

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID**  
**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA DE**  
**MONTES, FORESTAL**  
**Y DEL MEDIO NATURAL**



**GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS**  
**AMBIENTALES**

**PROYECTO FIN DE GRADO**

**ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS SOSTENIBLES**  
**PARA EL DESARROLLO DE PROPIEDADES**  
**BARRERA EN PAPELES PARA ENVASE**  
**DESTINADOS AL CONTACTO ALIMENTARIO**

**BORIS SEBASTIAN LANDÍVAR DEL CASTILLO**

**AÑO 2022**



*ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS SOSTENIBLES PARA  
EL DESARROLLO DE PROPIEDADES BARRERA EN  
PAPELES PARA ENVASE DESTINADOS AL  
CONTACTO ALIMENTARIO*

**Autor: Boris Sebastián Landívar del Castillo**

**Directora: Nuria Gómez Hernández**

**Codirectora: Úrsula Fillat Latorre**

**Tutora: Ana San José Fernández**

**AÑO 2022**

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no solo marca el fin del grado sino el fin de una etapa entera de mi vida, el fin de un bonito recorrido a través de esta etapa universitaria. En primer lugar, quiero agradecer a mi madre, quien apoyó mi decisión de estudiar esta carrera en un país distinto a mi lugar de origen y que ha estado siempre apoyándome desde la distancia en cada paso que he dado. Muchas otras personas cercanas como familiares y amigos han sido un gran apoyo durante todo este trayecto; pero quiero agradecer especialmente a mi novia Jackie por estar conmigo en las buenas y en las malas y ayudarme a siempre seguir adelante incluso cuando me encontraba físicamente lejos de todos mis seres queridos de mi país.

A todos los profesores que he tenido durante mi periodo en la universidad, por aportar en mi desarrollo a nivel académico, profesional y muchas veces incluso también personal. No puedo dejar de mencionar a todos los compañeros y amigos que hice durante este camino y que han aportado su granito de arena indirecta e inconscientemente para que el día de hoy este trabajo esté siendo presentado.

Finalmente, quiero agradecer a las personas directamente relacionadas con este trabajo y sin las cuáles el mismo no hubiera sido posible, mis dos directoras Nuria Gómez y Úrsula Fillat y mi tutora Ana San José Fernández. Ellas me han aportado un sinnúmero de conocimientos y me han guiado de excelente manera durante todo el desarrollo del presente TFG; no podría estar más agradecido con ellas. Así como también, con mucha más gente del CIFOR-CSIC y de la Unidad Docente de Química de la UPM que desde mi llegada me acogieron como parte del equipo y del ambiente familiar que tenían.

# HOJA DE CALIFICACIÓN DEL TRABAJO/PROYECTO FIN DE GRADO

TÍTULO
AUTOR
GRADO EN

## MIEMBROS DEL TRIBUNAL

Presidente/a: \_\_\_\_\_

Vocal: \_\_\_\_\_

Secretario/a: \_\_\_\_\_

Reunido el Tribunal de calificación con fecha \_\_\_\_\_. Acuerda otorgar la CALIFICACIÓN GLOBAL de \_\_\_\_\_.

Indicar, en su caso, si se propone la concesión de la mención Matrícula de Honor

PRESIDENTE	SECRETARIO	VOCAL

Informe explicativo de la calificación:

---

---

---

---

---

# **ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS SOSTENIBLES PARA EL DESARROLLO DE PROPIEDADES BARRERA EN PAPELES PARA ENVASE DESTINADOS AL CONTACTO ALIMENTARIO**

Autor: Boris Sebastián Landívar del Castillo

Directoras: Nuria Gómez Hernández & Úrsula Fillat Latorre

Tutora: Ana San José Fernández

Departamento: Sistemas y Recursos Naturales

## **RESUMEN**

Una alternativa al extenso uso del plástico en el envasado destinado al contacto alimentario pueden ser los productos a base de papel. El papel tiene grandes ventajas debido a su elevada versatilidad, su origen natural y renovable, su buena reciclabilidad y su biodegradabilidad; no obstante, se ve limitado por sus escasas propiedades barrera a los gases, al agua y a las grasas. El objetivo principal del presente trabajo fue desarrollar recubrimientos sostenibles capaces de proporcionar propiedades barrera en papeles para envases destinados al contacto con alimentos.

Se estudió el efecto de la adición de tres biopolímeros (cera de carnauba, chitosán, nanocelulosa carboximetilada) y una nanoarcilla en una solución de encolado compuesta por un almidón comercial, utilizado comúnmente en mezclas para recubrimientos en la fabricación de papel. Se caracterizaron propiedades básicas como espesor, rugosidad, brillo y opacidad; y se analizaron las propiedades barrera a los gases (resistencia al paso del aire y tasa de transmisión de vapor de agua), al agua (hidrofobicidad superficial y tasa de mojabilidad, a través de ángulos de contacto estáticos y dinámicos) y a las grasas (resistencia y repelencia).

Los resultados del estudio arrojaron que el recubrimiento con almidón-cera presenta los mejores resultados respecto a la mejora de las propiedades barrera a la transmisión de vapor de agua ( $0,9 \times 10^{-6}$  g/m<sup>2</sup>·Pa·h en condiciones de 23 °C y 50 % de humedad relativa), a la mojabilidad (2,36 %/min) e incluso a la repelencia a las grasas (valor de KIT de 8).

El chitosán es el biopolímero más adecuado para la disminución de la resistencia al paso del aire a través del papel, al alcanzar valores superiores a los 9000 s. Además, presenta ligeras mejoras respecto a la mojabilidad.

Tanto la nanoarcilla montmorillonita como la nanocelulosa carboximetilada no lograron mejorar significativamente ninguna de las propiedades barrera en comparación al control de almidón.

# **STUDY OF SUSTAINABLE COATINGS FOR THE DEVELOPMENT OF BARRIER PROPERTIES IN PACKAGING PAPERS INTENDED TO COME INTO CONTACT WITH FOODSTUFF**

Author: Boris Sebastián Landívar del Castillo

Directors: Nuria Gómez Hernández & Úrsula Fillat Latorre

Tutor: Ana San José Fernández

Department: Systems and Natural Resources

## **ABSTRACT**

An alternative to the extensive use of plastic in food packaging could be paper-based products. Paper has great advantages due to its high versatility, its natural and renewable origin, its good recyclability and its biodegradability; however, it is limited by its poor barrier properties to gases, water and grease. The main objective of this study was to develop sustainable coatings capable of providing barrier properties in paper for food packaging.

