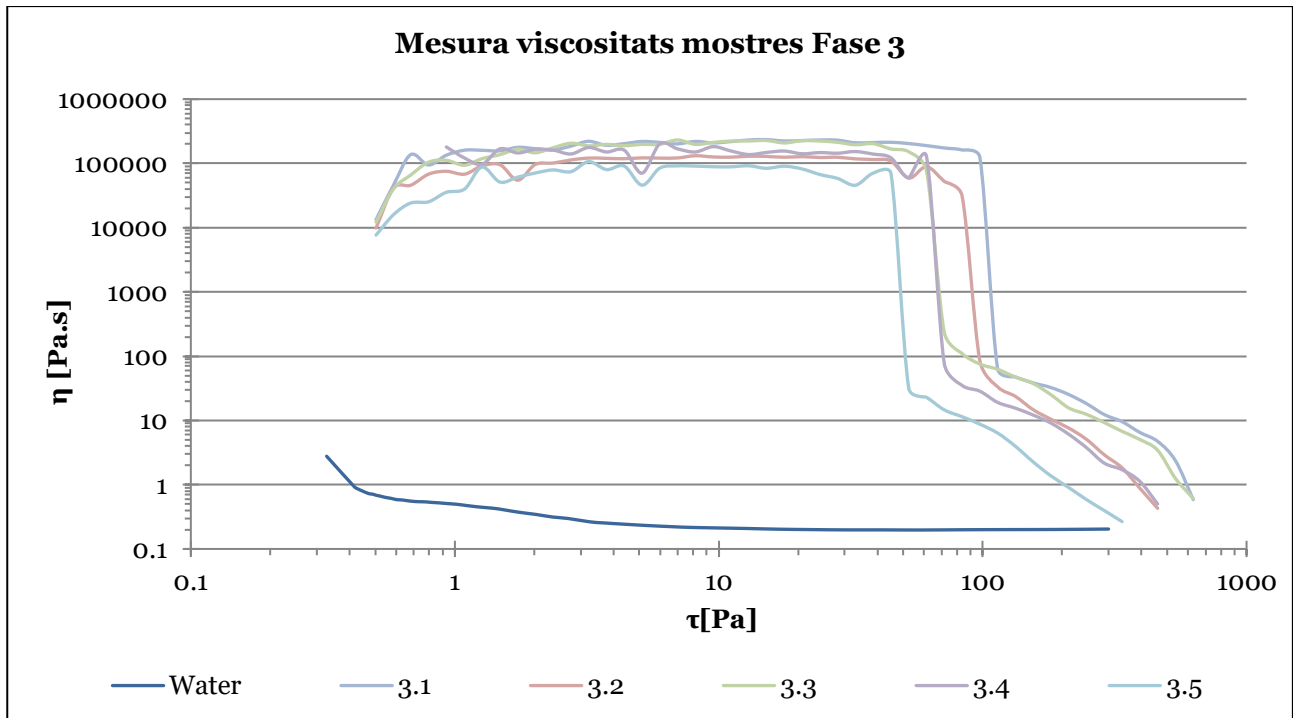


Figura 12-40. Mesura de les viscositats de les suspensions de la Fase 3, a 50 °C. Font: pròpia.