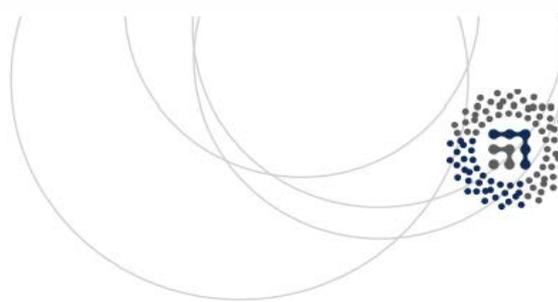




Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



Trabajo Fin De Grado
Grado en Ingeniería Química

Preparativa de biofilms sobre papel como sustitutos de los actuales plásticos de un solo uso

Autor:

Jon Herrera López

Director:

Antonio Veloso Fernández

© 2023, Jon Herrera Lopez

Leioa, 23 de junio del 2023

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. MATRICES DE RECUBRIMIENTO	2
1.1.1. Gel de almidón acetilado	2
1.1.2. Resina de aceite de soja epoxidado y ácido tánico	4
1.2. CARGAS	6
2. OBJETIVOS	8
3. DESARROLLO TEÓRICO	8
3.1. MATERIALES Y REACTIVOS	8
3.1.1. Soporte del recubrimiento	8
3.1.2. Compuestos del recubrimiento gel en base de almidón acetilado y cargas	9
3.1.3. Compuestos del recubrimiento resina en base de aceite de soja epoxidado y ácido tánico	10
3.2. PREPARACIÓN DE LOS BIOFILMS	10
3.3. DEPOSICIÓN DE LOS BIOFILMS SOBRE EL PAPEL SOPORTE	11
3.4. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN	12
3.4.1. Peso del recubrimiento	12
3.4.2. Resistencia contra el agua	13
3.4.3. Ángulo de contacto	13
3.4.4. Resistencia contra el vapor de agua	14
3.4.5. Resistencia contra la grasa	16
3.4.6. Microscopía electrónica de barrido	16
3.4.7. Análisis termogravimétrico	17
3.4.8. Ensayo de tracción	17
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	18
4.1. VISCOSIDAD EN SISTEMA DE ALMIDÓN ACETILADO	19
4.2. COMPARATIVA ENTRE EL USO DE CARGAS Y/O MEZCLAS EN SISTEMA DE ALMIDÓN ACETILADO	20
4.2.1. Estudio sobre el papel de Aralar S.A.	20
4.2.2. Estudio sobre el papel de Saica S.A.	26
4.2.3. Estudio de mezcla de talco y caolín en distintas proporciones sobre el papel de Saica S.A.	31
4.3. ESTUDIO CON ACEITE DE SOJA EPOXIDADO Y ÁCIDO TÁNICO COMO MATRIZ	33
4.3.1. Estudio sobre el papel de Aralar S.A.	33

4.3.2. Estudio sobre el papel de Saica S.A.....	36
6. PROYECCIÓN A FUTURO.....	41
7. BIBLIOGRAFÍA.....	43
8. ANEXOS.....	46

1. INTRODUCCIÓN

El uso de plásticos en nuestra vida cotidiana ha revolucionado, mejorado y facilitado la vida humana. En la actualidad se producen millones de toneladas de plástico al año, a partir de fuentes fósiles, que tras su vida útil generan residuos que se arrojan al medio ambiente, y precisan de largos periodos de tiempo para descomponerse y, por lo tanto, se acumulan en nuestro planeta (Rojo-Nieto y cols., 2017). Por todo esto, hay dos grandes inconvenientes en la utilización de plásticos: la escasez de materia prima utilizada para su fabricación y la contaminación medioambiental que generan. .

En cuanto a la materia prima utilizada, el petróleo, tiene una esperanza de agotamiento hasta el 2060 en medio oriente (Avendaño Aranciaga, 2020-2022), lo que genera la búsqueda de alternativas de providencia natural como pueden ser los biopolímeros.

Respecto los residuos, cabe destacar que de las aproximadamente 8.000 millones de toneladas métricas (producción acumulada de plástico) el 79 % se ha acumulado en vertederos o en el medio natural, y anualmente alrededor de 10 millones de toneladas de plástico acaban en los océanos (Jambeck y cols. 2015). Esto supone el 80 % de contaminación de los océanos. Además, teniendo en cuenta que estos materiales tardan en descomponerse entre 100 y 1000 años (Chuiza-Rojas y cols., 2020), la cantidad de plástico acumulado en el océano se va a incrementar exponencialmente. Este hecho ha supuesto que haya planes de recogida y eliminación de plásticos de los océanos. El Parlamento Europeo anunció que los estados miembros deberán de alcanzar un objetivo de recolección del 90 % de las botellas de plástico para 2029, que estas tendrán que contener al menos un 25 % de material reciclado para 2025 y un 30 % para 2030 (European Parliament, 2019).

Sin embargo, en lugar de tener que dar solución al problema, ¿no sería mejor evitarlo? Los biopolímeros son una alternativa viable y en pleno auge hoy en día. Se están comenzando a utilizar en numeroso ámbitos, por ejemplo, en la industria papelera la cual necesita agregar una capa de recubrimiento a sus papeles para obtener unas protecciones barrera apropiadas dependiendo del fin del producto final (uso industrial, alimenticio, médico, etc.).

Hay empresas papeleras que están en constante evolución con respecto a la utilización de recubrimientos hechos en base de biopolímeros. Aralar S.A. (Amezketta, Gipuzkoa) y Saica S.A. (San Juan de la Peña, Zaragoza) son dos de las empresas que ya se han aventurado en este cambio. Ambas empresas se dedican a producir productos destinados a numerosos sectores como pueden ser el médico, alimenticio o textil. Para cada uno de estos sectores hay que lograr obtener un tipo de recubrimiento específico y con unas protecciones barrera adecuadas.

La diferencia entre estas dos empresas es el tipo de papel con el que trabajan. Aralar S.A. trabaja con papel blanco común con un grosor bastante fino lo cual le permite ser muy maleable y flexible. Mientras que Saica S.A. trabaja con papel 100 % reciclado al que le añaden almidón para mejorar sus propiedades mecánicas y un encolado para

proporcionarle una ligera hidrofobicidad. El ser reciclado, le aporta un aspecto similar al cartón, siendo de color marrón, con mayor espesor que el papel de Aralar S.A. y mayor rigidez.

1.1. MATRICES DE RECUBRIMIENTO

Los biopolímeros deben de cumplir ciertos requisitos para cumplir con la premisa de ser menos contaminantes. Se pueden dividir en dos grupos, los primeros, basados en recursos renovables, aunque en su mayoría son biodegradables y compostables no tienen por qué serlo. Los segundos, son biopolímeros provenientes de compostaje de plásticos y productos plásticos, pero cumplen los criterios de las normas científicamente reconocidas para biodegradabilidad (Valero-Valdivieso y cols., 2013). Es más importante la estructura química que el origen de la materia prima, por ello las materias primas elegidas deberán de cumplir dichas normas de biodegradabilidad (Villada y cols., 2007).

El almidón tanto nativo (obtenido a partir de maíz, patata, tapioca, trigo y arroz (de Lorena Ramos-García y cols., 2018)) como modificado (almidón acetilado) es de suma importancia en la industria papelera hoy en día, dado que el almidón logra mejorar las propiedades del papel, aportándole un aumento de resistencia, reforzando las uniones interfibra (Velásquez y cols., 2010). También, cumple un papel sumamente importante en la producción de recubrimientos para los papeles, aportándoles propiedades barrera contra distintas condiciones (absorción de agua, resistencia contra la grasa, vapor de agua, etc.). No obstante, el almidón nativo, presenta propiedades pobres contra la humedad dado su carácter hidrofílico, a su semicristalinidad y rápida retrogradación (Acosta y cols., 2006). Es en este punto donde entran en juego los almidones modificados. Para lograr utilizar el almidón como recubrimiento es necesario disolverlo en agua, obteniéndose como resultado un gel.

El almidón es uno de los compuestos que más se han investigado de cara a su utilización como matriz de recubrimientos, no obstante, existen numerosos compuestos que pueden llegar a cumplir este papel y ser una alternativa a los polímeros convencionales. Un gran ejemplo es el aceite de soja.

1.1.1. Gel de almidón acetilado

Existen una gran cantidad de almidones modificados, pero uno de los más interesantes es el almidón acetilado. El almidón nativo está compuesto por amilosa y amilopectina (cadenas largas de moléculas de glucosa). Mediante la acetilación se logra modificar, mediante la esterificación (sustitución de grupos hidroxilos por grupos acetilos) las propiedades fisicoquímicas y funcionales del almidón, aportándole también una mayor estabilidad (Prieto-Méndez, 2010).

Una de las ventajas de utilizar el almidón acetilado frente al nativo es que logra reducir entre 6-10 °C la temperatura de gelatinización (Prieto-Méndez, 2010), logrando así una reducción en la energía necesaria para fabricar los recubrimientos. La gelatinización es un concepto y una característica sumamente importante del almidón, dado que es, en gran medida, lo que logra darle viscosidad para su correcta deposición sobre el papel soporte al recubrimiento .

La gelatinización es el proceso en el cual los gránulos experimentan una expansión debido a la absorción de agua caliente, lo cual conlleva a la disolución de la estructura cristalina de la amilopectina y a la lixiviación de la amilosa (Hermida, 2011). Este proceso se lleva a cabo en un rango específico de temperaturas, mostrado en la **Figura 1**, resultando en la formación de una pasta donde las cadenas de amilosa hidratadas rodean a los gránulos hidratados restantes.

Una vez alcanzada la temperatura de gelatinización, si esta se sigue aumentando, surgirá la gelificación. En la gelificación se forma una red tridimensional con las moléculas de amilosa y amilopectina que se encuentran unidas por enlaces de hidrógeno. El inconveniente de que se de este proceso es la fragmentación de los gránulos de almidón, generando una gran disminución en la viscosidad. Por esta razón, será importante medir la viscosidad antes de aplicar el recubrimiento.

Finalmente, una vez que la solución acuosa se ha gelificado, comienza a expulsar agua a través de la sinéresis, entrando en el proceso de retrogradación. Este fenómeno se debe a que el almidón gelificado busca alcanzar un estado de mínima energía libre, que se logra cuando las cadenas lineales de amilosa se alinean en paralelo. Esta alineación promueve la formación de enlaces de hidrógeno, dando lugar a una estructura cristalina de amilosa insoluble en agua, lo que provoca la precipitación y exudación del agua contenida en su interior. Cuando se produce este proceso de retrogradación, se recomienda descartar automáticamente la dispersión, así como en caso de detectar la gelificación.

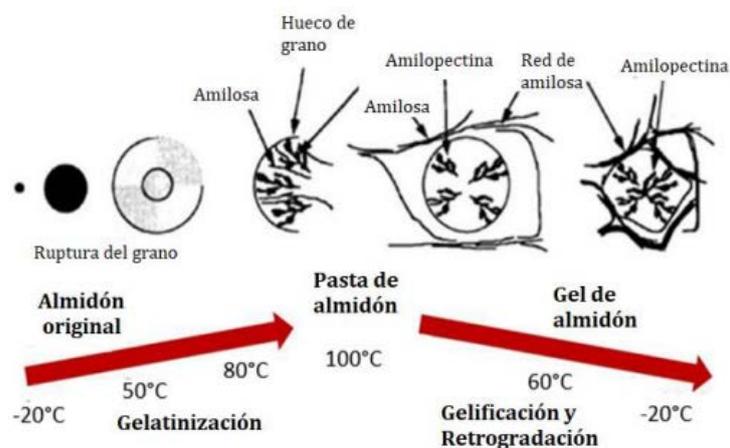


Figura 1. Efecto del proceso hidrotérmico en las características físicas del almidón (Hermida, 2011).

Otra de las ventajas que tiene el almidón acetilado es que al sustituir los grupos hidroxilos por grupos acetilos, se logra una mayor hidrofobicidad en el recubrimiento final, dificultando las interacciones con las moléculas de hidrógeno.

En la **Figura 2**, se muestra una representación de las estructura química que tendría el recubrimiento, observado la molécula de la matriz base, el posible agua que quede atrapada en la estructura tras la dispersión y secado (círculos azules) y las cargas utilizadas (rallas negras).

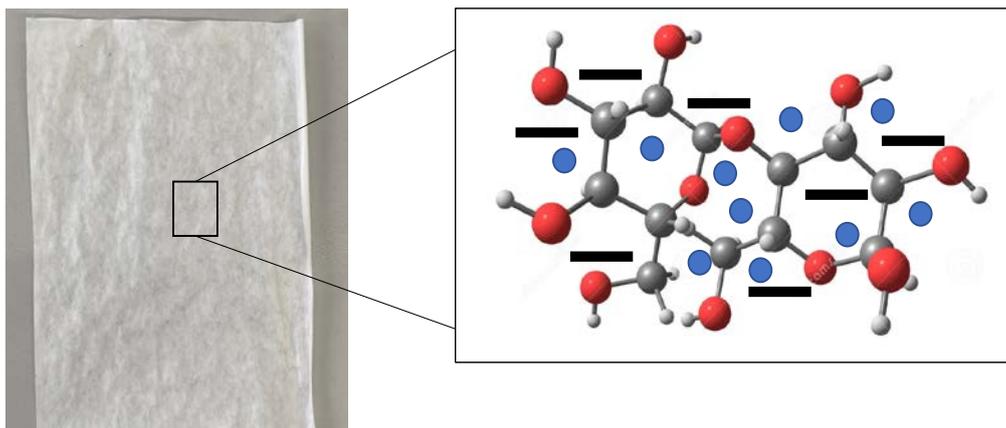


Figura 2. Representación de las interacciones intramoleculares de los compuestos del recubrimiento gel sobre el papel de Aralar S.A. Las esferas grises representan los carbonos, las blancas los hidrógenos, las rojas los oxígenos, las azules las moléculas de agua y las barras negras las cargas.

No obstante, para que el recubrimiento final pueda tener unas propiedades mecánicas y barrera mejores, se introducen cargas a la dispersión. Concepto que se explicarán en el **Apartado 1.2.**

1.1.2. Resina de aceite de soja epoxidado y ácido tánico

El aceite de soja es un tipo de aceite vegetal el cual es obtenido mediante la extracción de los granos de soja. Este aceite es el de mayor producción mundial, superando al de colza, palma y girasol (Franco, 2002). Los aceites vegetales, debido a su amplia disponibilidad, costo reducido y funcionalidad incorporada en su estructura química, se posicionan como una de las fuentes renovables más prometedoras para la industria química. Estos aceites poseen la capacidad de ser convertidos en compuestos de interés comercial, tales como los epóxidos (Martínez Ruiz, 2021).

Los aceites vegetales están constituidos por triglicéridos, ésteres de glicerol y ácidos grasos de cadena lineal, haciéndolos susceptibles a modificaciones estructurales que conllevan a una alta gama de compuestos de interés industrial, entre ellos los epóxidos. En la **Figura 3**, se muestra la estructura del aceite de soja epoxidado.

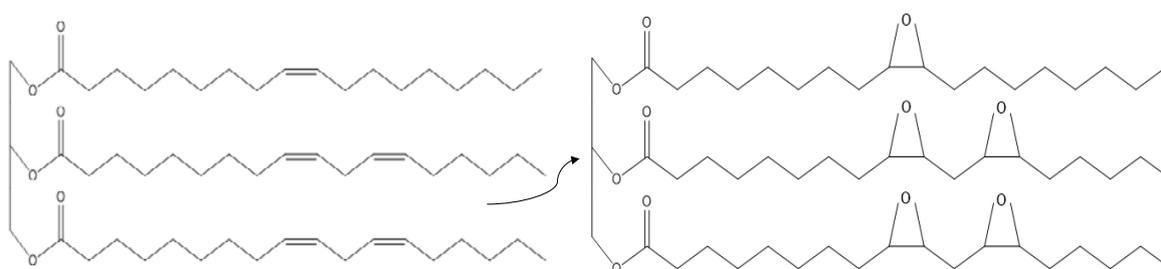


Figura 3. Estructura molecular del aceite de soja y su epoxidación.

La epoxidación del aceite de soja consiste en la incorporación de un grupo epóxido en las moléculas de ácidos grasos presentes en dicho aceite. Este proceso implica la reacción

del aceite de soja con un agente epoxidante, como el peróxido de ácido fórmico o el peróxido de ácido acético, que generalmente se utilizan como perácidos.

Industrialmente hay 4 métodos importantes para lograr la epoxidación: epoxidación catalítica homogénea, epoxidación quimioenzimática, epoxidación en presencia de polioxometalatos y epoxidación catalítica heterogénea (Danov y cols., 2017).

La epoxidación en los aceites de soja se logra en presencia de un catalizador como el CH_3ReO_3 o el $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (Danov y cols., 2017). Estos, ayudan a promover la formación del grupo epóxido en los ácidos grasos insaturados del aceite de soja. Lo que se logra, en el caso del aceite de soja, es modificar los dobles enlace carbono-carbono, convirtiéndolos en anillos epóxidos. En la Figura 3, se puede observar dicho proceso.

El aceite de soja epoxidado puede ser utilizado como monómero o co-monómero en formulaciones con resinas epoxi sintéticas utilizando agentes de entrecruzamiento o curado (Altuna y cols., 2011), capaces de generar recubrimientos con propiedades muy interesantes.