It was studied the effect of the addition of three biopolymers (carnauba wax, chitosan, carboxymethylated nanocellulose) and a nanoclay in a sizing solution composed of a commercial starch, commonly used in mixtures for coatings in paper manufacturing. Basic properties such as thickness, roughness, brightness and opacity were characterized; and the barrier properties to gases (air permeance and water vapor transmission rate), to water (surface hydrophobicity and wettability rate, through static and dynamic contact angles) and to grease (resistance and repellency).

The results of the study showed that the starch-wax coating presented the best results regarding the improvement of the water vapor transmission rate ( $0.9 \times 10^{-6} \text{ g/m} \cdot \text{Pa} \cdot \text{h}$  at 23 °C and 50 % relative humidity), wettability rate (2.36 %/min) and even grease repellency (KIT value of 8).

Chitosan is the most suitable biopolymer for reducing air permeance through paper, reaching values above 9000 s. In addition, it presents slight improvements in wettability.

Both montmorillonite nanoclay and carboxymethylated nanocellulose failed to significantly improve any of the barrier properties, compared to the starch control coating.

# ÍNDICE

<b>I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1. Los envases en el consumo alimentario.....	1
1.2. Requisitos de los materiales para envases para contacto con alimentos.....	2
1.2.1. Manipulado y resistencia .....	2
1.2.2. Migración de compuestos .....	3
1.2.3. Protección del producto. Propiedades barrera.....	4
1.2.3.1. Propiedades barrera a los gases .....	4
1.2.3.2. Propiedades barrera al agua .....	6
1.2.3.3. Propiedades barrera a las grasas .....	7
1.3. Ventajas y problemas del envasado plástico .....	8
1.4. Materiales alternativos al envasado plástico .....	11
1.4.1. Vidrio .....	11
1.4.2. Metal .....	12
1.4.3. Papel y Cartón .....	15
1.5. El papel como envase para contacto con alimentos.....	16
1.5.1. Composición y propiedades del papel .....	16
1.5.2. Fabricación de la pasta de celulosa. Pasteado .....	18
1.5.2.1. Pasta mecánica.....	18
1.5.2.2. Pasta química .....	20
1.5.2.3. Proceso semi-químico .....	21
1.5.3. Fabricación de la hoja de papel.....	22
1.5.3.1. Tratamiento previo de la pasta .....	22
1.5.3.2. Fabricación del papel. Parte húmeda.....	23
1.5.3.3. Fabricación del papel. Parte seca.....	24
1.5.4. Tratamientos superficiales del papel .....	25
1.5.4.1. Encolado .....	25
1.5.4.2. Estucado .....	26
1.5.4.3. Multicapa .....	27
1.6. Biopolímeros como materiales de recubrimiento para el papel .....	28
1.6.1. Propiedades de los biopolímeros .....	28
1.6.2. Biopolímeros de origen polisacárido.....	29
1.6.2.1. Almidón .....	29
1.6.2.2. Nanocelulosa .....	31

1.6.2.3. Chitosán.....	33
1.6.3. Biopolímeros de origen lipídico: Cera de carnauba .....	35
1.7. Nanoarcillas como materiales de recubrimiento para el papel: Montmorillonita .....	37
<b>II. OBJETIVOS.....</b>	<b>40</b>
<b>III. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>41</b>
3.1. Materiales .....	41
3.2. Preparación de almidón base y nanocelulosa carboximetilada.....	42
3.4. Estudio de la preparación de las dispersiones de biopolímeros y nanoarcilla .....	43
3.5. Preparación de las mezclas para recubrimiento. Almidón + aditivos .....	46
3.6. Recubrimiento del papel .....	46
3.7. Observación al microscopio de las dispersiones y mezclas para recubrimiento .....	48
3.8. Caracterización de las muestras.....	48
3.8.1. Propiedades básicas .....	48
3.8.2. Propiedades barrera a los gases.....	52
3.8.2.1. Permeancia al aire. Métodos Bendtsen y Gurley.....	52
3.8.2.2. Tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR). Método gravimétrico .....	54
3.8.3. Propiedades barrera al agua .....	55
3.8.3.1. Ángulo de contacto estático con agua. Hidrofobicidad .....	55
3.8.3.2. Ángulo de contacto dinámico. Mojabilidad Dinámica .....	56
3.8.4. Propiedades barrera a las grasas. Resistencia y repelencia a las grasas.....	57
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>58</b>
4.1. Preparación de las mezclas para recubrimiento. Almidón + aditivos .....	58
4.1.1. Cera de carnauba .....	58
4.1.2. Chitosán.....	58
4.1.3. Nanoarcilla montmorillonita .....	59
4.2. Estudio microscópico .....	59
4.3. Caracterización de las muestras.....	61
4.3.1. Propiedades básicas .....	61
4.3.2. Propiedades barrera a los gases.....	66
4.3.2.1. Permeancia al aire. Métodos Bendtsen y Gurley.....	66
4.3.2.2. Tasa de transmisión de vapor de agua. Método Gravimétrico.....	68
4.3.3. Propiedades barrera al agua .....	72
4.3.4. Propiedades barrera a las grasas .....	79
<b>V. CONCLUSIONES .....</b>	<b>82</b>

<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>84</b>
<b>ANEXO I – Informe del Estudio .....</b>	<b>93</b>
1. Condiciones técnicas específicas del estudio.....	93
2. Fases para la realización del estudio.....	93
3. Descripción de tareas.....	93
4. Cronograma.....	94
5. Costes del estudio .....	94