El agente de entrecruzamiento de la resina epoxi seleccionada será el ácido tánico. El ácido tánico es un polímero compuesto por una molécula de glucosa enlazada a cinco moléculas de ácido digálico. El ácido tánico se puede obtener de fuentes naturales como el cortezas o raíces de plantas como el roble, abeto o encina, pero también, el ácido tánico puede ser producido artificialmente. La fórmula general es $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$, mostrada en la **Figura 4**.

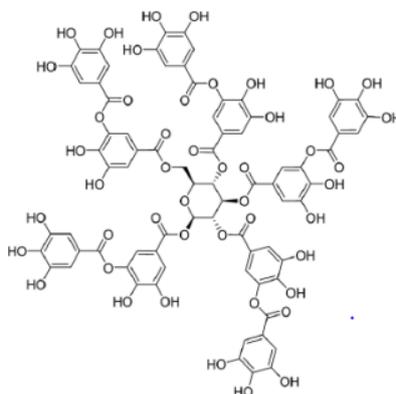


Figura 4. Estructura molecular del ácido tánico (Santaella y cols., 2017).

Su gran número de grupos fenólicos que se pueden apreciar en la **Figura 4**, lo hacen susceptibles a numerosos puentes de hidrógenos con otras moléculas (cómo el aceite de soja epoxidado), generando estructuras complejas como micelas y multicapas (Aguilera y cols., 2016). A su vez, esto también facilita su disolución en solventes orgánicos como la acetona o el etanol.

Por tanto, la mezcla entre el ácido tánico y el aceite de soja epoxidado, dará lugar a un recubrimiento con grandes entrecruzamientos entre las cadenas del aceite de soja epoxidado y los grupos fenólicos del ácido tánico, generando una alta resistencia y unas

grandes protecciones barrera del biofilm. Este fenómeno se puede observar en la **Figura 5**, la cual es una representación de la estructura química del recubrimiento, observando las interacciones entre el aceite de soja epoxidado (triángulos verdes) y el ácido tánico (círculos naranjas). Formándose los entrecruzamientos entre cadenas.

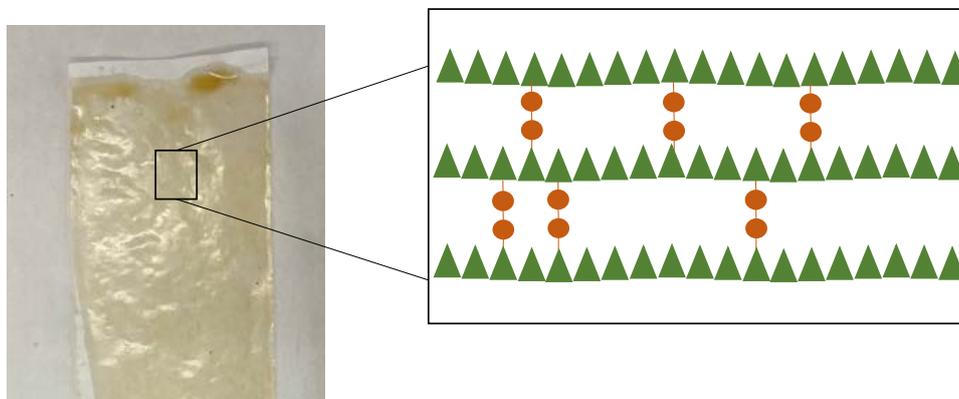


Figura 5. Representación de las interacciones intramoleculares de los compuestos en el recubrimiento resina sobre el papeles de Aralar S.A. Los triángulos en verde representan el aceite de soja epoxidado, los círculos de color naranja el ácido tánico y las líneas de color naranja los entrecruzamientos entre ambas moléculas

1.2. CARGAS

Como bien se ha comentado las cargas se introducen para lograr mejorar las propiedades mecánicas y de barrera del recubrimiento del gel conseguido con el almidón acetilado. A su vez, las cargas suelen ser materiales baratos, logrando reducir los costes de producción (Arayapranee y cols., 2005).

En los biofilms, las cargas desempeñan diversos roles. Algunas mejoran la adhesión y cohesión, brindando estabilidad estructural. Otras poseen propiedades antimicrobianas, inhibiendo el crecimiento de bacterias y otros microorganismos indeseables. Además, hay cargas que refuerzan la resistencia mecánica del biofilm y facilitan la transferencia de electrones en procesos electroquímicos.

Las cargas utilizadas abarcan una amplia gama de materiales, como partículas de arcilla, nanopartículas metálicas, sílice, nanotubos de carbono y óxidos metálicos (Gómez Soto, 2014). La elección de la carga depende de los objetivos específicos de la aplicación y las propiedades deseadas en el biofilm.

Utilizar caolín, talco y microcelulosa como cargas de recubrimientos tipo gel, busca mejorar la estabilidad estructural del recubrimiento, generando una mejora en sus propiedades barrera y físicas, logrando enlaces y ocupando espacios en la matriz amorfa que tiene el gel de almidón. Este comportamiento se puede apreciar en la **Figura 6**.

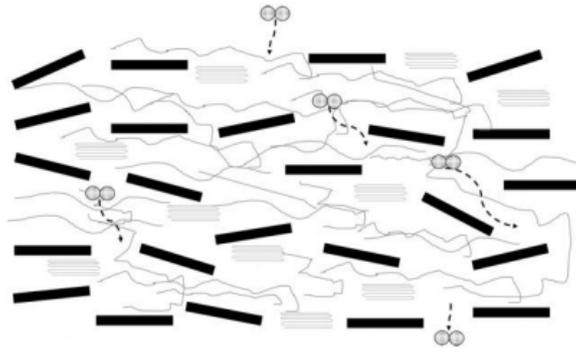


Figura 6. Representación del transporte de oxígeno (esferas grises) a través del polímero (gris), el cual cuenta con zona amorfa y cristalina rellena de partículas de carga (negro) (Nyflött, 2017).

A la hora de utilizar las cargas para mejorar las propiedades barrera de los recubrimientos, se debe tener en cuenta su interacción en el sistema. En el caso del gel, como bien se ha comentado anteriormente, las cargas ocupan los espacios de la matriz de almidón, dificultando el paso de agua o grasa. Por el contrario, en el sistema de aceite de soja epoxidado (resina), las cargas no tienden a ocupar espacios sino a formar enlaces, dando como resultado un recubrimiento con mejores o peores propiedades, dependiendo de cómo se den dichos enlaces.

1.3. PLASTIFICANTES

Los plastificantes son compuesto de suma importancia en los recubrimientos naturales. Son moléculas de baja masa molar y volatilidad, suponiendo un incremento insignificante en el peso del recubrimiento, llegando incluso, a disminuirlo. Con ellos, se logra mejorar la flexibilidad de los recubrimientos (Solano-Doblado y cols. 2018), logrando evitar roturas en la superficie (*cracking*).

Existen numerosos tipos de compuestos que pueden llegar a ser utilizados como plastificantes: polioles, glicerol, sorbitol y polietilenglicol (por ejemplo), no obstante, los más utilizados son el glicerol y el sorbitol (Solano-Doblado y cols. 2018). El sorbitol fue el agente plastificante que mejores resultados dio en anteriores investigaciones, siendo este el elegido para continuar con la investigación. Cabe destacar que estos plastificantes ayudan a mejorar las propiedades mecánicas y algunas propiedades barrera, como la permeabilidad al vapor de agua (Solano-Doblado y cols. 2018).

A su vez, un factor importante a la hora de utilizar los plastificantes, es conocer la cantidad de estos que se utilizan, dado que con poca cantidad los recubrimientos se romperían y si se añade una cantidad excesiva las propiedades del recubrimiento se perderían (Sanyang y cols., 2016). Por tanto, será de vital importancia la cantidad de plastificante óptima para lograr mejorar las propiedades del recubrimiento.

2. OBJETIVOS

Este trabajo es la continuación de dos años de investigaciones previas en lo que se trabajó sobre el recubrimiento de almidón acetilado como matriz base (Martín Ayerdi, 2022), (González González, 2022).

Específicamente se trabajó con papeles de la empresa Aralar S.A. (Amezketta, Gipuzkoa) como soporte para los recubrimientos. En esos años se realizaron estudios utilizando caolín, talco, carbonato cálcico y microcelulosa como cargas para mejorar las propiedades del recubrimiento. A su vez, se determinaron las mejores condiciones de trabajo (5 g de almidón acetilado, 120 ml de agua destilada, 3 gramos de D-sorbitol y 0,75 ml de ácido acético) para la realización del recubrimiento, junto con los mejores papeles de dicha empresa con los que se obtenían las mejores propiedades barrera. El estudio actual se continuará con dichas condiciones de trabajo.

En este caso, se probará a mezclar las dos cargas que mejores resultados dieron (caolín y talco), utilizándolas en distintas proporciones (con respecto a la cantidad total de carga) y se compararán dichos resultados con los obtenidos años anteriores con una única carga.

A su vez, se comenzará un nuevo estudio, utilizando los papeles de cartón reciclado de la empresa Saica S.A. (San Juan de la Peña, Zaragoza) como soportes, se realizará la comparativa entre utilizar una única carga y la combinación de cargas al igual que en los papeles de Aralar S.A. En este caso, también se hará uso de la microcelulosa como posible carga, concepto que no se llegó a desarrollar en estudios previos.

Uno de los inconvenientes que se observó del almidón es su capacidad de absorber la humedad, lo que genera un inconveniente al buscar una protección adecuada contra el agua. Por tanto, también se estudia la utilización de una resina natural, utilizando aceite de soja epoxidado como matriz del recubrimiento y curada con ácido tánico. Esta resina busca ser una alternativa contra este problema, manteniendo las bases de la investigación: encontrar un biofilm competitivo a partir de recursos naturales que pueda reemplazar los actuales films obtenidos a partir del crudo de petróleo evitando así los problemas que conlleva su degradación y el agotamiento de este recurso.

3. DESARROLLO TEÓRICO

3.1. MATERIALES Y REACTIVOS

En este apartado se van a exponer los dos tipos de papeles que se han utilizado como soportes del recubrimiento. Posteriormente, se comentan los dos tipos de recubrimientos con los que se ha investigado, empezando por el recubrimiento en base de almidón acetilado (gel) y el uso de distintas cargas, y terminando por el recubrimiento en base de aceite de soja epoxidado (resina).

3.1.1. Soporte del recubrimiento

En este estudio se utilizaron dos tipos de papeles como soporte del recubrimiento. El primero es el papel de la empresa Aralar S.A., este, es un papel “común” blanco y fino el

cual tiene una de las caras más brillante que la otra debido a su sistema de producción. El recubrimiento deberá ser aplicado por esta cara, para obtener mejores resultados. Se utilizó su papel estándar de $40 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ con una porosidad media de $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

El segundo papel es el de la empresa Saica S.A. esta empresa produce papeles 100 % reciclados lo que generan que estos papeles tengan una apariencia similar al cartón, son papeles marrones y de un mayor grosor (comparándolos con los de la empresa Aralar S.A.). Estos papeles al ser 100 % reciclados contienen almidón para mejorar sus prestaciones mecánicas y una de las caras (por la que se aplicará el film) viene tratada con un proceso de encolado que contiene pequeñas cantidades de copolímero estireno-acrílico para aportar al papel una mínima hidrofobicidad.

En la **Figura 7** se puede observar la diferencia entre el papel de Saica S.A. y el papel de Aralar S.A.



Figura 7. Papel de Saica S.A. y papel de Aralar S.A.

3.1.2. Compuestos del recubrimiento gel en base de almidón acetilado y cargas

Como bien se ha comentado, este recubrimiento tendrá una matriz en base de almidón acetilado. Se utilizó un almidón acetilado comercial de la casa comercial Lyckeby S.A. (Suecia) el cual tiene grado de acetilación (DS) menor al 2 %.

El D-sorbitol (CAS: 50-70-4); ácido acético (HAc) (CAS: 64-19-7); aceite de ricino (CAS: 8001-79-4); etilenglicol (CAS: 107-21-1) y microcelulosa (CAS: 9004-34-6) se adquirieron en Sigma-Aldrich. También se utilizaron tolueno (CAS: 108- 88-3), Fluka y n-heptano(CAS: 142-82-5), Lab-Scan.

Para las cargas, se utilizó talco suave ($d= 2,78 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ISO 787/10)), el cual en comparación con el talco normal es más laminado (Figura 1A del **Anexo**) y genera estructuras más compactas, ya que cuenta con un diámetro medio de $2.1 \mu\text{m}$. Este talco cuenta con plaquetas grandes que reducen la abrasión en un papel mate o semi-mate libre de madera, además de mejorar el tacto.

También, se utilizó caolín ($d= 2,4-2,64 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) el cual también cuenta con una estructura laminar (Figura 2A del **Anexo**). El caolín, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, es una arcilla altamente

utilizada en la industria, que no se hincha y que tiene gran capacidad para unirse al agua, lo que facilita la homogeneización de nuestro recubrimiento.

Por último, se utilizó microcelulosa (MC) como carga. Esta carga es de suma importancia dado que es un residuo de uno de los procesos de fabricación de la empresa Aralar S.A. Por tanto, lograr utilizar la MC como carga conseguiría reducir el impacto que pudiera generar el sistema de producción de dicha empresa y fomentar la economía circular.

Cómo también se trabaja con la empresa papelera Saica S.A. y con el fin de evitar conflicto de intereses se decidió utilizar la microcelulosa comercial nombrada anteriormente en lugar de la obtenida como residuo por la empresa Aralar S.A. Esta consta de cadenas lineales de glucosa. La microcelulosa son partículas de celulosa hidrolizada que contienen una gran cantidad de microcristales de celulosa junto con áreas amorfas.⁵

3.1.3. Compuestos del recubrimiento resina en base de aceite de soja epoxidado y ácido tánico

En este caso se utilizó aceite de soja epoxidado como matriz base del recubrimiento. Dicho aceite de soja fue proporcionado por la empresa Quimidroga S.A. (Barcelona, Cataluña).

A su vez, se utiliza el ácido tánico como agente de entrecruzamiento para lograr unas buenas propiedades mecánicas y de barrera del biofilm final. En este caso el ácido tánico se adquirió en Sigma-Aldrich (CAS: 1401-55-4).

3.2. PREPARACIÓN DE LOS BIOFILMS

Para preparar el biofilm en base de almidón acetilado se mezclan los reactivos en un vaso de precipitados con la ayuda de un agitador magnético. Se comienza agregando el almidón acetilado (5 g) junto con 120 ml de agua destilada, después, se añaden 0,75 mL de ácido acético. Posteriormente, se añade el sorbitol (3 g) y finalmente el porcentaje de carga deseado (Martín Ayerdi, 2022), (González González, 2022).

Los porcentajes de cargas utilizados fueron de 3, 6, 9 y 12 % en peso con respecto a la cantidad de almidón acetilado utilizada. Todos los compuestos se añaden uno a uno en el orden comentado a excepción del talco, el cual se debe agitar manualmente antes de introducirlo a la dispersión. De no ser así se crea una película superficial que dificulta mucho la mezcla de los compuestos haciendo imposible conseguir una dispersión homogénea.

Una vez todos los compuestos en el vaso de precipitados, se aumenta la velocidad de agitación a 500 RPM durante 15 minutos para lograr mejorar la dispersión de los reactivos. Posteriormente, se aumenta la temperatura de la dispersión hasta que alcanza una temperatura de entre 70 a 90 °C de manera que se da la gelificación del almidón y la dispersión aumenta su viscosidad. Se agita a dicha temperatura durante 30 minutos.

Pasado este tiempo, se mide la viscosidad de la dispersión mediante un viscosímetro Brookfield RVT como el mostrado en la **Figura 8** donde se mide durante el calentamiento

y pasados 10 minutos de enfriamiento puesto que esta será la viscosidad con la que se aplicará el recubrimiento sobre el papel. Las medidas de viscosidad en el viscosímetro se realizan con un eje RV-04 y una velocidad de 200 RPM.



Figura 8. Viscosímetro Brookfield RVT.

Por otra parte, para preparar el biofilm en base de aceite de soja epoxidado, se deben mezclar inicialmente, en un bote pequeño con la ayuda de un agitador magnético 1,3 g de ácido tánico junto con 2 ml de etanol. Se cierra el bote y se deja agitando el tiempo que conlleve disolver completamente el ácido tánico (estará disuelto cuando tome un color anaranjado, generalmente observado en un periodo entre 2 y 4 días). En este caso se dejó agitar durante 2 días. Este largo tiempo de disolución se debe a la complicación que tiene el ácido tánico en disolverse y a la poca cantidad de disolvente utilizado.

Pasados los 2 días se introduce al vaso de precipitados 5 g de aceite de soja epoxidado y se vuelve a agitar, no tardará en homogeneizarse la mezcla y en ese punto se obtendrá el recubrimiento listo para ser depositado sobre el papel.

3.3. DEPOSICIÓN DE LOS BIOFILMS SOBRE EL PAPEL SOPORTE

Para depositar el biofilm sobre el papel se utiliza el Doctor Blade (**Figura 9**). Se tendrá que calibrar poniendo la medida de grosor deseada. Se pondrá una medida de 250 μm (Martín Ayerdi, 2022), (González González, 2022).



Figura 9. Doctor Blade.

Una vez calibrado el Doctor Blade se deposita el recubrimiento sobre el papel. Se debe extender una línea del recubrimiento por la parte superior del papel, para posteriormente,

con la ayuda del Doctor Blade, extender dicho recubrimiento sobre el papel. Como ya se ha mencionado anteriormente, para los papeles de Aralar S.A. hay que extender el recubrimiento sobre la cara brillante del papel y sobre los papeles de Saica S.A. hay que extenderlo por la parte encolada.

En la **Figura 10** se muestra una imagen del resultado tras extender el recubrimiento en base de almidón acetilado (gel) y en base de aceite de soja epoxidado (resina) sobre los papeles de Aralar S.A., donde, por su color blanquecino se observa con gran claridad la diferencia de textura y colores de los recubrimientos.

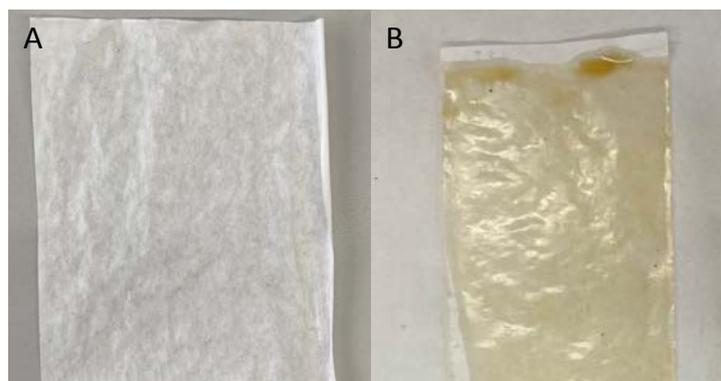


Figura 10. Imagen del resultado tras extender el recubrimiento A) en base de almidón acetilado y B) en base de aceite de soja epoxidado sobre los papeles de Aralar S.A.

Con el recubrimiento ya depositado hay que eliminar las partículas de agua del biofilm en base de almidón acetilado, mediante un proceso de secado. Para ello, se llevaban estos a un horno durante 24 horas a 60 °C. Mientras que los recubrimientos con biofilms de aceite de soja epoxidado deben ser curados con el ácido tánico, para lograrlo, se deben llevar a una mufla, en la cual se realiza una rampa de calentamiento primero 18 horas hasta alcanzar 130 °C y después se mantiene a esa temperatura durante 4 horas.

3.4. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.4.1. Peso del recubrimiento

Esta técnica se utiliza con el fin de conocer los gramos por metro cuadrado (grams per square meter, GSM) de material utilizado. Este es un dato importante, dado que dependiendo de este valor el recubrimiento podrá ser utilizado o no para la industria. Las empresas para las que se realizan las investigaciones, Aralar S.A y Saica S.A., tienen un valor de GSM límite para su desempeño industrial (4 GSM sin utilizar carga y 8 GSM utilizando cargas) valor que limita la cantidad de recubrimiento a utilizar. Un aumento en la cantidad de material usado para realizar el recubrimiento, generaría un aumento en el costo de producción, generando bajo beneficio o pérdidas para la empresa.

Para el cálculo de este dato se deben recortar 3 cuadrados del papel con recubrimiento de un tamaño de 5 x 5 cm² con la ayuda de unos moldes. A su vez, se deben recortar 3 cuadrados igual que los anteriores del papel sin film (papel “blanco”). Todos estos cuadrados deberán de ser pesados y mediante la **Ecuación 1** se calcula el valor deseado.

$$GSM \left(\frac{g}{m^2} \right) = \frac{\overline{m}_i - \overline{m}_o}{A} \quad (1)$$

Donde \overline{m}_i es la media entre la masa de los 3 cuadrados con recubrimiento, \overline{m}_o es la media entre la masa de los 3 cuadrados blancos y A es el área de los cuadrados (25 cm²).

Un dato que será importante para la discusión de la diferencia de GSM en los papeles de Aralar S.A. y Saica S.A. es que en el Doctor Blade se ponía un grosor predeterminado sin tener en cuenta el grosor del papel y los papeles de Saica S.A. son más gruesos que los de Aralar S.A., por ello, en los recubrimientos sobre el papel de Saica S.A. habrá menor cantidad de material (muy ligera, pero notable en los GSM).

3.4.2. Resistencia contra el agua

La prueba COBB-60 (ISO 535) se utiliza para calcular la cantidad de agua líquida que es capaz de absorber el papel mediante gravimetría. La empresa Aralar S.A. pide un valor máximo de absorción de agua de 17 g·m⁻² para que el producto desarrollado pueda ser utilizado industrialmente.

Para realizar dicha prueba, se deben recortar 3 cuadrados con unas dimensiones de 12 x 12 cm². Estas son las dimensiones adecuadas para que el anillo COBB quede bien encajado y no haya ninguna posible fuga, tal y como se muestra en la **Figura 11**. En el centro de cada cuadrado (zona delimitada por el anillo) se vierten 100 ml de agua destilada.

Pasados 45 segundos se vacía el agua y a los 60 segundos se pondrá el papel entre dos papeles absorbentes. Con la ayuda de un rodillo de 10 kg, se retira el agua superficial del papel, para posteriormente doblar el mismo dos veces y pesarlo.



Figura 11. Anillo COBB y rodillo de 10 kg.

Para obtener finalmente la cantidad de agua absorbida se utiliza la **Ecuación 2**.

$$\text{Agua absorbida} \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right) = \frac{m_i - m_o}{A_{\text{circulo}}} \quad (2)$$

Donde m_i es la masa del papel mojado, m_o es la masa del papel seco y para saber el área del círculo hay que saber que el anillo tiene un radio de 5,7 cm.

3.4.3. Ángulo de contacto

La medición de ángulo de contacto sirve para conocer si nuestro recubrimiento es hidrofílico o hidrofóbico. Para ello se utilizó el agua como disolvente.

Para ello hay que observar si al añadir una gota del disolvente, el ángulo de contacto sobre el recubrimiento es mayor o menor a 90° . Si el ángulo de contacto de la gota sobre el film es menor a 90° el recubrimiento será hidrofílico, si, por el contrario, el ángulo de contacto es mayor a 90° , se podrá afirmar que el recubrimiento es hidrofóbico.

Para realizar el ensayo se cortará un trozo de papel recubierto. Para lograr que la superficie donde depositemos la gota, sea completamente plana, se pegará el papel con una cinta de doble cara a un portaobjetos. Esto se hace para lograr una mejor imagen de la gota y, por tanto, más exactitud en el ángulo obtenido.

El equipo utilizado para este ensayo es OCA 15EC como el que aparece en la **Figura 12**. Utilizando el software SCA20_U, se prepara la cámara y el enfoque y se coloca en el centro de la imagen la aguja con el disolvente a utilizar. Para la medida se elige que cada gota tenga $5 \mu\text{L}$.

Se aplicará una gota del disolvente en 3 partes distintas del papel y se tomará una foto a tiempo 0 de la gota sobre el papel y con ayuda del software se calculará el ángulo de contacto.



Figura 12. Goniómetro OCA 15EC

3.4.4. Resistencia contra el vapor de agua

Mediante la prueba para la resistencia contra el vapor de agua (Water Vapor Permeability, WVP), se desea conocer cuánto vapor de agua llega a absorber el papel y la cantidad de vapor de agua que llega a atravesar el mismo, afectando así al producto a proteger.

Para estos ensayos se desea simular condiciones de humedad extremas, para ello se hará uso de un horno climatizado (Clima Temperatur Systeme, C-70/200) (**Figura 13**) en el cual se pondrán las condiciones de 90 % de humedad y 30°C .



Figura 13. Horno climatizado con las condiciones de 90 % de humedad y 30 °C.

En el horno se introducen unos tubos de ensayo cargados con 25 g de sílica gel. En la tapa de los tubos irán colocados los papeles con el recubrimiento (el recubrimiento siempre por la parte externa) como se puede apreciar en la **Figura 14**. Se realizarán 3 ensayos por tipo de recubrimiento o soporte y se dejarán los tubos durante 24 horas dentro del horno.

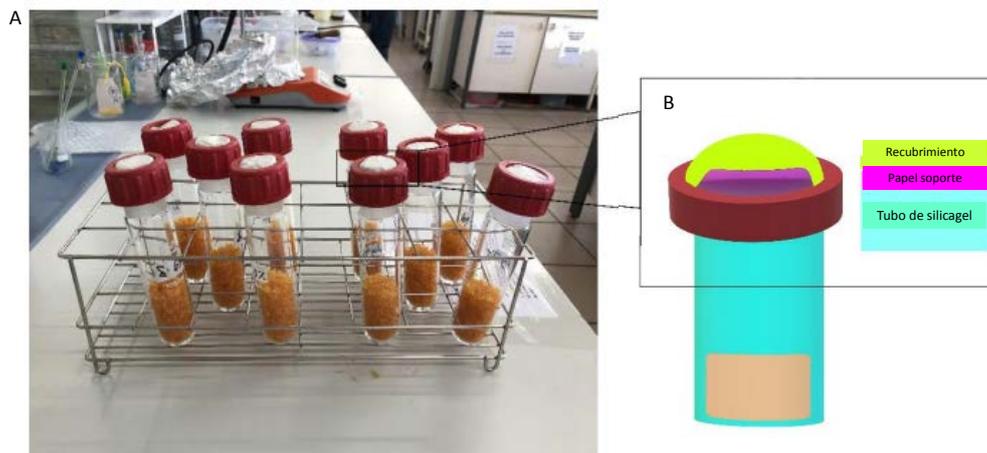


Figura 14. A) Gradilla en la que se sitúan los tubo de ensayo con los papeles recubiertos a analizar y B) Esquema del tubo de ensayo.

Los tubos deben ser pesados antes y después del ensayo, al igual que los papeles con recubrimiento. Con esto, conseguiremos saber la cantidad de agua que ha sido absorbida por el papel y la cantidad de agua que ha traspasado y ha sido absorbida por la sílica.

Para conocer el agua absorbida por el papel se utilizará la **Ecuación 2** y para saber el agua absorbida por la sílica gel la **Ecuación 3**.

$$WVP \left(\frac{g}{m^2 h} \right) = \frac{m_i - m_o}{A_{\text{círculo}} * t} \quad (3)$$

Donde m_i es la masa del tubo tras sacarlo del horno, m_o es la masa del tubo antes de introducirlo al horno, para saber el área del círculo hay que saber que el área del tapón

expuesta a la humedad tiene un radio de 1,5 cm y el tiempo serán las 24 horas que el papel está expuesto a las condiciones previamente nombradas.

3.4.5. Resistencia contra la grasa

El test KIT (ISO 16533-2) es un método para determinar la resistencia a la grasa del papel o cartón. Tiene como objetivo establecer un nivel aproximado de resistencia contra la grasa, probando el grado de repelencia de la superficie.

Para esto, se utilizaron 12 disoluciones con las proporciones que aparecen en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Proporciones de las disoluciones KIT.

Nº KIT	Aceite de ricino, ml	Tolueno, ml	n-Heptano, ml
1	100	0	0
2	90	5	5
3	80	10	10
4	70	15	15
5	60	20	20
6	50	25	25
7	40	30	30
8	30	35	35
9	20	40	40
10	10	45	45
11	0	50	50
12	0	45	55

Se coloca 1 gota de cada disolución sobre el papel recubierto con el biofilm y se mantiene durante 15 segundos. Pasado el tiempo, se observa cual es la primera disolución que deja mancha sobre nuestro papel, esta mancha determina el número de KIT hasta el cual el papel recubierto tiene una resistencia a la grasa.

3.4.6. Microscopía electrónica de barrido

El objetivo de este análisis es comprobar la resistencia al *Cracking* que tiene el recubrimiento, es decir, observar si se genera algún tipo microrrotura en la superficie de los recubrimientos al aplicar un esfuerzo, así como doblado o torsión.

Si hubiera alguna pequeña abertura en nuestro recubrimiento, éste perdería las propiedades medidas con anterioridad y se perdería toda la protección del envoltorio. Por esta razón, es necesario conocer las posibles fisuras o grietas generadas sobre el recubrimiento.

Para ello, un trozo de papel recubierto se dobla por la mitad dos veces, se pasa un rodillo de 10 kg sobre el mismo y se analiza la zona central donde se unen ambas dobleces mediante microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM). El microscopio SEM utilizado es un modelo Hitachi S-4800, para . Este tipo de microscopio es muy potente, ya que utiliza un cañón de electrones de alta energía para que estos reboten y así generar una imagen 3D.

3.4.7. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) permite determinar la temperatura hasta la que se pueden exponer los papeles recubiertos antes de su degradación. Mediante esta técnica se logran determinar los cambios de masa de las muestras (papeles recubiertos) a medida que la temperatura aumenta. Esto permite determinar la estabilidad térmica del recubrimiento y el papel.¹³

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo a través de una termobalanza SHIMADZU DTG-60, con un método programado para una muestra (entre 17 y 20 mg) de 25 a 800 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C·min⁻¹, bajo una atmósfera controlada con gas nitrógeno. Tras completar el análisis de la muestra se obtiene una curva de descomposición térmica o termograma (TG) (**Figura 15**), en el cual se pueden obtener gráficamente parámetros como la temperatura de degradación inicial (T_o) y la final (T_f), así como la temperatura de degradación para cada etapa (T_{d1} y T_{d2}), que se obtienen mediante la derivada de primer orden de la curva termogravimétrica (DTG), además del residuo final de la muestra después de ser sometida a altas temperaturas. La temperatura inicial de degradación (T_o) se establece para todas las muestras cuando la degradación alcanza el 2 %.

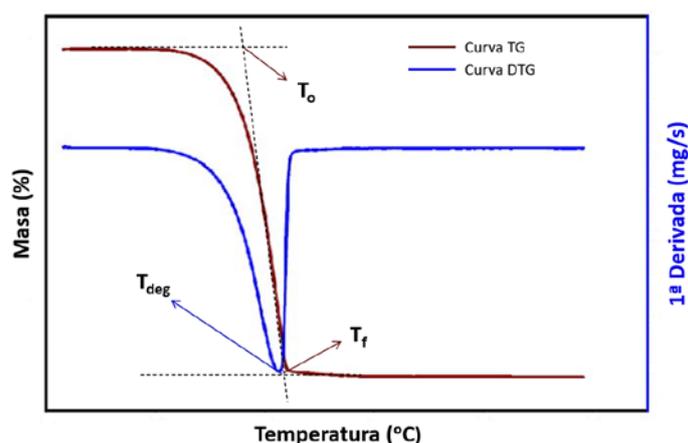


Figura 15. Ejemplo de una curva termogravimétrica, en donde la curva granate es la pérdida de masa (TG), mientras que la curva azul es la derivada de primer orden (DTG).

3.4.8. Ensayo de tracción

La resistencia a la tracción de los papeles con y sin recubrimiento se midió utilizando una máquina SHIMADZU AUTOGRAPH, utilizando una celda de 0 a 500 N. La distancia entre ambas piezas de sujeción del papel fue de 4 centímetros, este dato es necesario conocerlo para posteriormente conocer la elasticidad del papel.

Se realizaron entre 6 y 8 ensayos por papel. Los papeles eran de 15 cm de largo para facilitar una correcta fijación en la máquina, dado que se observó que, ante trozos de papel muy cortos, el papel resbalaba y se obtenían ensayos y resultados erróneos. Los papeles tenían una anchura de 5 mm y un espesor que variaba según el tipo de papel y recubrimiento.

Para los papeles de Aralar S.A. recubiertos con los geles se obtenía un espesor de 0,05 mm y para los recubiertos con resina de 0,06 mm. Para los papeles de Saica S.A. recubiertos con geles se obtenían espesores de 0,08 mm y para los recubiertos con resina no se observaba variación en el espesor. La variación de espesor influye en la sección de los trozos a los que se le aplica el esfuerzo de tracción. La sección se calcula con la **Ecuación 4**.

$$S = \frac{W}{e} \quad (4)$$

Donde W es la anchura del trozo y “e” el espesor de este. La sección es necesaria para poder calcular el esfuerzo soportado por el papel hasta su rotura, dado que con dicho ensayo se obtiene valores de fuerza (F) en Newtons. Dicho esfuerzo se calcula con la **Ecuación 5**.

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (5)$$

Mediante la **Ecuación 5** se puede obtener el límite elástico y el RUT (esfuerzo máximo admisible) del trazo de papel al cual se le haya realizado el ensayo.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En este apartado se van a discutir todos los resultados antes de exponer las conclusiones del trabajo de investigación realizado. Primero, se mostrará el estudio en base de almidón acetilado en el que se estudiará como afectan las distintas proporciones de cargas y tipos de cargas sobre los dos papeles soportes estudiados. Se finalizará con el estudio en base de aceite de soja epoxidado sin adición de cargas en ambos tipos de papel soporte.

Este trabajo es la continuación de trabajos de fin de grado y fin de máster previos (Martín Ayerdi, 2022), (González González, 2022), en los que se investigó utilizando sólo como papel soporte el de la empresa Aralar S.A. y sólo el sistema de recubrimiento gel de almidón acetilado, así como la incorporación independiente de talco y caolín los en las propiedades barrera y mecánicas del recubrimiento. Sin embargo, en este trabajo se investiga la posible mejora realizando un recubrimiento de almidón acetilado, pero utilizando ambas cargas. Además, este estudio se ha realizado sobre el papel de Aralar S.A. y sobre el papel de Saica S.A. Por otra parte, también se investigó un nuevo sistema de recubrimiento basado en una resina generada a partir de aceite de soja epoxidado y ácido tánico.