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Producción de plástico por sectores en España en el año 2018.....	1
Figura 2. Aplicaciones finales del plástico en el sector del envase en Europa en 2007.....	2
Figura 3. Esquema de un ensayo de tracción.....	3
Figura 4. Esquema de funcionamiento del método estándar ASTM 3985 para la medida de la permeabilidad al oxígeno de un material. ....	5
Figura 5. Esquema de un sistema de determinación de la tasa de transmisión de vapor de agua por gravimetría. Fuente: Song et al., 2014.....	6
Figura 6. Medida del ángulo de contacto de una gota de líquido. ....	7
Figura 7. Manchas de grasa en envase de material de papel. ....	8
Figura 8. “Isla de plástico” en el Océano Pacífico. ....	10
Figura 9. Esquema simplificado del proceso de fabricación de botellas de vidrio. ....	11
Figura 10. Esquema simplificado del ciclo de vida del aluminio. ....	13
Figura 11. Esquema del proceso productivo del acero por horno eléctrico.....	14
Figura 12. Estructura molecular de la glucosa y la unidad de celobiosa.....	17
Figura 13. Puentes de hidrógeno intra e intermoleculares de las unidades de celulosa.....	18
Figura 14. Esquema de un desfibrador de muela de piedra. ....	19
Figura 15. Esquema del fundamento de refinado de las fibras. ....	19
Figura 16. Esquema de funcionamiento de un desintegrador o pulper. ....	22
Figura 17. Esquema de las etapas y funcionamiento de una máquina de papel en parte húmeda. ....	23
Figura 18. Esquema de funcionamiento de la prensa para alisado de papel. ....	24
Figura 19. Bobinas de papel. ....	25
Figura 20. Prensas encoladoras en distintas configuraciones.....	26
Figura 21. Esquema de una estucadora de labio soplador. ....	27

Figura 22. Estructura química de la amilosa y la amilopectina.....	30
Figura 23. Nanocelulosa bacteriana.....	32
Figura 24. Nanofibras de celulosa vegetal. ....	32
Figura 25. Desacetilación en la estructura de la quitina durante su transformación en chitosán. .....	34
Figura 26. Copernicia prunifera.....	36
Figura 27. Estructura química general de una cera y la cera de carnauba. ....	36
Figura 28. Estructura molecular de la Montmorillonita.....	38
Figura 29. Aditivos empleados. De izquierda a derecha: cera de carnauba, chitosán, montmorillonita y nanocelulosa. ....	41
Figura 30. Cecotec Modelo Mambo 9590.....	42
Figura 31. Dispersión de chitosán con concentración demasiado elevada (izquierda) y concentración adecuada (derecha).....	43
Figura 32. RK Print Coat Instruments Ltd. Modelo K101 con cuchilla.....	47
Figura 33. Papel siendo recubierto con mezcla de almidón-cera. ....	47
Figura 34. Medida del espesor con micrómetro Messmer Büchel. ....	49
Figura 35. Medida de la rugosidad Bendtsen.....	50
Figura 36. Medidor de brillo Hunterlab modelo D48-7.....	51
Figura 37. Equipo ELREPHO 070 para la medida de propiedades ópticas. ....	51
Figura 38. Coordenadas de color CIE L* a* b*.....	52
Figura 39. Medida de la permeancia al aire por el método Bendtsen.....	53
Figura 40. Equipo de ensayos Gurley Hill S-P-S.....	53
Figura 41. Equipo Dataphysics OCA15/plus para la medida de ángulos de contacto.....	55
Figura 42. Imágenes al microscopio de la dispersión de cera al 25 % (a) y la mezcla almidón- cera al 4 % (b). ....	60
Figura 43. Imágenes al microscopio de la dispersión de nanoarcilla al 16 % (a) y la mezcla almidón-nanoarcilla al 4 % (b).....	60
Figura 44. Imágenes al microscopio de la dispersión de chitosán al 16 % (a) y la mezcla almidón-chitosán al 4 % (b).....	61
Figura 45. Imágenes al microscopio de la mezcla almidón-nanocelulosa al 2 %.....	61
Figura 46. Rugosidad Bendtsen para los distintos recubrimientos aplicados.....	62
Figura 47. Espesor en micras para los distintos recubrimientos aplicados. ....	63
Figura 48. Porcentaje de brillo de los distintos papeles recubiertos. ....	63
Figura 49. Porcentaje de opacidad y blancura de los papeles recubiertos.....	65
Figura 50. Resistencia al paso del aire para los distintos tratamientos. ....	66

Figura 51. Masa ganada por el cloruro de calcio en gramos a lo largo de 48 horas al 90 % de humedad relativa. ....	69
Figura 52. Ángulos de contacto estático de los diferentes tratamientos. ....	72
Figura 53. Ángulos de contacto medidos y diámetro de bases calculadas para el papel de origen en función del tiempo. ....	74
Figura 54. Evolución de los ángulos de contacto normalizados (AN) y bases normalizadas (BN) para el papel de origen y el control de almidón. ....	75
Figura 55. Evolución de los ángulos de contacto normalizados (AN) y bases normalizadas (BN) en función del tiempo en segundos) para cada tipo de aditivo empleado en el recubrimiento del papel. ....	76
Figura 56. Tasa de mojabilidad para los distintos tratamientos calculadas a los 60, 120 y 300 s. ....	77
Figura 57. Tasa de mojabilidad por minuto y bases máximas alcanzadas para los distintos recubrimientos. ....	78
Figura 58. Resistencia a las grasas por el método de trementina (ISO 16532-3) para los distintos recubrimientos. ....	80
Figura 59. Repelencia a las grasas por el método de aceite de ricino (ISO 16532-2) para los distintos recubrimientos. ....	80

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros evaluados en la dispersión de los aditivos. ....	45
Tabla 2. Composición porcentual de las mezclas empleadas en el recubrimiento del papel. ....	48
Tabla 3. Propiedades ópticas de los papeles recubiertos. ....	64
Tabla 4. Transmisión de vapor y permeabilidad al vapor de agua a las 24 horas para los distintos tratamientos. ....	70

# I. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Los envases en el consumo alimentario

El ser humano desde tiempos inmemorables ha tenido la necesidad de transportar productos y mantenerlos en buenas condiciones, por ejemplo, se podría considerar como uno de los primeros envases el uso de cantimploras hechas con pieles de animales o incluso el uso de hojas para envolver y transportar la carne conseguida en la caza (Paine & Paine, 1992). Con el paso del tiempo los envases han ido evolucionando y cambiando tanto en forma como en material, yendo desde aquellos envases rústicos y orgánicos usados por nuestros antepasados hasta los envases más modernos hechos de diversos materiales como plásticos, aluminio, metales, cartón, entre otros; no obstante, a pesar de los cambios, la función principal sigue siendo la misma: el transporte, almacenaje y conservación adecuada de los productos.

En la actualidad el envase y embalaje tiene un uso muy extendido pues es aplicado a prácticamente todos los productos que se consumen diariamente. Solo en el 2019 se generaron en Europa aproximadamente 79,3 millones de toneladas de residuos provenientes netamente del envasado y esto es una tendencia que va en aumento puesto que este número representa un 2,4 % más en comparación al año previo (Eurostat, 2019). Esta tendencia es la misma en España, donde el principal destino de las materias primas plásticas es el sector del envase y embalaje como se observa en la figura 1; a su vez se conoce que el incremento en la producción de este material para el envase y embalaje fue de hasta el 6,2 % entre el 2018 y el 2019 (MITECO, 2019).

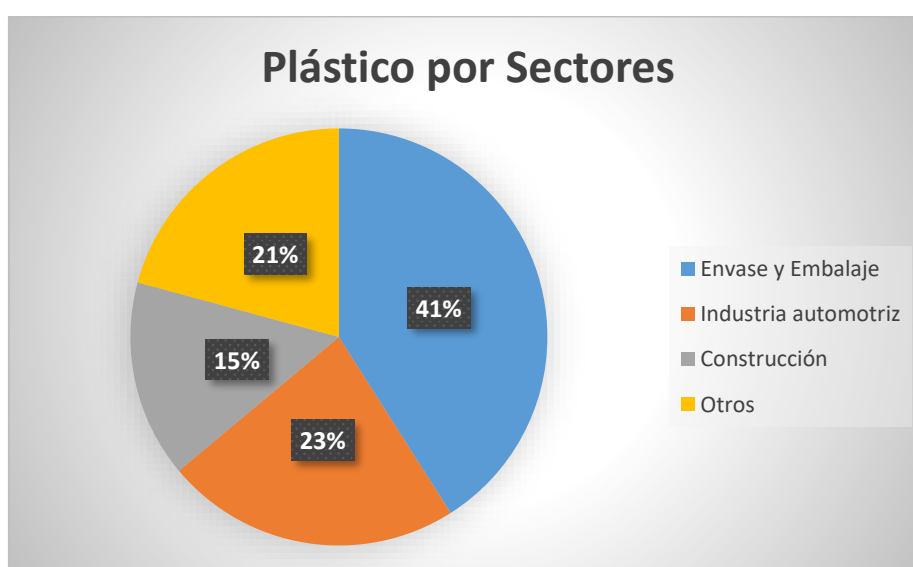


Figura 1. Producción de plástico por sectores en España en el año 2018.  
Fuente: Centro Español de Plásticos, 2019.

Aunque los envases y embalajes están presentes en la comercialización de una inmensa gama de distintos productos, el sector de mayor uso de estos es el sector de los alimentos, donde ya desde el 2007 en Europa se apreciaba la predominancia de este tal como se ve en la figura 2. Como ejemplo, además, tenemos a Cataluña, donde el 80 % al 90 % de los residuos de envases que genera provienen de alimentos y bebidas (García, 2020).

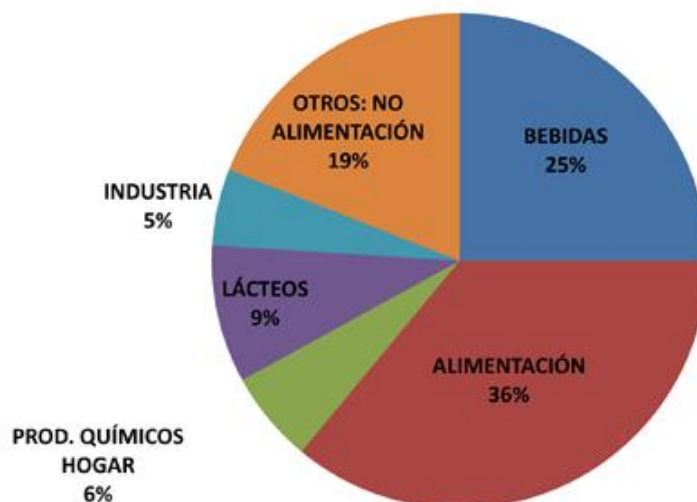


Figura 2. Aplicaciones finales del plástico en el sector del envase en Europa en 2007.  
Fuente: Observatorio del Plástico, AIMPLAS.

Este alto porcentaje está relacionado no solo con el consumo cada vez mayor por parte de la población sino también en la sensibilidad de los alimentos y la necesidad de un envasado que pueda conservarlos y mantener su calidad evitando el deterioro biológico y químico, especialmente en productos frescos. Es así que los materiales destinados a envases alimentarios deben cumplir ciertos requisitos y poseer propiedades que aseguren la correcta conservación de los alimentos.

## 1.2. Requisitos de los materiales para envases para contacto con alimentos

Como se mencionó anteriormente, el objetivo principal de un envase es el transporte, almacenamiento y conservación adecuada del producto. Para alcanzar dicho objetivo, el material que compone el envase debe cumplir con ciertos requisitos en el ámbito de la manipulación del envase, protección del producto, la migración de compuestos y el correcto cierre y sellado.

### 1.2.1. Manipulado y resistencia

En términos generales, los alimentos son productos sensibles, por lo que un envase adecuado para estos debe poseer propiedades mecánicas que permitan la correcta manipulación de los

mismos. Un buen envase debe ser resistente, y por ello es de gran importancia la medida de propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción o elongación en el punto de rotura. Los materiales para envases deben ser lo suficientemente flexibles como para aguantar las fuerzas de compresión, pero manteniendo a la vez su integridad física (Caner et al., 2004).

La resistencia a la tracción, ensayo visto en la figura 3, es la cantidad máxima de tensión que un material puede soportar antes de romperse. Es el valor máximo en la curva de tensión-deformación y cuando se supera dicho valor el material se rompe. Esta es una propiedad intensiva, es decir, que es intrínseca del material y no se ve afectada por la cantidad que haya de este; no obstante, sí que puede verse afectada por factores como la temperatura y los defectos superficiales que pueda poseer el material (Kumar A. , 2021).

La elongación en punto de rotura, también conocida como tensión de fractura, es la relación entre la longitud modificada y la longitud inicial después de la rotura de la muestra de ensayo. Expresa la capacidad de un material para resistir cambios de forma sin generación de grietas. Esta propiedad se puede determinar mediante ensayos de tracción de acuerdo con la norma EN ISO 527 (Djafari, 2017).