Por tanto, cabe destacar que el estudio sobre el papel de Aralar S.A. se ha comparado con los resultados obtenidos en años anteriores para el sistema gel. Mientras que el estudio sobre el papel de Saica S.A. se ha realizado para el sistema gel tanto con cargas individuales como combinadas. En el caso de sistema de resina el estudio se ha realizado completamente en ambos papeles soporte.

En el caso del sistema gel, inicialmente se muestran los datos de viscosidad junto con la temperatura pasados los 30 minutos de agitación con calor y pasados 10 minutos desde esa primera toma. Parámetros que se utilizan para tener un control sobre las fases por las

que ha pasado el almidón y parámetro de control para saber si hay correlación entre la viscosidad del recubrimiento y sus futuras propiedades barrera.

Una de las partes más importantes de la investigación fue probar si se obtiene una mejora en las propiedades mecánicas del recubrimiento al mezclar las 2 cargas comparándolas con los resultados obtenidos en los estudios previos con talco y caolín utilizados independientemente. Por tanto, en el **Apartado 4.2** se discutirá si ha habido o no mejora. Para ello, se realizarán los ensayos GSM, COBB-60, ángulo de contacto, WVP, KIT, cracking, TGA y ensayos de tracción y se compararán con los resultados obtenidos en los estudios previos. En este mismo apartado se mostrarán los datos obtenidos para la utilización de microcelulosa como carga. Únicamente se mostrarán para los papeles de Saica S.A. como soporte, debido a que los resultados obtenidos en el año anterior para los papeles de Aralar S.A. no eran coherentes y por falta de tiempo no se han podido repetir este año.

Cabe destacar, que en el **Apartado 4.2.3.** se realizó un estudio utilizando distintas proporciones de mezcla de talco y caolín. Para ello se muestran las diferencias entre utilizar talco y caolín en misma proporción (50:50) o en dos proporciones distintas (25:75 y 75:25).

Por último, se muestran los resultados obtenidos al utilizar recubrimientos con aceite de soja epoxidado como matriz y se compararán con los resultados obtenidos para los recubrimientos en base de almidón acetilado.

4.1. VISCOSIDAD EN SISTEMA DE ALMIDÓN ACETILADO

La viscosidad es un parámetro que se utiliza para tener un control sobre el recubrimiento creado. Este parámetro se utiliza para tener un control sobre lo que se está depositando sobre el papel, es decir, comprobar si hay una correlación entre la viscosidad del biofilm y sus futuras propiedades barrera y mecánicas. A su vez, también se utiliza para tener un control de las distintas fases por las que pasa el almidón. Por tanto, no es un parámetro para tener en cuenta en los recubrimientos en base de aceite de soja epoxidado.

Los datos obtenidos tanto para las dispersiones con únicamente talco o caolín como las dispersiones con mezcla de ambos compuestos se muestran en la **Figura 16.**

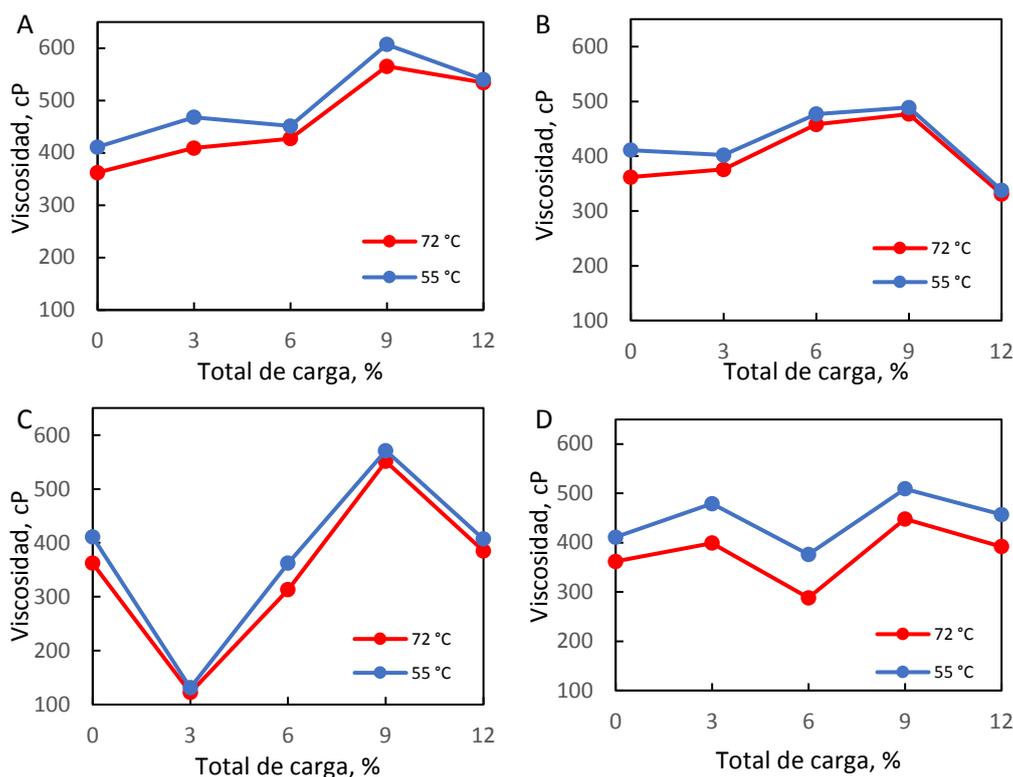


Figura 16. Evolución de la viscosidad con la cantidad de carga a distintas temperaturas: 72 °C (rojo) y 55 °C (azul) donde se utiliza como carga: A) talco, B) caolín, C) mezcla de talco y caolín 50% y D) Microcelulosa.

Se puede apreciar en la **Figura 16** (en todas las gráficas) como a medida que se aumenta la cantidad de carga utilizada, la viscosidad tiende a crecer. Con un 12% de carga sufre una caída, esta, puede ser debido a que con esa cantidad de carga se observaban formaciones de grumos en la dispersión. Esto supone que el viscosímetro no logre medir correctamente, dada la falta de homogeneidad del sistema.

A su vez, en la **Figura 16 (C)**, representando la viscosidad del sistema con caolín como carga, se observa una caída al utilizar un 3 % de carga. Esto es debido a que es un sistema complejo. Repitiendo este sistema en varias ocasiones se ha observado una falta de repetitividad en medida de viscosidad debida nuevamente a la complejidad de este sistema.

4.2. COMPARATIVA ENTRE EL USO DE CARGAS Y/O MEZCLAS EN SISTEMA DE ALMIDÓN ACETILADO

4.2.1. Estudio sobre el papel de Aralar S.A.

Como se ha comentado anteriormente los datos obtenidos se compararán con los datos obtenidos en investigaciones anteriores (Martín Ayerdi, 2022), (González González, 2022). Con estos, se podrán interpretar los efectos de las cargas de modo individual y con mezcla de estas.

4.2.1.1. Ensayos GSM

En la **Figura 17** se muestra una comparativa entre los GSM obtenidos utilizando talco y caolín individualmente y los obtenidos al mezclar ambas cargas en proporciones iguales (50:50).

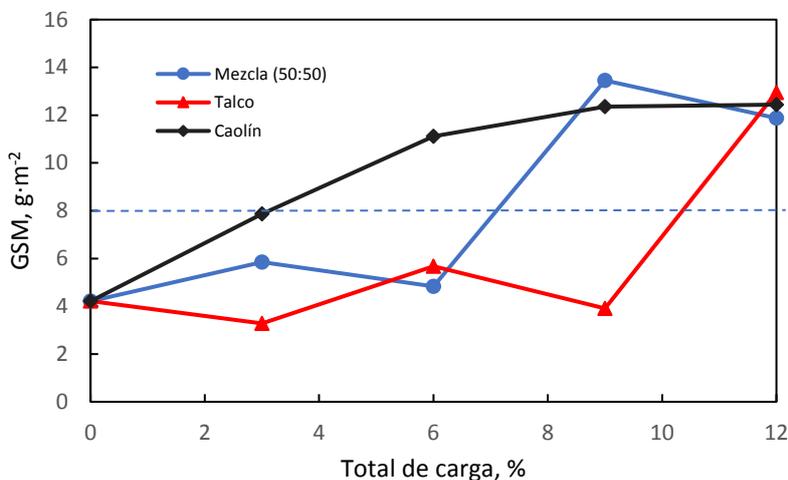


Figura 17. GSM obtenidos para papel de Aralar S.A. usando mezcla de talco y caolín (azul) y utilizando talco (rojo) y caolín (negro) individualmente.

Como se puede apreciar en la **Figura 17**, utilizando la mezcla de talco y caolín se puede llegar a utilizar hasta un 6 % de carga, dado que si se aumenta la cantidad de carga los GSM serían mayores que el límite propuesto por las empresas (expresado con línea discontinua en el gráfico).

No hay una tendencia clara en la evolución de los GSM, al aumentar la cantidad de carga se desea obtener una disminución del peso molecular total del recubrimiento, generando que el peso total del recubrimiento disminuya, afectando directamente en los GSM obtenidos. En investigaciones pasadas (datos de GSM para talco y caolín individuales mostrados en la **Figura 17**) no se observaba tendencia alguna, por lo que no son resultados inesperados.

No obstante, no se considera necesaria dicha tendencia, los GSM se utilizan para llevar un control sobre la cantidad de material que tiene el recubrimiento y para observar si entra dentro del límite propuesto por las empresas.

4.2.1.2. Ensayos COBB-60 y Ángulo de contacto

Los resultados obtenidos para comprobar la resistencia contra la absorción de agua y la hidrofobicidad o hidrofilia, mediante los resultados de ángulo de contacto, se muestran en la **Figura 18**.

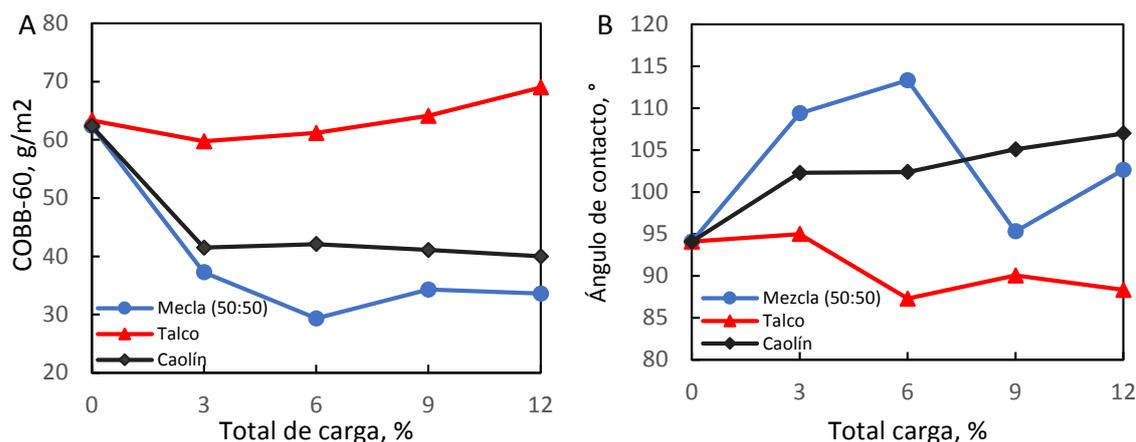


Figura 18. Resultados del (A) análisis COBB-60 y (B) ensayo del ángulo de contacto para papel de Aralar S.A. usando mezcla de talco y caolín 50% (azul), únicamente talco (rojo) y únicamente caolín (negro).

Se aprecia en la **Figura 18 (A)** como mejora la resistencia contra la absorción de agua al utilizar la mezcla de ambas cargas, aun así, no se llega al límite especificado por la empresa de alcanzar una absorción de agua de $17 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. La absorción de agua está relacionada con el grosor del recubrimiento, dado que ello delimitará la cantidad de almidón que hay en él.

Esto supone un gran inconveniente, dado que disminuir el grosor del recubrimiento podría suponer un empeoramiento en la resistencia contra la grasa y, a su vez, es el factor limitante en esta propiedad mecánica.

La agregación de una carga a nuestro recubrimiento mejora la resistencia contra la absorción de agua, pero a partir de cierto porcentaje (dependiendo el tipo de carga que sea) no hay mejora. Como ya se ha comentado anteriormente, el inconveniente del almidón es su capacidad de absorción de agua. Por tanto, esta propiedad viene limitada por la cantidad de almidón que contenga el recubrimiento.

A su vez, comparando ambas gráficas de la **Figura 18** se aprecia como la absorción de agua y el ángulo de contacto están relacionados entre sí. A menor valor de COBB se observa un mayor ángulo de contacto. La mayoría de los recubrimientos superan los 90° de ángulo de contacto, pudiendo afirmar que se han logrado unos recubrimientos hidrófobos.

4.2.1.3. Ensayo contra el vapor de agua (WVP)

Los resultados para el ensayo contra el vapor de agua se observan en la **Figura 19**.

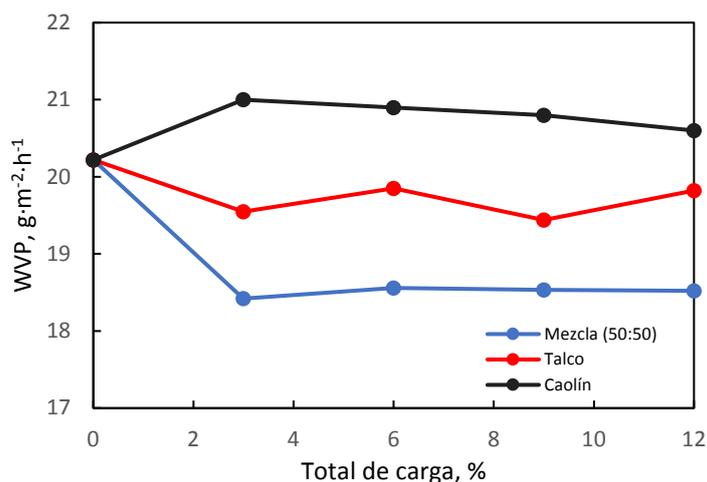


Figura 19. Resultados para ensayo WVP para papel de Aralar S.A. usando mezcla de talco y caolín (azul), talco (rojo) y caolín (negro) individualmente.

Como se puede apreciar en la **Figura 19**, el valor de WVP es bastante parecido para todos los sistemas sin importar el tipo de carga utilizada. Con el Caolín se obtiene los peores resultados, llegando a aumentar este parámetro.

En esta investigación se decidió observar si el papel soporte junto con el recubrimiento utilizado en cada experimento, podría llegar a absorber parte del agua ambiente en vez de dejar que pasase al interior del tubo. En el caso de los papales de Aralar S.A. se observó que absorbían alrededor de $4 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ de agua, dejando pasar menos agua que la que realmente muestra la **Figura 19**. Esto se debe a que el sistema de almidón acetilado es un gel que permite la entrada de agua y además puede mantenerse adsorbida en el mismo.

4.2.1.4. Ensayo contra la grasa (KIT)

Los resultados obtenidos para los ensayos contra la grasa (KIT) se muestran en la **Figura 20**.

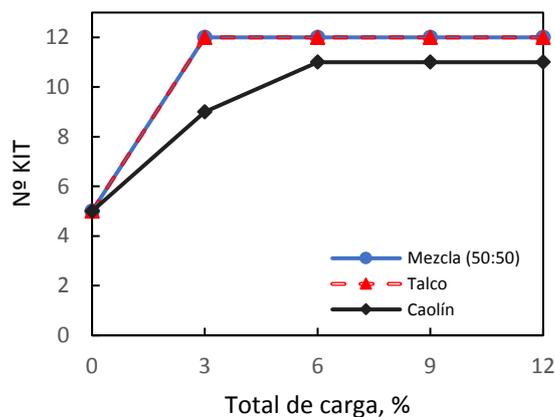


Figura 20. Resultados obtenidos para el ensayo KIT para dispersiones de talco (rojo), caolín (negro) y mezcla 50% (azul).

La resistencia contra la grasa (como se aprecia en la **Figura 20**) alcanza el número de KIT máximo para las dispersiones con mezcla de cargas y para la utilización de talco como carga individual. Para el caolín se quedan en valores ligeramente inferiores y necesita una mayor cantidad de este para lograr su máxima resistencia. No obstante, estos valores de resistencia a la grasa son muy aceptables para numerosas salidas en el mercado como por ejemplo en el empleo de recubrimiento de chocolatinas.

4.2.1.5. Cracking

Como bien se ha comentado en el **Apartado 3.4.6**, el *Cracking* es una característica importante dado que, si se observa rotura en los recubrimientos, las propiedades previamente estudiadas se verán totalmente afectadas.

En la **Figura 21** se muestran las imágenes obtenidas para la muestra de papel de Aralar S.A. recubierta con 6 % de mezcla de cargas. Aunque únicamente se muestran para este recubrimiento, se obtenían prácticamente las mismas imágenes para todos los sistemas.

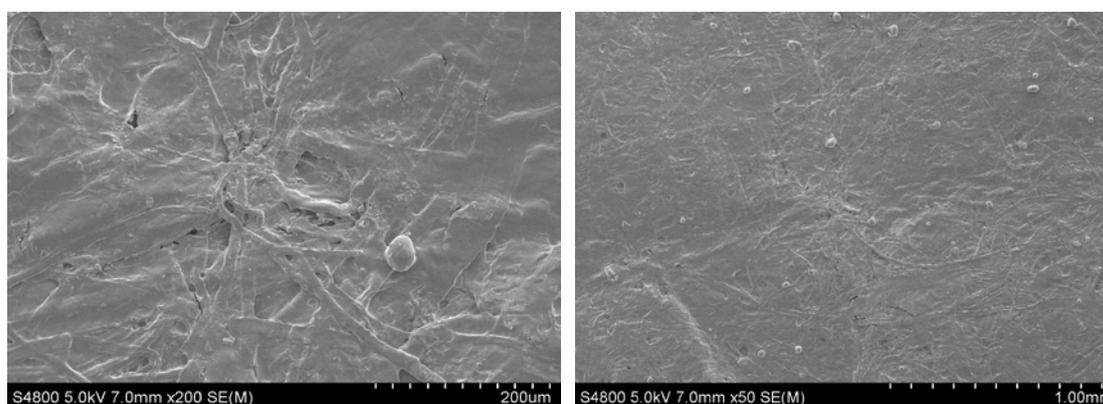


Figura 21. Imágenes recogidas para un 6 % de mezcla de cargas con papel de Aralar S.A. (A) aumento de X200 (escala en barra 200 µm) y (B) aumento de X50 (escala en barra 1 mm).

Observando la **Figura 21**, podemos confirmar que no se generan fisuras en los recubrimientos, por tanto, sus propiedades no se verán afectadas tras doblarlo. En ninguno de los recubrimientos se observaba *cracking* pudiendo afirmar que los sistemas en base de almidón acetilados son sistemas maleables sin riesgo a rotura.

4.2.1.6. Termogravimetría (TGA)

En la **Figura 22** se muestran los resultados obtenidos para el análisis TGA para el papel de Aralar S.A. sin recubrimiento **Figura 22 (A)** y el papel de Aralar S.A. con recubrimiento de mezcla de cargas **Figura 22 (B)**. Se observa la degradación de los compuestos (curva gris) y la derivada de la curva (curva roja) en un mismo gráfico. La derivada sirve para identificar con más exactitud el punto de degradación máxima de los distintos compuestos del papel y su recubrimiento.

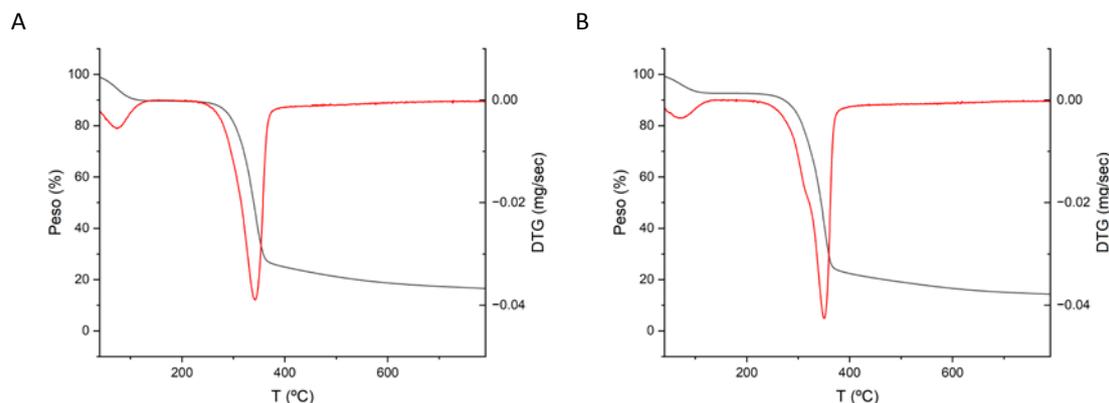


Figura 22. Resultados obtenidos para el ensayo TGA sobre el papel de Aralar S.A. para papeles (A) sin recubrimiento y (B) con recubrimiento usando mezcla de cargas.

Tanto en la **Figura 22 (A)** como en la **Figura 22 (B)** se pueden apreciar dos grandes caídas, la primera, la cual se encuentra entre los 80 y 120 °C, es debido al posible agua absorbida que contenga el papel (Saroja y cols., 2022). La segunda gran caída, donde se observa la degradación del 80% del peso del papel, es debido a la pirólisis de la celulosa (Long y cols., 2015), y ocurre entre los 230 °C y los 370 °C.

A su vez, en la **Figura 22 (B)** alrededor de los 250 °C se observa otro sutil pico, este pico muestra la degradación del almidón (Echeverri y cols., 2011).

4.2.1.7. Ensayos de tracción

Los datos obtenidos para los ensayos de tracción se muestran en la **Figura 23**.

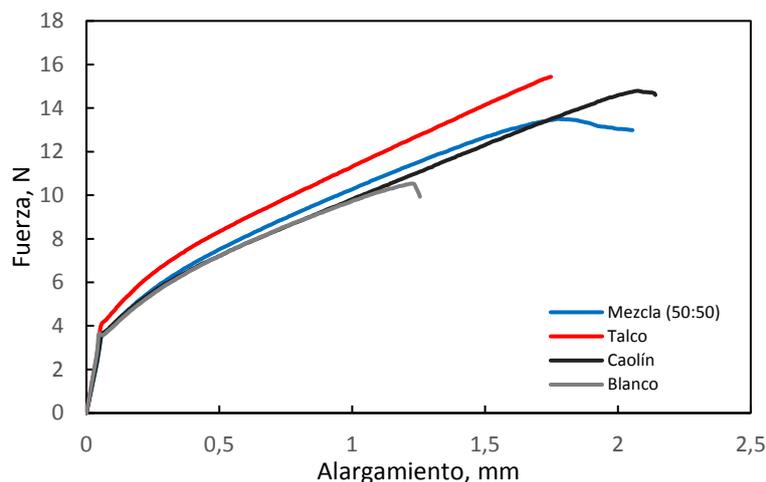


Figura 23. Resultados obtenidos para el ensayo de tracción sobre el papel de Aralar S.A. para dispersiones de talco (rojo), caolín (negro), mezcla 50% (azul) y papel sin recubrimiento o blanco (gris).

En la **Figura 23** se observa la fuerza máxima que resisten los papeles (con y sin recubrimiento) frente al alargamiento. Para obtener el RUT se debe utilizar la **Ecuación 5**, conociendo que la sección para los papeles de Aralar S.A. es de 0,25 mm² y la fuerza

máxima es de 10,53 N para el blanco (papel sin recubrimiento), 14,79 N para el papel con caolín, 15,44 N para papel con talco y 13,5 N para los papeles recubiertos con mezcla de cargas.

Por tanto, los valores de RUT para cada papel son: 42,12 MPa para el blanco, 59,16 MPa para papeles con caolín, 61,74 MPa con talco y 54 MPa con mezcla de cargas.

Como se puede apreciar tanto en los resultados como en la **Figura 23**, al añadirle un recubrimiento al papel de Aralar S.A. su esfuerzo máximo aumenta, proporcionándole mayor resistencia y ductilidad (mayor elongamiento antes de la ruptura) al papel.

4.2.2. Estudio sobre el papel de Saica S.A.

Como bien se ha comentado con anterioridad, en este apartado se introduce un nuevo tipo de carga (microcelulosa). Se comparará si hay mejora o no con respecto a las cargas ya utilizadas anteriormente. Este estudio se realizará de la misma forma que con la utilización del papel de Aralar S.A. como soporte.

4.2.2.1. Ensayo GSM

Los GSM obtenidos para la utilización de mezcla de cargas y utilización de cargas individualmente quedan recogidos en la **Figura 24**.

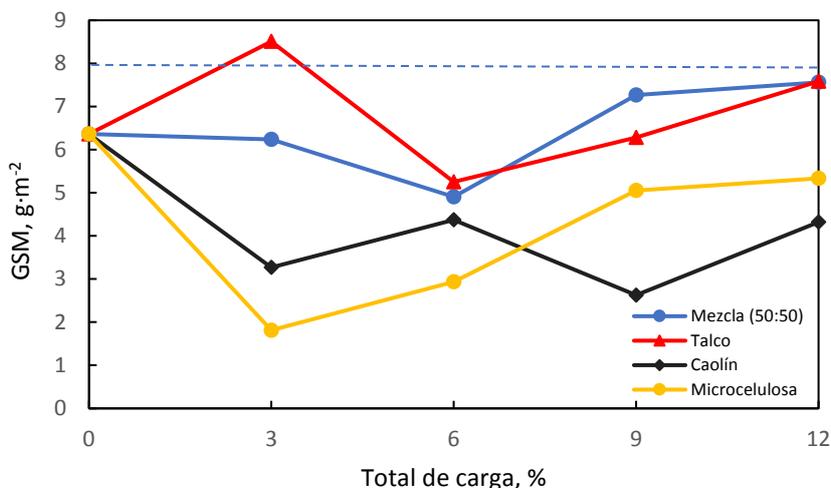


Figura 24. GSM obtenidos para papel de Saica S.A. utilizando talco (rojo) y caolín (negro) individualmente, mezcla de ambos 50% (azul) y microcelulosa (amarillo).

En este caso a diferencia de la utilización del papel de Aralar S.A. como soporte, la mayoría de las dispersiones con sus respectivas proporciones de cargas entran dentro del límite de la empresa (como se puede apreciar en la **Figura 24**). Esto puede ser debido a que el grosor real del recubrimiento en estos papeles es menor. Como se comenta en el **Apartado 3.4.1**, la medida del Doctor Blade estaba fijada en 250 μm y los papeles de Saica S.A. son más gruesos que los papeles de Aralar S.A., dando como resultado una menor cantidad de materia en los recubrimientos de Saica S.A. y, por ende, una disminución de los GSM.

Tampoco se observa una tendencia clara al utilizar distintas cantidades de cargas. No obstante, lo que se busca al medir los GSM es cumplir con el límite acordado por las empresas, cosa que, se logra en la mayoría de los casos. Esto proporciona una mayor versatilidad de estudio, tras estudiar el resto de las propiedades, se podrá elegir entre numerosas alternativas.

4.2.2.2. Ensayos COBB-60 y Ángulo de contacto

Los resultados obtenidos para comprobar la resistencia contra la absorción de agua y la hidrofobicidad o hidrofilia, mediante los resultados de ángulo de contacto, se muestran en la **Figura 25**.

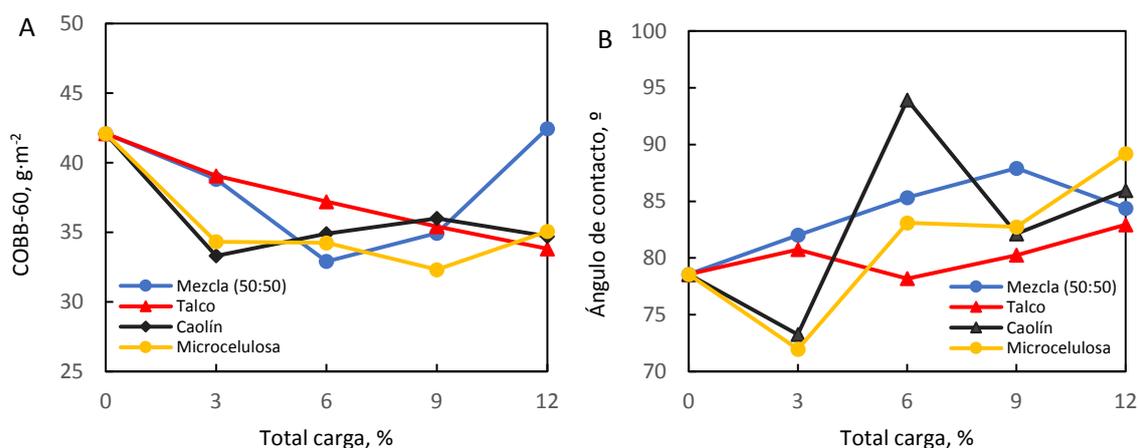


Figura 25. Resultados del (A) análisis COBB-60 y (B) ensayo del ángulo de contacto para papel de Saica S.A. usando mezcla de talco y caolín 50% (azul), únicamente talco (rojo), únicamente caolín (negro) y únicamente microcelulosa (amarillo).

Como se puede apreciar en la **Figura 25 (A)**, a diferencia de los resultados observados sobre el papel de Aralar S.A., los resultados del COBB-60 son muy parejos en todas las dispersiones. Esto es algo lógico, cómo se explica en el **Apartado 4.2.1.2**, el almidón tiene como inconveniente la absorción de agua, siendo este el factor limitante en estos ensayos.

A su vez, se muestran los datos del ángulo de contacto (**Figura 25 (B)**), en los que se observa que únicamente uno de los papeles con recubrimiento (utilizando 6 % de caolín como carga) logra superar los 90°, pudiendo considerarse, así como superficie hidrofóbica. Se debería de poder observar una relación entre el ángulo de contacto y el agua absorbida, dado que a mayor ángulo de contacto menos agua llegará a absorberse. No obstante, no se aprecia esa relación, esto puede ser debido a una mala homogeneización del recubrimiento generando que no en todo el papel haya la misma cantidad de recubrimiento, generando así esa discrepancia entre ambos gráficos de la **Figura 24**.

4.2.2.3. Ensayo contra el vapor de agua (WVP)

A diferencia de investigaciones pasadas y al igual que se realiza en el **Apartado 4.2.1.3** se ha ampliado este ensayo, en el cual, se ha tenido en cuenta el agua que podía llegar a ser absorbida por el papel con recubrimiento expuesto a la alta humedad del horno climatizado.

Por tanto, en la **Figura 26** se muestran los datos obtenidos para el ensayo WVP y posteriormente el promedio del agua absorbida por los papeles de Saica S.A. recubiertos.

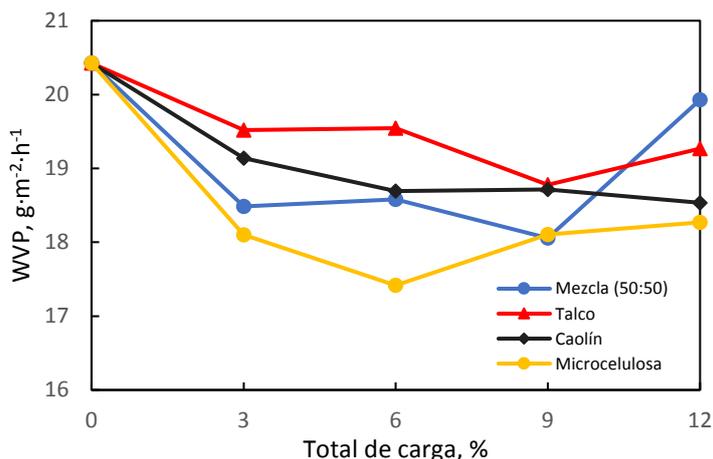


Figura 26. Resultados para ensayo WVP para papel de Saica S.A. usando mezcla de talco y caolín (azul) y utilizando talco (rojo), caolín (negro) y microcelulosa (amarillo) individualmente.

Como se puede apreciar en la **Figura 26**, no se observa gran diferencia en los valores obtenidos para distintos tipos de cargas. No obstante, donde hubo mayor cantidad de cambio fue en la absorción de agua, donde se obtiene un valor promedio de $9,6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ suponiendo más del doble con respecto a los papeles de Aralar S.A. Por tanto, se puede concluir que el paso de vapor de agua utilizando papel de Saica S.A. como soporte es menor al del papel de Aralar S.A.. Esto puede ser debido a la cantidad de almidón que ya contienen los papeles de Saica S.A. lo que supone una mayor absorción de agua.

4.2.2.4. Ensayo contra la grasa (KIT)

Los resultados obtenidos para los ensayos KIT se muestran en la **Figura 27**.

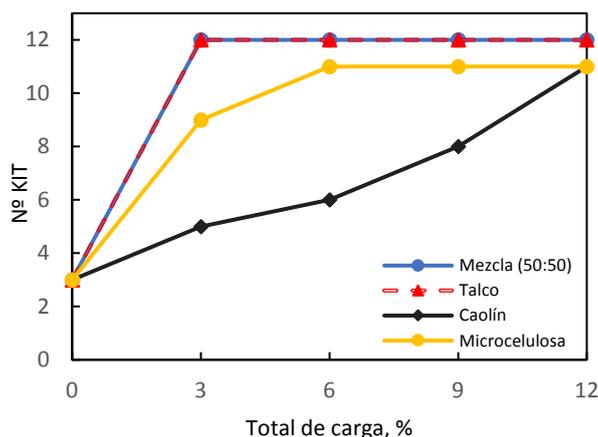


Figura 27. Resultados del KIT para dispersiones sobre el papel de Saica S.A. utilizando talco (rojo), caolín (negro), mezcla de ambos (azul) y microcelulosa (amarillo).

Como se puede apreciar en la **Figura 27**, al aumentar la cantidad de carga utilizada, aumenta la resistencia contra la grasa. También se puede observar como con talco y mezcla de cargas es donde mejores resultados se obtiene, llegando a valores de 12 con pequeñas cantidades de carga. La microcelulosa y sobre todo el caolín necesitan mayores cantidades de carga para poder alcanzar resistencias cercanas a 12. Resultados muy parecidos a los obtenidos en el estudio con el papel de Aralar S.A. como soporte, demostrando así que este sistema gel es muy eficaz contra la grasa, sin depender del sistema soporte en el que se aplique.