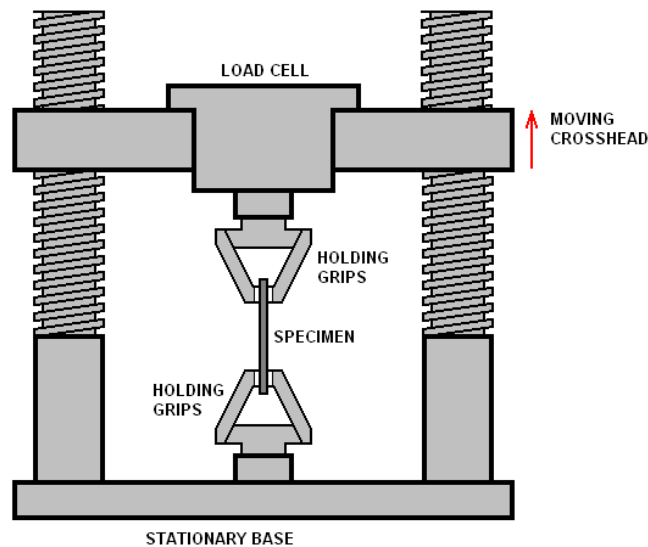


Figura 3. Esquema de un ensayo de tracción.  
Fuente: Engineering Archives®.

### 1.2.2. Migración de compuestos

Cuando se habla de alimentos, se hace referencia a un producto que será ingerido posteriormente por la población, por lo tanto, se debe tener extremo cuidado de que los envases empleados no pongan en riesgo la salud de los consumidores.

Es así que en este sentido se encuentra el reglamento N° 1935/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 27 de octubre de 2004 sobre los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos. En dicho reglamento se establece que cualquier material para contacto alimentario no debe transferir componentes en cantidades que pueda representar peligro para la salud humana o provocar modificaciones en la composición de los alimentos o en sus características organolépticas (olor, color, sabor).

### 1.2.3. Protección del producto. Propiedades barrera

Además de los requisitos relacionados con la salud del consumidor y la manipulación del envase, existen otros enfocados en la correcta contención, cierre y sellado del producto; a estos se les denomina propiedades barrera. Un correcto diseño de envase resulta del balance entre las propiedades barrera del material que lo compone, el cumplimiento de los requisitos de protección y transporte, y las consideraciones económicas relacionadas a la fabricación del mismo.

La propiedad barrera de un material puede definirse como la resistencia o la oposición al paso de cualquier molécula o compuesto a través de la estructura de este. Es así, que este tipo de propiedades están definidas mayormente por la permeabilidad del material tanto al agua, como a los gases y las grasas; siendo más importante uno que otro dependiendo del tipo de producto que vaya a ser envasado. Cuanto mayor sea la permeabilidad, el valor útil de la barrera disminuye (Valentas et al., 1997); es por ello que disminuir la permeabilidad y permeancia del material con propiedades barrera es muy importante.

Existen diversas variables que deben tenerse en cuenta cuando se habla de la permeabilidad y la propiedad barrera de un material. El peso molecular de los materiales poliméricos puede afectar en pequeña medida a estas propiedades; el uso de plastificantes, así como también las elevadas temperaturas pueden alterar la permeabilidad. Además de las anteriores, una de las variables más importantes es la estructura química del compuesto contenido por el material (Valentas et al., 1997). Es así que las propiedades barreras se pueden dividir en tres grandes grupos según el tipo de compuesto contenido.

#### 1.2.3.1. Propiedades barrera a los gases

La propiedad barrera a los gases es muy importante, empezando por la barrera al oxígeno, ya que la presencia de este es imprescindible para los microorganismos aeróbicos que deterioran los alimentos y disminuyen sus propiedades nutricionales. Además, la calidad de los alimentos está determinada también por su aroma y sabor, el cual es el resultado de una compleja

interacción entre cientos de compuestos; si uno de estos constituyentes del aroma y sabor se ven alterados, la calidad del alimento se vería comprometida. Esta reducción en la calidad del producto puede deberse a una oxidación de los componentes involucrados en el aroma debido al ingreso de oxígeno en la atmósfera interna del envase (Miller & Krochta, 1997).

La permeabilidad de un material al oxígeno puede ser medida a través de diversos ensayos, siendo el más común el método estándar ASTM 3985 (mostrado en la figura 4) donde se mide el incremento del oxígeno en un flujo de gas de nitrógeno provocado por un flujo de gas de oxígeno puro separando ambos flujos por una membrana con el material de estudio. También puede medirse a través de las diferencias de presiones entre dos cámaras según el método ASTM D 1434-82. El principio detrás de estas medidas es que las moléculas de oxígeno se transportan a través de los poros del material estudiado; es así que una forma indirecta de medir la permeabilidad al oxígeno o al menos de proporcionar una idea del transporte de este a través de un material, es la medida de la porosidad o la resistencia al paso del aire, donde a mayor porosidad, menor será la resistencia al paso del aire y por ende mayor la transferencia de oxígeno.

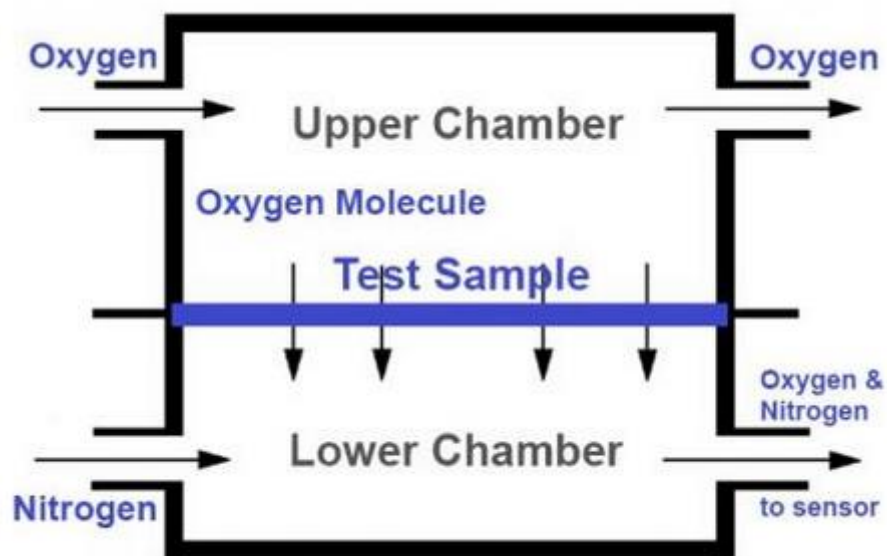


Figura 4. Esquema de funcionamiento del método estándar ASTM 3985 para la medida de la permeabilidad al oxígeno de un material.  
Fuente: Qualitest™.