4.2.2.5. Cracking

Al igual que con los papeles de Aralar S.A. únicamente se mostrarán las imágenes para la utilización de un 6 % de mezcla de cargas, pero en todos los recubrimientos se obtienen resultados muy parejos. En la **Figura 28**, se muestran las imágenes obtenidas.

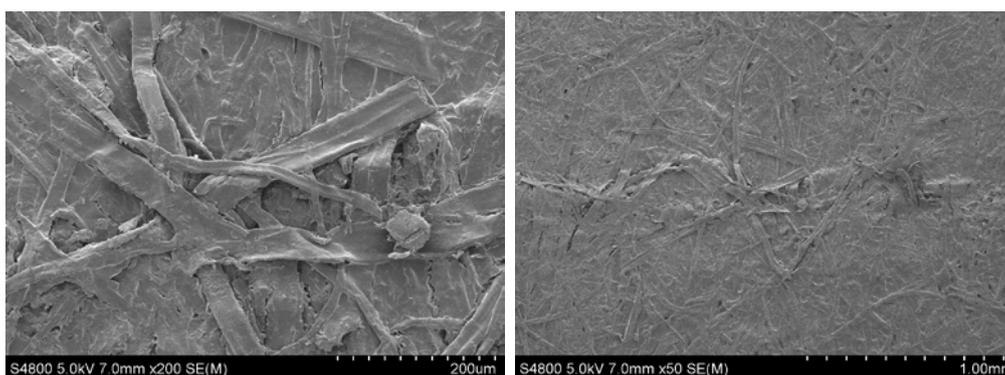


Figura 28. Imágenes recogidas para un 6 % de mezcla de cargas sobre papel de Saica S.A. (A) aumento de X200 (escala en barra 200 μ m) y (B) aumento de X50 (escala en barra 1 mm).

Observando la **Figura 28**, se puede confirmar que no se generan fisuras en los recubrimientos, por tanto, sus propiedades no se verán afectadas tras doblarlo. En ninguno de los recubrimientos se observa *cracking* pudiendo afirmar que los sistemas en base de

almidón acetilado son sistemas maleables sin riesgo a rotura para ambos tipos de papel soporte.

4.2.2.6. Termogravimetría (TGA)

En la **Figura 29** se muestran los resultados obtenidos del análisis TGA para el papel de Saica S.A. sin recubrimiento **Figura 29 (A)** y el papel de Saica S.A. con recubrimiento de mezcla de cargas **Figura 29 (B)**.

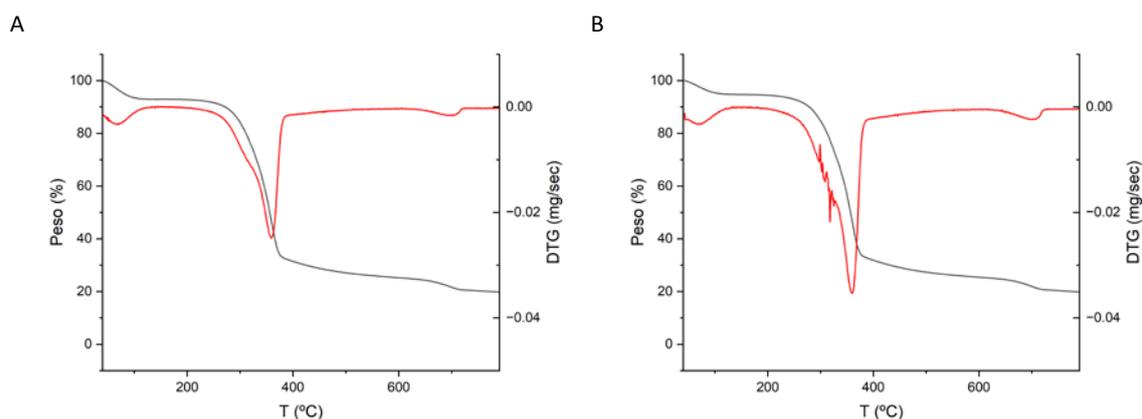


Figura 29. Resultados obtenidos para el ensayo TGA sobre el papel de Saica S.A. para papeles (A) sin recubrimiento y (B) con recubrimiento usando mezcla de cargas.

Tanto en la **Figura 29 (A)** como en la **Figura 29 (B)** se pueden apreciar los dos mismos picos observados en los análisis obtenidos para los papeles de Aralar S.A. (**Figura 22**) la evaporación del agua absorbida por el papel y la degradación de la celulosa. En la **Figura 29 (A)** también se observa la curva de degradación del almidón a unos 300 °C. Aunque este papel no tenga recubrimiento como bien se ha comentado en **Apartado 3.1.1**, el papel de Saica S.A. contiene almidón para mejorar sus propiedades.

En la **Figura 29 (B)** por alrededor de los 300 °C se observan picos raros en la curva de las derivadas, esto, puede ser debido a alguna impureza que tuviera el papel al introducirlo en la máquina.

Por último, comentar el pico observado por los 700 °C, este compuesto es común en ambas figuras, por tanto, es un compuesto del papel de Saica S.A. Este pico puede representar algún residuo de los papeles que han sido reciclados, quedando en el interior de los papeles de Saica S.A.

4.2.2.7. Ensayos de tracción

Los datos obtenidos para los ensayos de tracción se muestran en la **Figura 30**.

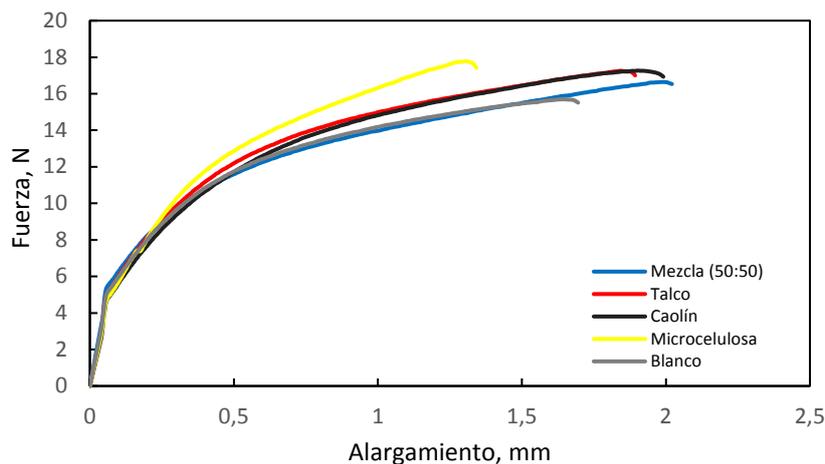


Figura 30. Resultados obtenidos para el ensayo de tracción sobre el papel de Saica S.A. para dispersiones de talco (rojo), caolín (negro), mezcla 50% (azul), microcelulosa (amarillo) y blanco (gris).

En la **Figura 30** se observa la fuerza máxima que resisten los papeles (con y sin recubrimiento) frente al alargamiento. Para obtener el RUT se debe utilizar la **Ecuación 5**, conociendo que la sección para los papeles de Aralar S.A. es de $0,8 \text{ mm}^2$ y la fuerza máxima es de 15,7 N para el papel blanco, 17,27 N para el papel con recubrimiento con caolín, 17,26 N para papel con recubrimiento con talco, 17,78 N para papel recubierto con microcelulosa y 16,64 N para los papeles recubiertos con mezcla de cargas.

Por tanto, los valores de RUT para cada papel son: 19,62 MPa para papel blanco, 21,58 MPa para papeles recubiertos con caolín, 21,57 MPa para papel recubierto con talco, 22,19 MPa para papel recubierto con microcelulosa y 20,8 MPa para papel recubierto con mezcla de cargas.

Como se puede apreciar tanto en los resultados como en la **Figura 30**, al añadirle un recubrimiento al papel su esfuerzo máximo aumenta proporcionándole una mayor resistencia al papel junto con una mayor ductilidad (excepto en el caso de la microcelulosa). Observando la misma tendencia que al utilizar los papeles de Aralar S.A. como soporte.

4.2.3. Estudio de mezcla de talco y caolín en distintas proporciones sobre el papel de Saica S.A.

Este estudio se realizó con el fin de descubrir si cambiar las proporciones de talco y caolín al mezclarlo en una dispersión, mejoraría o empeoraría las propiedades del recubrimiento.

Para ello, se utilizó como base de estudio el utilizar un 6 % de carga total, dado que es el valor que mejores resultados dieron. Por tanto, ya teniendo el estudio realizado utilizando el mismo porcentaje de talco y caolín, se estudió de otras dos formas: utilizando 25 % de talco y 75% de caolín; y utilizando 75 % de talco y 25 % de caolín (siempre con respecto a la cantidad total de carga).

En la **Figura 31** se muestran las caracterizaciones realizadas a los tres recubrimientos. En todos los gráficos se muestra en el eje x la proporción utilizada de talco y caolín, donde el primer valor es la proporción de talco y en segundo lugar la de caolín (tras los dobles puntos).

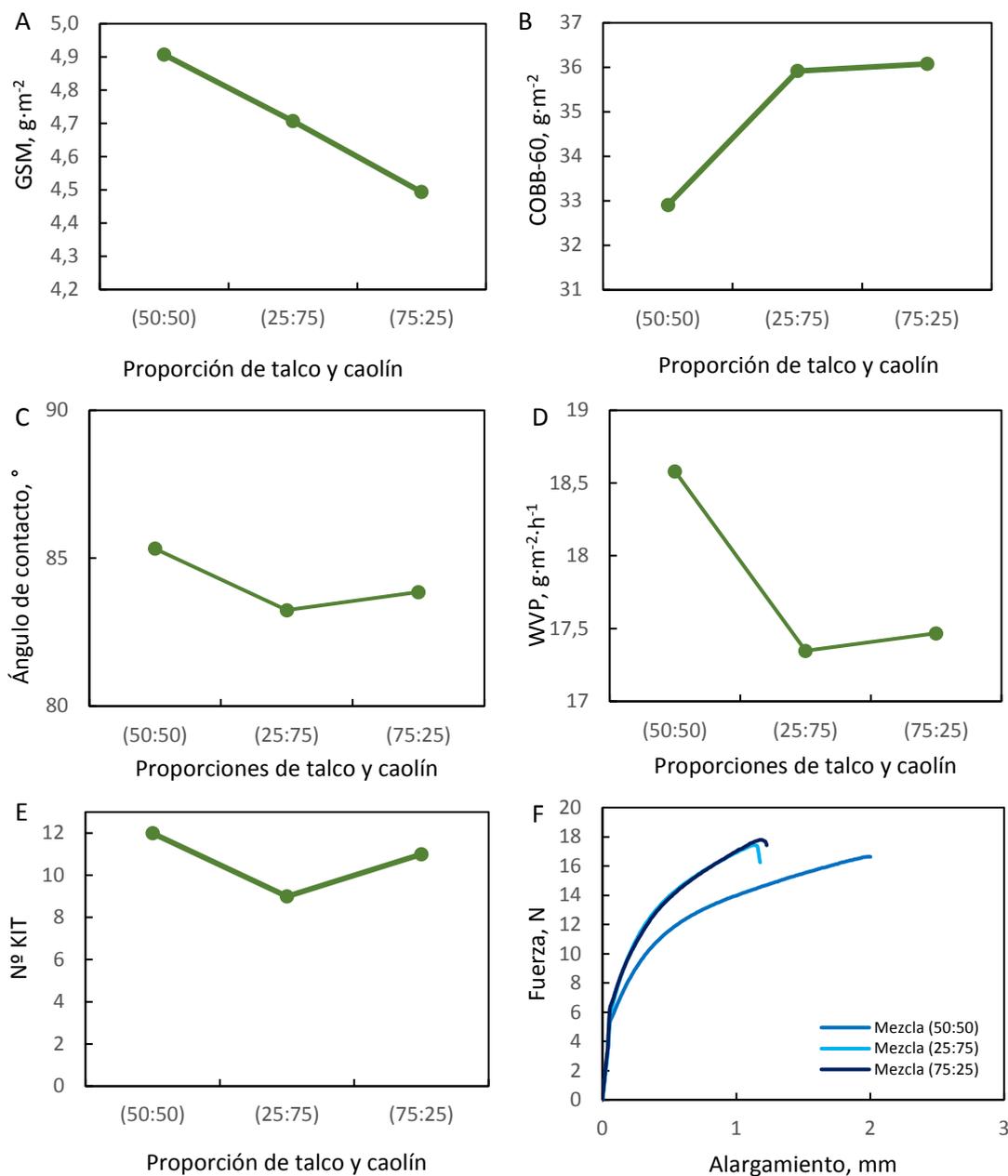


Figura 31. Resultados de A) GSM, B) COBB-60, C) Ángulo de contacto, D) WVP, E) KIT y F) Ensayos de tracción, para papel de Saica S.A. utilizando distintas proporciones de talco y caolín.

Como se puede apreciar no hay gran variación en las propiedades de los recubrimientos al variar las proporciones de talco y caolín. Por lo general en todas las caracterizaciones excepto en la resistencia contra el vapor de agua utilizar una mezcla (50:50) es la mejor opción.

Los GSM entran todos en los valores establecidos por la empresa. En cuando al resultado del KIT, como se puede observar en la **Figura 31 (D)**, al utilizar menos cantidad de talco la resistencia a la grasa disminuye, algo lógico, dado que como ya hemos observado en apartados anteriores, el talco aporta una mayor resistencia contra la grasa que el caolín.

Luego, la resistencia contra la absorción de agua es mejor al utilizar proporciones iguales de talco y caolín, al igual que se obtiene una mayor hidrofobicidad por parte de este recubrimiento.

Por último, observando la **Figura 31 (F)**, se puede apreciar que los recubrimientos con distintas proporciones de talco y caolín logran un mayor esfuerzo máximo, pero presentan una mayor fragilidad.

4.3. ESTUDIO CON ACEITE DE SOJA EPOXIDADO Y ÁCIDO TÁNICO COMO MATRIZ

Como bien se ha comentado en apartados anteriores, en especial en los estudios de resistencia contra la absorción de agua, se ha observado como el inconveniente del almidón es su propiedad de absorción de agua, suponiendo un inconveniente para lograr ser competitivo industrialmente con los recubrimientos realizados a base de polímeros convencionales.

Luego, se decidió comenzar un estudio utilizando otros compuestos naturales y biodegradables que dieran lugar a una resina y no a un gel. Para ello se utilizaron aceite de soja epoxidado y ácido tánico, consiguiendo así otro recubrimiento natural y con posibles propiedades barrera.

Por tanto, este apartado mostrará las ventajas e inconvenientes que se han determinado al utilizar este biofilm como recubrimiento de ambos papeles (Aralar S.A. y Saica S.A.), comparando los resultados con los obtenidos con los recubrimientos hechos en base de almidón acetilado.

4.3.1. Estudio sobre el papel de Aralar S.A.

4.3.1.1. Ensayo GSM

Se realizó un primer recubrimiento con el mismo grosor (250 μm) que en los recubrimientos de almidón acetilado. Al medir los GSM, se obtuvo un valor de $133 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, un valor sumamente elevado teniendo en cuenta el límite de $8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ propuesto por las empresas. Esto se debe a que este recubrimiento (a diferencia del recubrimiento en base de almidón acetilado) no tiene agua que luego se evapora, dando lugar a mayor cantidad de material y mayor grosor del recubrimiento final.

Tras esta observación, se decidió disminuir el grosor del recubrimiento al mínimo posible, variando los grosores del Doctor Blade. Para solventar este problema el Doctor Blade se tuvo que utilizar al mínimo, pero daba lugar a zonas con pequeñas diferencias de grosor, dado que la calibración del Doctor Blade no es del todo perfecta y hay zonas que pueden llegar a depositar menor o mayor cantidad de recubrimiento. Por tanto, se considera un rango de GSM entre los cuales se encontraba el recubrimiento de entre 20 y $40 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$.

Aunque este rango de GSM sigue estando alejado del límite propuesto por las empresas ($8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$), es entre 3 y 6 veces más bajo que los GSM obtenidos inicialmente.

4.3.1.2. Ensayos COBB-60 y ángulo de contacto

En este apartado se espera un gran cambio comparado con el **Apartado 4.2.1.2** (sistema gel de almidón acetilado), dado que esta rama de la investigación surge motivada por lograr gran resistencia contra agua.

Esta propiedad mecánica se ha visto mejorada exponencialmente, obteniendo un valor de COBB-60 de $0,28 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, siendo la absorción de agua prácticamente nula. Esto en parte es gracias al gran entrecruzamiento de cadenas que se obtienen en estos recubrimientos, dificultando la absorción de agua. A su vez, este recubrimiento al igual que en los de base de almidón también puede considerarse como hidrófobo, consiguiendo un valor de 94° .

Estos resultados son muy prometedores y proporcionan una gran esperanza en la lucha contra los recubrimientos generados utilizando polímeros convencionales como el polietileno.

4.3.1.3. Ensayo contra el vapor de agua (WVP)

En el ensayo WVP se obtuvo un resultado de $14,84 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ y una absorción de agua de la muestra en contacto con el vapor de agua de $2,3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, volviendo a ser una mejora con respecto al recubrimiento en base de almidón acetilado y pudiéndose explicar en la diferencia entre un sistema gel y una resina.