El vapor de agua es otro gas que debe ser tenido en cuenta, ya que si el material barrera es muy permeable a este, las condiciones favorables para el alimento pueden verse alteradas, ya sea porque requiere mantener su humedad sin perderla (como el caso de las futas y verduras) o porque no debe absorber humedad (como el caso de los frutos secos) (Ahankari et al., 2021). Además, el transporte de alimentos suele hacerse en condiciones de baja temperatura y elevada

humedad relativa (con valores cercanos al 90 %) por lo que la barrera al vapor de agua cobra mucha importancia en el transporte y almacenamiento.

La barrera al vapor de agua suele medirse a través de su tasa de transmisión (Water Vapor Transmission Rate-WVTR). Esta medida indica la cantidad de vapor de agua que atraviesa la barrera por unidad de área y tiempo (Song et al., 2014). El procedimiento para la medición de esta propiedad puede realizarse siguiendo distintas normas (ISO 2528, TAPPI T464, ASTM E96-95); no obstante, todas ellas siguen el mismo fundamento: la determinación del peso ganado por una sal higroscópica dentro de una cápsula cerrada, cuyo único contacto con una atmósfera exterior de humedad conocida es a través de una superficie establecida del material barrera testeado. El esquema de este fundamento puede ser observado en la figura 5.

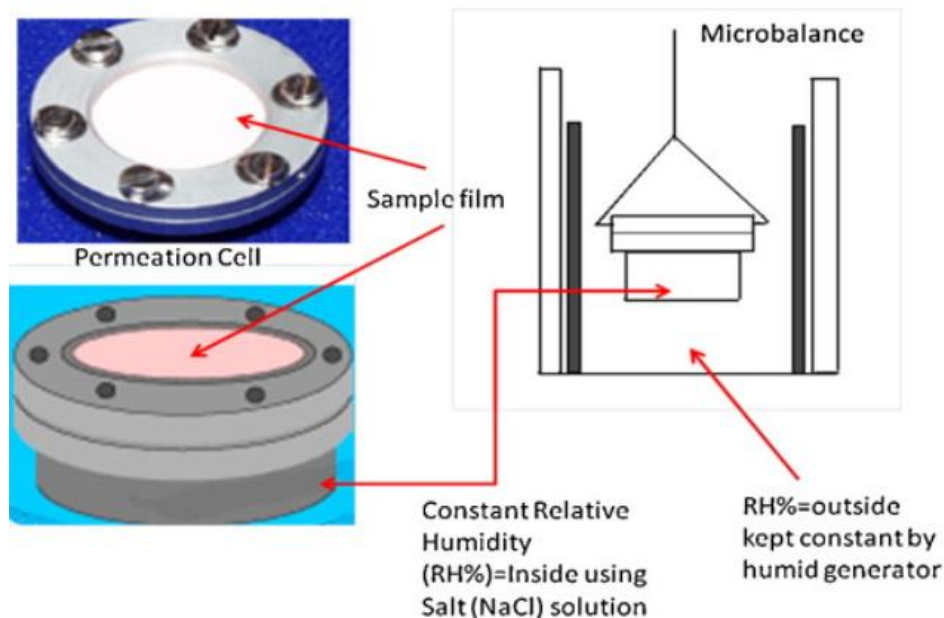


Figura 5. Esquema de un sistema de determinación de la tasa de transmisión de vapor de agua por gravimetría. Fuente: Song et al., 2014.

### 1.2.3.2. Propiedades barrera al agua

La propiedad barrera al agua es de elevada importancia pues debe ser lo suficientemente buena para que el material de envasado no se deteriore al entrar en contacto con líquidos ni permita el paso al exterior de estos. Por lo tanto, es importante que el material de envase presente una baja mojabilidad; este término hace referencia tanto a la naturaleza hidrofóbica que puede tener el material en su superficie, como también el grado de dispersión y absorción de agua que presente.

La resistencia de un material al agua puede ser determinada a través de la medida del ángulo de contacto entre una gota del líquido y la superficie del material, observado en la figura 6. El

ángulo formado en el instante preciso e inicial en que la gota toca la superficie se denomina ángulo de contacto estático y proporciona una idea de la mojabilidad e hidrofobicidad que pueda tener el material; mientras que, si se toma una medida del ángulo en función del tiempo, se denomina ángulo de contacto dinámico y es comúnmente usado como una evaluación de la dispersión y absorción del líquido en el material, o mojabilidad dinámica (Gómez et al., 2014).

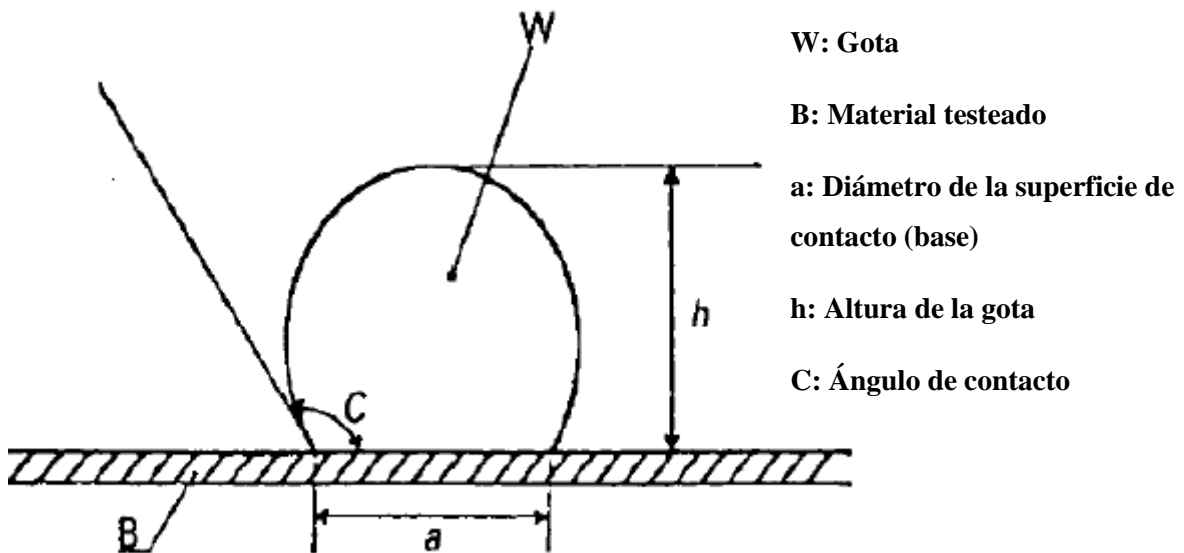


Figura 6. Medida del ángulo de contacto de una gota de líquido.  
Fuente: Serrano, 2020.

### 1.2.3.3. Propiedades barrera a las grasas

Por último, si hablamos de contacto con alimentos, muchos de estos pueden ser de naturaleza grasa, por lo que el envase debe poseer también propiedades barrera de resistencia y repelencia a las grasas.

La resistencia a las grasas es una medida relacionada con la capacidad que tenga el material a resistirse a ser atravesado por un compuesto graso. El procedimiento para su medida se puede realizar tanto por el método TAPPI T454 o ISO 16532-3, ambos basados en medir el tiempo que tarda un compuesto de trementina (resina oleosa) en atravesar y teñir un papel puesto por debajo del material testeado.

La repelencia a las grasas por otro lado, no es una propiedad relacionada con la permeabilidad o transferencia del compuesto a través del material, sino con la naturaleza de este último a rechazar superficialmente los compuestos grasos, evitando así su tinción. El procedimiento de medida de esta propiedad se puede realizar por el método TAPPI T559 o ISO 16532-2, durante los cuales se emplean soluciones de prueba con diferentes concentraciones de aceite de ricino,

tolueno y heptano para determinar el grado de repelencia del material a través de la aparición de manchas en este según se emplee una solución más o menos agresiva.

En la figura 7 se puede observar un papel en el cual tanto la resistencia como la repelencia a las grasas no es la adecuada.



*Figura 7. Manchas de grasa en envase de material de papel.  
Fuente: Shutterstock.*

Además de las propiedades barrera, se han desarrollado distintas investigaciones que han resultado en la elaboración de envases con propiedades activas como la absorción de oxígeno, absorción de dióxido de carbono, actividad antimicrobiana e incluso envasado inteligente que permite controlar las temperaturas adecuadas de los alimentos mediante un sistema de pigmentación adherido al material de envase (Singh et al., 2012).

La búsqueda por generar envases alimentarios de calidad, que puedan cumplir con todos los requisitos mencionados anteriormente y que sean económicamente viables, ha conducido a que los polímeros plásticos como el polietileno, poliestireno, polipropileno, entre otros, se posicionen como un excelente material para la creación de envases debido a su buena funcionalidad, bajo peso y su facilidad y bajo costo de fabricación (Arora & Padua, 2010). Es innegable que actualmente el plástico es uno de los materiales más versátiles y más usados en el envasado alimentario debido a sus numerosas ventajas frente a otros materiales como el cartón, el metal o el vidrio. Pero en contraposición, es bien sabido también que este material se enfrenta a una problemática medioambiental importante.

### 1.3. Ventajas y problemas del envasado plástico

El primer polímero plástico sintetizado por el ser humano fue la resina fenol-formaldehído en 1907, creada como un reemplazo para la goma laca usada en el cableado eléctrico. Desde entonces se han sintetizado una gran cantidad de polímeros plásticos distintos y su uso ha ido

en aumento constante hasta la actualidad, siendo de naturaleza casi indispensable para la sociedad (Andrady, 2003).

Los polímeros son cadenas de moléculas, usualmente formadas por carbón, hidrogeno y oxígeno. Para crear polímeros plásticos, el petróleo y otros productos son calentados bajo condiciones controladas y separados en pequeñas moléculas llamados monómeros; estos luego son agrupados en bloques para construir polímeros, que según las diferentes combinaciones de los monómeros pueden tener distintas características físicas y químicas. Los plásticos según Halden (2010) se pueden dividir en dos categorías principales:

- **Termoestables**, que son polímeros que una vez solidifican presentan una estructura irreversible y por tanto fuerte y duradera, usados en su mayoría en la construcción.
- **Termoplásticos**, polímeros con uniones más débiles, más fáciles de moldear y dar forma y que son usados en infinidad de productos de uso diario y envasado.

Los termoplásticos presentan propiedades y características diversas que permiten obtener una gran cantidad de ventajas en el envasado como la mejor protección contra el deterioro y rotura de envases, la diversidad de formas, rentabilidad económica en la producción, peso ligero, y además, debido a su transparencia son atractivos ante el consumidor; todo esto explica el gran éxito del plástico como material en el envasado alimentario (Beltran et al., 2021). Pero no son solo estas propiedades físicas, que permiten un buen sellado y conservación de los alimentos, las únicas ventajas de este material; sino que, además, se han llevado a cabo diversos estudios que han conseguido incluir con facilidad aditivos a los polímeros plásticos para concederle propiedades barrera y propiedades activas extra. Lange & Wyser (2003) mencionan como a través de la laminación o co-extrusión con cloruro de polivinilo o poliamidas se puede conseguir una buena barrera al oxígeno; Singh et al. (2012) describen estudios donde se logra incorporar agentes antimicrobianos en resinas plásticas; la compañía Sachtleben Chemie GmbH ha desarrollado un sistema de pigmentación que puede ser incorporado en los films plásticos para el control de alimentos sensibles al calor.

Las ventajas del plástico en el envasado alimentario son bastas y su amplió uso en este sector está más que justificado desde el punto de vista económico; sin embargo, la adopción exitosa de este material en este sector ha contribuido enormemente a la actual crisis ambiental de residuos. Más del 90 % de los plásticos empleados tienen su origen en fuentes fósiles no renovables, cuyo uso es altamente contaminante y propenso a la escasez. Más aún, solo el 14 % del envasado plástico es recolectado y reciclado a nivel mundial, esto debido tanto a las malas

políticas de gestión de residuos como a la dificultad técnica implicada en el reciclaje de este material (Beltran et al., 2021).