4.3.1.4. Ensayo contra la grasa (KIT)

En la resistencia contra la grasa se obtuvo el valor máximo (12) en el ensayo KIT, igualando los resultados obtenidos en los recubrimientos de almidón acetilado con mezcla de cargas y talco como única carga.

4.3.1.5. Cracking

Los resultados obtenidos para el *cracking* se presentan en la **Figura 32**.

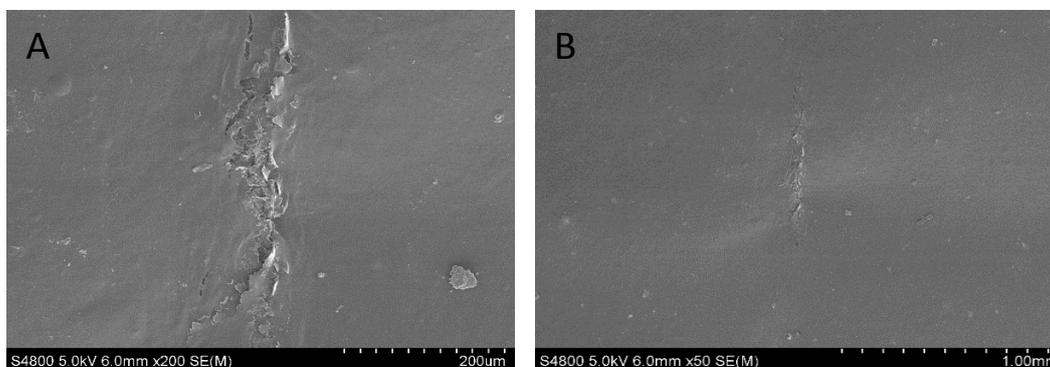


Figura 32. Imágenes SEM recogidas sobre recubrimientos de resina de aceite de soja epoxidado con ácido tánico sobre papel de Aralar S.A. (A) aumento de X200 (escala en barra 200 μm) y (B) aumento de X50 (escala en barra 1 mm).

Observando la **Figura 32**, se puede comentar que sufre de *cracking* al doblarse el papel recubierto. Esto es debido a que la resina es más rígida y, además, en el caso del sistema gel se añadió D-sorbitol como plastificante para evitar el *cracking*. Como se puede apreciar en la **Figura 32 (B)** el papel adopta una apariencia completamente lisa y sin imperfecciones, a diferencia de utilizar el recubrimiento en base de almidón acetilado (**Figura 21**) y a diferencia de lo que se aprecia al utilizar estos mismos recubrimientos (resina) en los papeles de Saica S.A. (**Figura 36**), donde se pueden apreciar las distintas fibras de los papeles.

Esto es un gran problema dado que al ocurrir *cracking* las buenas propiedades que este recubrimiento aporta quedan anuladas. No obstante, se podrían incluir plastificantes a la mezcla, así como cargas que pudieran evitar que ocurriera esto en el sistema. A su vez, observar la buena adherencia papel-recubrimiento y el aspecto que adquiere el mismo, es un resultado muy prometedor en este estudio.

4.3.1.6. Termogravimetría (TGA)

En la **Figura 33** se muestran los resultados obtenidos para el análisis de TGA para el papel de Aralar S.A. con recubrimiento en base de aceite de soja epoxidado.

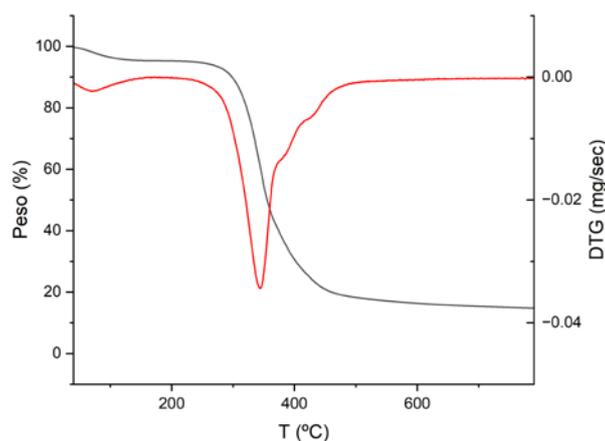


Figura 33. Resultados obtenidos para el ensayo TGA del papel de Aralar S.A. recubierto con aceite de soja epoxidado y ácido tánico.

En la **Figura 33**, al igual que en las **Figuras 29 (A)** y **Figura 29 (B)**, se observan los dos picos comunes, la evaporación del agua absorbida en torno a los 80-120 °C y la degradación de la celulosa entre los 230-370 °C. A su vez, se observan otros 2 picos, esta vez propios únicamente de este recubrimiento, entre los 400 y 510 °C. Uno de esos dos picos está referido al aceite de soja epoxidado (Liu y cols., 2010), el otro, al ácido tánico, pero tras buscar en diversas fuentes bibliográficas, no se ha encontrado información para determinar a cuál de los dos compuestos corresponde cada pico.

4.3.1.7. Ensayos de tracción

Los datos obtenidos para los ensayos de tracción se muestran en la **Figura 34**.

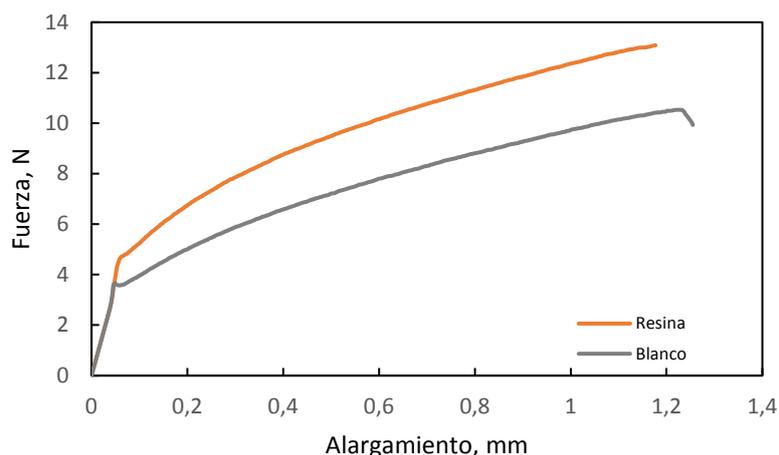


Figura 34. Resultados obtenidos para el ensayo de tracción sobre el papel de Aralar S.A. con recubrimiento de resina (naranja) y el blanco (sin recubrimiento, gris).

El RUT se determina mediante la **Ecuación 5**, dónde la sección es de $0,25 \text{ mm}^2$ y la fuerza máxima de 13,09 N, obteniendo un RUT de 52,34 MPa.

Se observa como el esfuerzo máximo admisible aumenta al usar este recubrimiento, pero en menor medida comparándolo con los recubrimientos en base de almidón acetilado (Figura 21). A su vez, este recubrimiento no le proporciona esa ductilidad vista en la **Figura 23**, proporcionándole únicamente mayor resistencia.

4.3.2. Estudio sobre el papel de Saica S.A.

4.3.2.1. Ensayo GSM

Con los papeles de Saica S.A. ocurre un problema parecido a lo estudiado con los papeles de Aralar S.A. obteniendo una mala distribución del recubrimiento sobre el papel, obteniendo también un rango de GSM. En este caso, los GSM obtenidos oscilan entre 12 y $30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, ligeramente inferiores a los obtenidos con los papeles de Aralar S.A., pero superiores a los límites propuestos por las empresas.

Esto, puede ser por la misma razón estudiada en el **Apartado 4.2.2.1.** donde se comentaba que al tener estos papeles mayor grosor, el recubrimiento final conseguido tras ser aplicado con el Doctor Blade es de menor grosor.

4.3.2.2. Ensayos COBB-60 y ángulo de contacto

Al igual que en el **Apartado 4.3.1.2.** se observa una gran mejoría en esta propiedad barrera, logrando un valor del COBB-60 de $7,63 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. En este caso y como se va a explicar en el Apartado 4.3.2.4. el recubrimiento no se adhiere correctamente al papel soporte, filtrándose parte de él y generando zonas con peores propiedades barrera. Esto hace que el valor sea menor que en los resultados obtenidos en el papel de Aralar S.A. como soporte. No obstante, se obtiene un buen valor dentro de los límites propuestos por la empresa.

Con respecto al ángulo de contacto, se obtiene una gran hidrofobicidad, obteniendo valores de $106,6^\circ$, superiores a los obtenidos con los recubrimientos en base de almidón acetilado, donde únicamente en uno de los casos se llegó a superar los 90° . En la **Figura 35** se puede apreciar una de las imágenes obtenidas con el goniómetro, donde se observa el ángulo de contacto de la gota sobre el papel de Saica S.A. con recubrimiento en base a aceite de soja epoxidado.

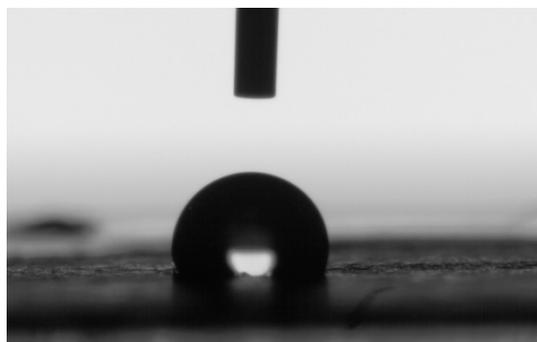


Figura 35. Fotografía del ángulo de contacto de una gota de agua sobre el papel de Saica S.A. recubierto por el sistema en base a aceite de soja epoxidado.

4.3.2.3. Ensayo contra el vapor de agua (WVP)

Para el ensayo contra el vapor de agua se obtuvo un valor de $17,22 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ y una absorción de agua de la muestra circular de $9,48 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, obteniéndose resultados muy parejos a los obtenidos con los recubrimientos en base a almidón acetilado. Esto puede ser debido a la distribución del recubrimiento comentado anteriormente, generando zonas con menor protección. No obstante, en el resultado del COBB-60 se obtuvo una gran mejora sin importar este inconveniente. Por tanto, pudiera ser un problema relacionado con el *cracking* o una saturación de la sílica gel (dado que en los recubrimientos en base de almidón acetilado también se obtienen resultados muy parejos). Para descartar que fuera efecto de saturación de la sílica, se realizó un ensayo introduciendo la misma cantidad de sílica en un tubo, sin cubrirlo con papel y se obtuvo un resultado de WVP de $51,3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ por lo que esta posibilidad quedó descartada.

El estudio de *cracking* se realizará en próximos apartados y así se podrá descartar o no esta posibilidad.

4.3.2.4. Ensayo contra la grasa (KIT)

En los ensayos KIT se obtuvieron unos resultados bastante indeseados, logrando una resistencia de entre 4-5, siendo estos, valores bastante bajos. Este resultado puede ser debido a la forma en la que se adhiere el recubrimiento al papel de Saica S.A. A diferencia de los papeles de Aralar S.A. donde se observaba como el recubrimiento queda superficial al papel (generando una correcta separación entre el papel y el recubrimiento), en los papeles de Saica S.A. el recubrimiento se filtra hacia el papel, pudiendo generar una mala resistencia contra la grasa.

4.3.2.5. Cracking

Los resultados obtenidos para el cracking se presentan en la **Figura 36**.

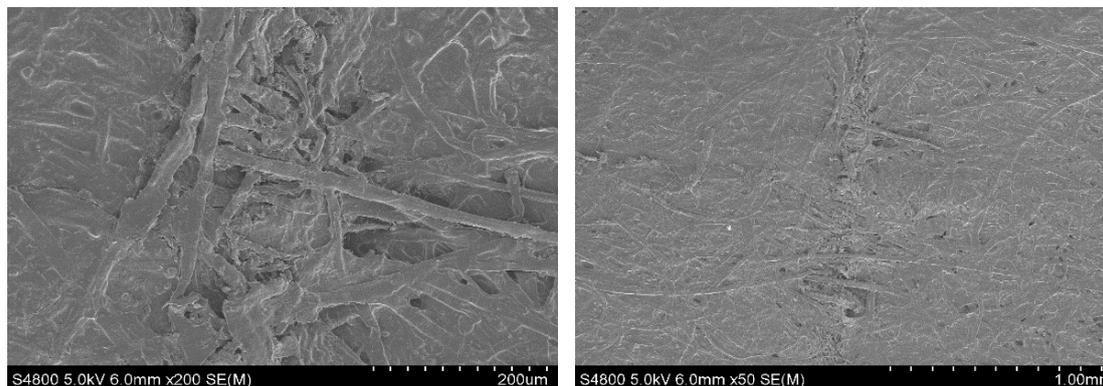


Figura 33. Imágenes SEM recogidas sobre recubrimientos de resina de aceite de soja epoxidado con ácido tánico sobre papel de Saica S.A. (A) aumento de X200 (escala en barra 200 µm) y (B) aumento de X50 (escala en barra 1 mm).

Como se puede observar en la **Figura 36**, el papel recubierto no sufre de *cracking* pudiendo ser doblado sin perder sus propiedades.

Con esto queda descartada la otra alternativa para explicar el dato observado en el ensayo WVP, no obstante, pudiera ser que en los papeles de Saica S.A. este recubrimiento se adhiriera peor que en los papeles de Aralar S.A. dando como resultado dicho resultado. La mala adherencia del recubrimiento en estos papeles, puede ser debido a su mayor grosor, dificultando (más que en los papeles de Aralar S.A.) la homogeneidad en la deposición del recubrimiento. También, el encolado que lleva este papel, puede generar una mala adherencia entre el papel y el recubrimiento.

4.3.2.6. Termogravimetría (TGA)

En la **Figura 37** se muestran los resultados obtenidos para el análisis TGA del papel de Saica S.A. con recubrimiento en base de aceite de soja epoxidado y ácido tánico.

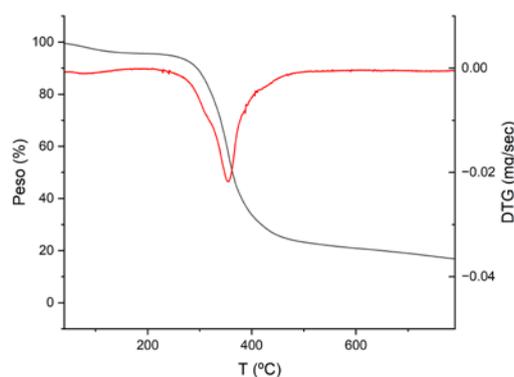


Figura 37. Resultados obtenidos para el ensayo TGA sobre el papel de Saica S.A. para papeles con recubrimientos en base de aceite de soja epoxidado.

En la **Figura 37**, se observan los dos picos comunes, la evaporación del agua absorbida en torno a los 80-120 °C y la degradación de la celulosa entre los 230-370 °C. A su vez, se observa un único pico, entre los 400 y 510 °C. Puede que en este caso la degradación tanto del aceite de soja epoxidado como del ácido tánico coincidan.

En este caso, no se aprecia el pico a 700 °C observado en la Figura x. Esto puede deberse a que el residuo del papel reciclado únicamente se encuentre en algunas partes de los papeles, dado que estos son triturados, mezclados y convertidos en pasta antes de ser secados y producidos.

4.3.2.7. Ensayos de tracción

Los datos obtenidos para los ensayos de tracción se muestran en la **Figura 38**.

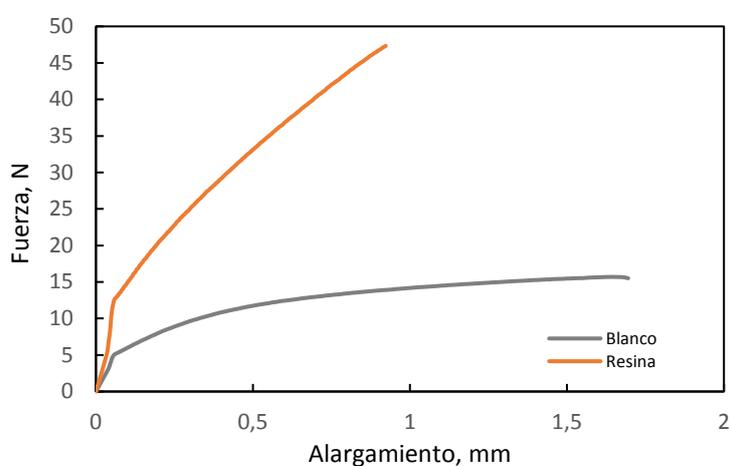


Figura 38. Resultados obtenidos para el ensayo de tracción sobre el papel de Saica S.A. con recubrimiento de resina (naranja) y el blanco (sin recubrimiento, gris).

El RUT se determina mediante la **Ecuación 5**, donde la sección es de $0,8 \text{ mm}^2$ y la fuerza máxima de 47,33 N, obteniendo un RUT de 59,16 MPa.

Se observa como el esfuerzo máximo admisible aumenta considerablemente al usar este recubrimiento, bastante mayor que al utilizar los recubrimientos en base de almidón acetilado (Figura 28). A su vez, este recubrimiento no le proporciona esa ductilidad vista en la **Figura 30**, proporcionándole únicamente mayor resistencia. Esto es debido a las propiedades mecánicas que adquiere el papel con recubrimiento, siendo más resistente pero menos dúctil.

5. CONCLUSIONES

Tras observar los estudios realizados en esta memoria, se pueden obtener varias conclusiones:

En la comparativa entre papeles soporte con el recubrimiento en base de almidón acetilado (gel) se ha observado un comportamiento muy parecido entre utilizar el papel de Aralar S.A. y el de Saica S.A., no obstante, al utilizar el recubrimiento en base de aceite de soja epoxidado (resina) se observa una mayor adherencia entre el recubrimiento y el papel en los papeles de Aralar S.A.

En el caso del sistema gel de almidón acetilado se ha observado como afecta la mezcla de cargas de talco y caolín y la variación en proporciones de esta, así como el efecto de utilizar microcelulosa como carga.

Con respecto a la mezcla de cargas, se han observado mejoras en algunas de las propiedades barrera de los recubrimientos. En el caso del ensayo KIT se observa como con ambos soportes (papel de Aralar S.A. y papel de Saica S.A.) se obtiene un valor máximo de resistencia a la grasa utilizando la mitad del talco necesario que utilizando talco como única carga. Utilizando tanto el papel de Aralar S.A. como el de Saica S.A. como soporte los resultados de las diversas caracterizaciones son bastantes parejos al utilizar mezcla de cargas y talco y caolín individualmente. Uno de los problemas ya explicados es la capacidad de absorción del almidón acetilado, suponiendo un factor limitante en esta investigación y la razón por la cual, no haya tanta variación en la utilización de distintos tipos de cargas.

A su vez, tras estudiar la variación de proporciones de talco y caolín utilizando mezcla de cargas como carga, no se ha observado una mejoría en las propiedades barreras del recubrimiento frente a utilizar talco y caolín en mismas proporciones. Al contrario, supuso un empeoramiento de las propiedades barrera excepto en los ensayos de tracción.

La viabilidad de utilizar microcelulosa como carga se realizó únicamente en los papeles de Saica S.A. en el sistema gel y comparándolo con el resto de las cargas no supuso gran mejoría, pudiendo considerarse como una opción más para las empresas a la hora de elegir un material como carga.

En cuanto a la comparativa entre los sistemas utilizados, un recubrimiento (gel) en base de almidón acetilado o un recubrimiento (resina) en base de aceite de soja epoxidado, se han observado con este último resultados muy alentadores, mejorando considerablemente las propiedades barrera con respecto a los recubrimientos en base de almidón acetilado. Cabe destacar que, uno de los grandes inconvenientes es no sobrepasar los GSM acordados con las empresas y con este recubrimiento no se logra cumplir dicho requisito. A su vez, en los papeles de Aralar S.A. se observa *cracking*, suponiendo la depreciación de las prometedoras propiedades barreras. No obstante, la adherencia de este recubrimiento sobre los papeles de Aralar S.A. es asombrosa y muy prometedora, con la ayuda de plastificantes o diversas cargas, este problema podría llegar a solventarse.

No obstante, las propiedades barrera al utilizar los recubrimientos en base de aceite de soja epoxidado mejoran mucho (excepto en los ensayos KIT utilizando el papel de Saica S.A. como soporte), logrando solucionar el gran problema observado tanto en investigaciones pasadas como en esta investigación, de cara a la resistencia contra la absorción de agua, entrando dentro de los límites propuestos por las empresas, pudiendo barajarse la implementación de estos recubrimientos en sus sistemas productivos.

En general, los recubrimientos en base de almidón acetilado, al ser resistentes contra la grasa, pero no contra el agua, se podrían utilizar para envoltorios de alimentos grasos que se almacenen en lugares secos (como los armarios). Los envoltorios de chocolatinas o galletas, son un buen ejemplo. Estos recubrimientos estarían destinados a las zonas del envoltorios que están en contacto con los alimentos, evitando exposiciones ambientales. Para recubrimientos que tuvieran que estar en contacto ambiental (mayor exposición a humedad o agua) se podrían utilizar los recubrimientos en base de aceite de soja epoxidado.

6. PROYECCIÓN A FUTURO

Todavía queda mucho por investigar en el mundo de los biofilms y concretamente en este proyecto, a medida que se investiga surgen nuevas dudas y nuevos retos que desarrollar.

Con el fin de demostrar la biodegradabilidad de estos recubrimientos o el impacto medioambiental que pudieran generar, se propone realizar un estudio de biodegradabilidad de los biofilms. Es importante que las materias primas utilizadas provengan de medios naturales y de fuentes renovables, pero también hay que determinar el impacto medioambiental que generan frente a la gran contaminación generada por los recubrimientos realizados en base de polímeros convencionales.

Al haberse observado *cracking* en los recubrimientos en base de aceite de soja epoxidado sobre papeles de Aralar S.A., sería interesante realizar un estudio implementando plastificante a estos recubrimientos, para observar si se pudiera paliar este problema o no. A su vez, también se podría intentar implementar cargas en este sistema (resina), para observar las interacciones que generan en la estructura del recubrimiento y si mejoran o no las propiedades barrera. En el ensayo KIT sobre los papeles de Saica S.A. se obtiene un valor bastante malo (4-5). La incorporación de talco (carga que mejores resultados ha dado contra la grasa) en el recubrimiento podría paliar este problema.

Por último, otro gran reto es la realización de un sistema multicapa con ambos recubrimientos, pudiendo estudiarse dos alternativas. La primera, en la cual se utilizaría una primera capa del recubrimiento en base de almidón acetilado (gel) y después una capa de recubrimiento en base de aceite de soja epoxidado (resina), logrando así una buena resistencia contra el agua (con la resina) y una buena resistencia contra la grasa evitando además el *cracking* (gel). La segunda alternativa consistiría en realizar un sistema multicapas por ambas caras del papel, por una parte, se recubriría con el gel y por la otra cara, con la resina, pudiendo utilizarse para productos que requieran de una buena resistencia contra la grasa en el interior (recubrimiento gel) y una buena resistencia contra el agua en el exterior (recubrimiento resina).

Por último, la empresa de Saica S.A. la cual utiliza papeles reciclados, desea poder reciclar los papeles recubiertos para favorecer y fomentar la economía circular. Por tanto, uno de los estudios a realizar sería el de repulpabilidad. Los biofilms al intentar ser reciclados podrían genera grumos y aglutinarse, dificultando su futura reutilización. Este estudio, mostraría la viabilidad o no del reciclado de los papeles recubiertos, determinando cual de los dos sistemas (gel o resina) tendría mejores resultados. En base a la química de los sistemas, parece evidente que el sistema de resina dará peores resultados que el sistema gel.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Acosta, H. A., Villada, H. S., & Prieto, P. A. (2006). Envejecimiento de almidones termoplásticos agrios de yuca y nativos de papa por microscopía de fuerza atómica. *Información tecnológica*, 17(3), 71-78.
- Aguilera, J. R., Venegas, V., Oliva, J. M., Sayagués, M. J., de Miguel, M., Sánchez-Alcázar, J. A., Arévalo-Rodríguez, M. & Zaderenko, A. P. (2016) Targeted multifunctional tannic acid nanoparticles. *The Royal Society of Chemistry Advances*, Vol 6, p7279-7287
- Altuna, F. I., Riccardi, C. C., Ruseckaite, R. A., & Stefani, P. M. (2011). Curado no-isotérmico de mezclas epoxi-aceite de soja epoxidado-anhídrido. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2(4), 69-80.
- Arayapranee, W., Na-Ranong, N., & Rempel, G. L. (2005). Application of rice husk ash as fillers in the natural rubber industry. *Journal of applied polymer science*, 98(1), 34-41.
- Avendaño Aranciaga, J. *Gas Y Petróleo En La Economía Mundial 2020-2022*.
- Cano, A., & Mercier, S. (2013). Estudio y simulación numérica de ensayos de tracción en aceros. *Universidad de Lorraine, METZ*.
- Chuiza-Rojas, M. R., Rodríguez-Basantes, A. I., & Brito-Moína, H. L. (2020). Producción de láminas de plástico biodegradables a partir del almidón de arracacia xanthorrhiza. *Domino de las Ciencias*, 6(2), 981-994.
- Cordero-Fernández, D., García-García, L., Bordallo-López, E., & Dopico-Ramírez, D. (2013). Obtención de celulosa microcristalina a partir del bagazo de la caña de azúcar. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 47(1), 57-63.
- Danov, S. M., Kazantsev, O. A., Esipovich, A. L., Belousov, A. S., Rogozhin, A. E., & Kanakov, E. A. (2017). Recent advances in the field of selective epoxidation of vegetable oils and their derivatives: a review and perspective. *Catalysis Science & Technology*, 7(17), 3659-3675.
- de Lorena Ramos-García, M., Romero-Bastida, C., & Bautista-Baños, S. (2018). Almidón modificado: Propiedades y usos como recubrimientos comestibles para la conservación de frutas y hortalizas frescas. *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha*, 19(1).
- Echeverri, N., Montoya, Ú., Zuluaga, R., Castro, C., & Gañán, P. (2011). Películas de almidón de papa reforzadas con celulosa bacteriana. *Revista ReCiTeIA*.
- European Parliament. (2019). *Parliament seals ban on throwaway plastics by 2021*.
- Franco, A. D. (2002). *Aceite de soja. Alimentos argentinos*.
- Gómez Soto, M. (2014). Estudio de compósitos de polipropileno y policaprolactama con nanopartículas esféricas y laminares de sílice y caracterización de sus propiedades.

Gonzalez, S. (2022). Preparación de recubrimientos biodegradables para papel con propiedades barrera. Trabajo Fin de Grado universidad del País Vasco.

Hermida, É. B. (2011). Guía Didáctica. Polímeros. Buenos Aires: Saavedra, 789.

Jambeck, J. R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., ... & Law, K. L. (2015). Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347(6223), 768-771.

Liu, Z., & Erhan, S. Z. (2010). Ring-opening polymerization of epoxidized soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87(4), 437-444. Prieto-Méndez, J. (2010). Acetilación y caracterización del almidón de cebada. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 6(1), 32-43.

Long, Z., Wu, M., Peng, H., Dai, L., Zhang, D. y Wang, J. (2015). Preparación y mecanismo resistente al aceite de papel a prueba de aceite de quitosano/almidón catiónico. *BioRecursos*, 10 (4), 7907-7920.

Martín Ayerdi, A. (2022). Improving the barrier properties of packaging paper by biopolymer based coatings. Trabajo Fin de Máster Universidad del País Vasco.

Martinez Ruiz, D. C. (2021). Reacciones de epoxidación de aceite de soja catalizadas por un sólido de dioxomolibdeno (VI) tipo MOF.

Nyflött, Å. (2017). Structure-Performance Relations of Oxygen Barriers for Food Packaging (Doctoral dissertation, Karlstads universitet).

Petersson, L., & Oksman, K. (2006). Biopolymer based nanocomposites: comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. *Composites Science and Technology*, 66(13), 2187-2196.

Rajo-Nieto, E., & Montoto Martínez, T. (2017). Basuras marinas, plásticos y microplásticos: orígenes, impactos y consecuencias de una amenaza global.

Santaella, A. P., & Ureña, G. (2017). La importancia del ácido tánico en nuestros días. *MoleQla: revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide*, (25), 13.

Sanyang, M. L.; Sapuan, S. M.; Jawaid, M.; Ishak, M. R.; Sahari, J. Effect of plasticizer type and concentration on physical properties of biodegradable films based on sugar palm (arenga pinnata) starch for food packaging. *J. Food Sci. Technol.* 2016, 53 (1), 326-336.

Saroha, V., Khan, H., Raghuvanshi, S., & Dutt, D. (2022). Preparation and characterization of PVOH/kaolin and PVOH/talc coating dispersion by one-step process. *Journal of Coatings Technology and Research*, 19(4), 1171-1186.

Solano-Doblado, L. G., Alamilla-Beltrán, L., & Jiménez-Martínez, C. (2018). Películas y recubrimientos comestibles funcionalizados. *TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, 21.

Valero-Valdivieso, M. F., Ortigón, Y., & Uscategui, Y. (2013). Biopolímeros: avances y perspectivas. *Dyna*, 80(181), 171-180.

Velásquez, J. A., Acevedo, M. F., & Villa, A. (2010). Producción de almidón Zwitteriónico a partir de almidón de papa para la industria papelera. *Revista Investigaciones Aplicadas*.

Villada, H. S., Acosta, H., & Velasco, R. (2007). Biopolímeros naturales usados en empaques biodegradables. *Temas agrarios*, 12(2), 5-13.

8. ANEXOS

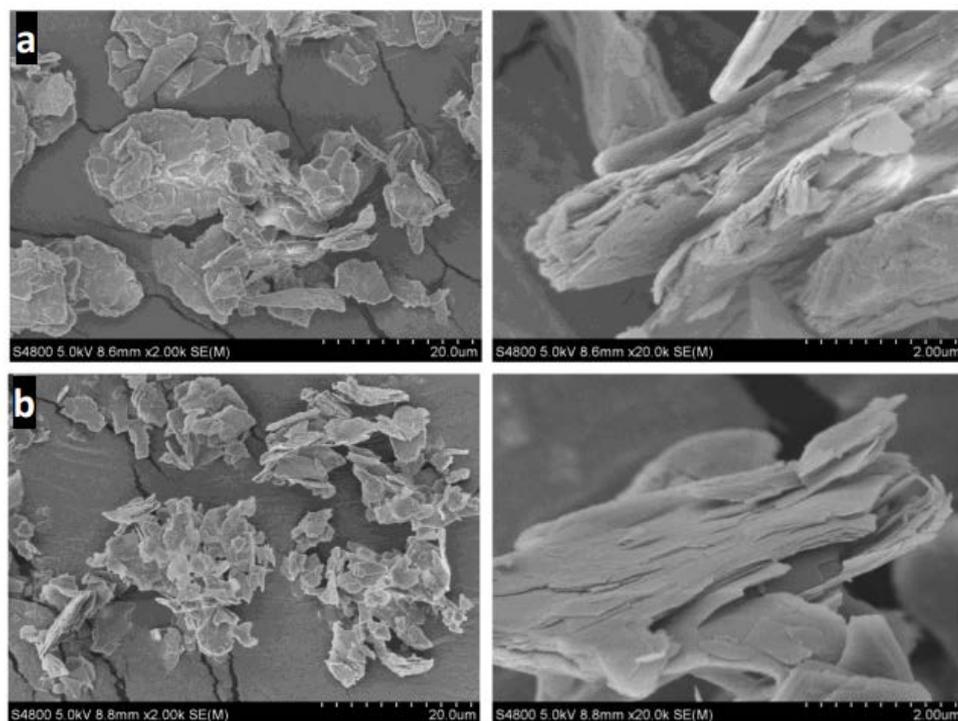


Figura 1A. Imágenes SEM con distintos aumentos a) talco común y b) talco más laminar utilizado. Barra de escala de las imágenes: izquierda a 20 μm y derecha a 2 μm.

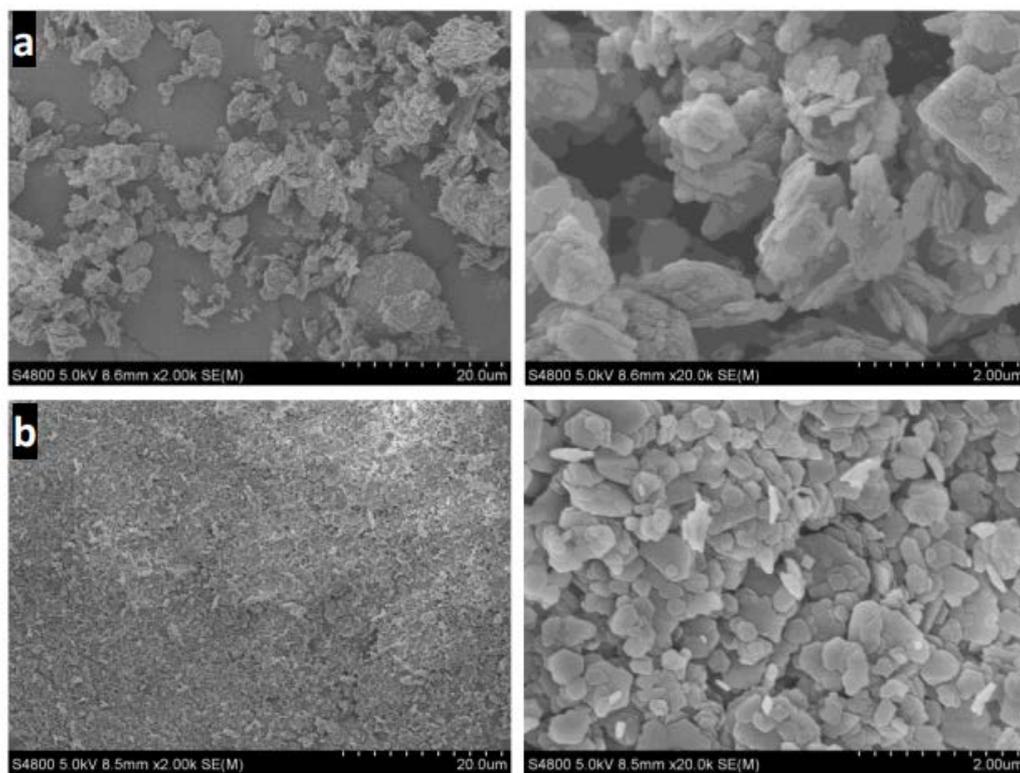


Figura 2A. Imágenes SEM con distintos aumentos a) caolín común y b) caolín más laminar utilizado. Barra de escala de las imágenes: izquierda a 20 μm y derecha a 2 μm.