Matthews et al. (2021) describieron que existe una baja relación costo-eficiencia en el reciclaje de envases de alimentos multicapas cuando presentan materiales plásticos; Turner (2018) destaca cómo el plástico negro generalmente no se recicla y sumado a ello presenta carbón negro y aditivos químicos dañinos. Hawkins (2018) incluso afirma que a lo largo del tiempo el plástico ha sido introducido en las prácticas diarias de la gente al punto de ser un material que pasa desapercibido y que es fácilmente desechado. De esto podemos inferir que la separación de residuos plásticos en la fuente de generación es más complicada al no darle la importancia de separarlo del resto de materiales.

Las dificultades de reciclabilidad del plástico derivan en un gran problema ambiental asociado con el depósito de estos en los medios naturales y su baja o casi nula biodegradabilidad. Por ejemplo, la fundación Ellen MacArthur (2016) ha reportado que anualmente 8 millones de toneladas de plástico terminan en los océanos afectando en gran medida la vida marina, panorama que solo se espera que vaya en aumento, duplicándose la cantidad de plástico en los océanos para el 2030 y volviéndose a duplicar para el 2050. Es tal el nivel de plástico que incluso se han formado acumulaciones masivas como la “Isla de plástico” (figura 8).



*Figura 8. “Isla de plástico” en el Océano Pacífico.  
Fuente: Fundación Aquae.*

Es cierto que los materiales plásticos tienen un sinnúmero de ventajas y se han establecido como el mejor material en el ámbito del envasado y uso alimentario; no obstante, sus problemas de reciclabilidad y contaminación medioambiental hacen necesaria la reducción, o incluso, eliminación de este material. La Directiva (UE) 2109/904, impulsada por la Comisión Europea y el Parlamento Europeo, establece la prohibición de los plásticos de un solo uso en el territorio

de la Unión a partir de 2021; aunque para el caso de España, la implementación de esta directiva y sus disposiciones no se convertirán en mandato hasta aproximadamente el 1 de enero de 2023. Es así que la sociedad se encuentra frente a la necesidad de reemplazar los materiales plásticos, por otros con menor impacto ambiental, a ser posible sostenibles y de origen natural o renovable.

#### 1.4. Materiales alternativos al envasado plástico

Como se ha descrito en el apartado anterior, el plástico posee características que permiten que cumpla satisfactoriamente la función de envase para contacto con alimentos. No obstante, sus problemas de reciclabilidad y consiguiente contaminación del medio natural llevan a la búsqueda de otros materiales capaces de reemplazarlo.

##### 1.4.1. Vidrio

El vidrio ha sido usado en el envasado de alimentos desde hace miles de años; el primer objeto hecho de este material usado para transportar comida se cree que apareció alrededor del año 3000 antes de Cristo (Marsh & Bugusu, 2007).

El proceso de producción de envases de vidrio (figura 9) se basa en calentar una mezcla de sílice, carbonato de sodio, piedra caliza (carbonato de calcio) y alúmina, a elevadas temperaturas hasta que los materiales se funden en una masa líquida que puede ser vertida en moldes para adoptar la forma requerida al enfriarse (Marsh & Bugusu, 2007).

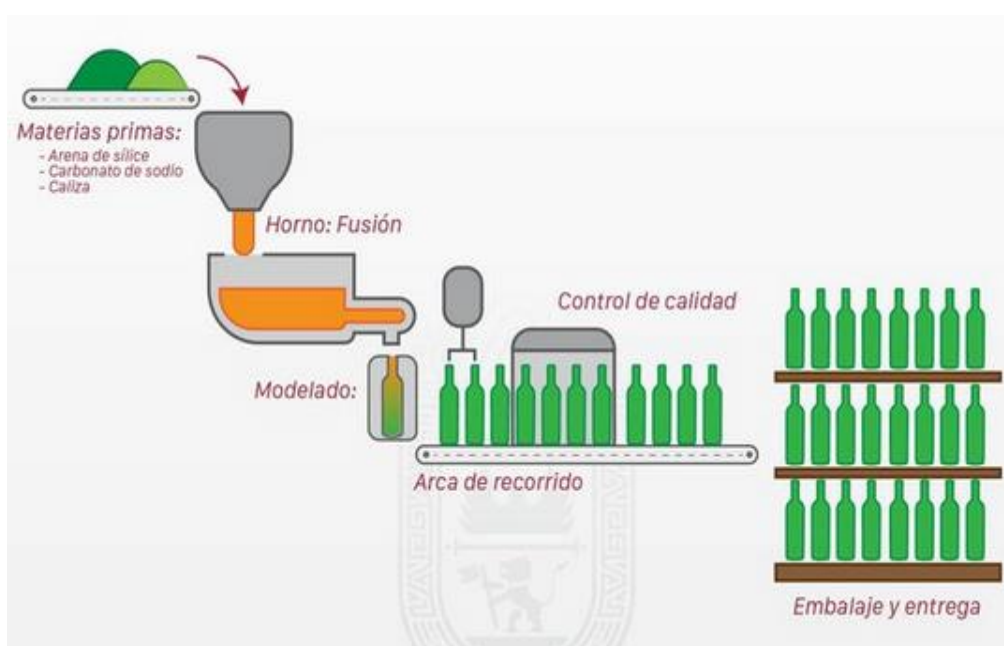


Figura 9. Esquema simplificado del proceso de fabricación de botellas de vidrio.  
Fuente: Vinos L. A. Cetto, 2016.

### **Ventajas:**

- Debido a su estructura molecular el vidrio es un material químicamente inerte y con buenas propiedades barrera al agua y gases.
- Es impermeable al vapor de agua por lo que es capaz de mantener la comida fresca durante largos periodos de tiempo.
- No posee olor así que no afecta las propiedades organolépticas de los alimentos.
- La capacidad del vidrio a aguantar elevadas temperaturas de proceso le permite ser esterilizado por calor para evitar la contaminación de alimentos por microorganismos.
- Fácilmente reciclable y con elevada tasa de reciclado. Según datos del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, España en el año 2019 alcanzó cifras de reciclado de envases de vidrio del 79,8 %.

### **Desventajas:**

- Su elevado peso incrementa los costos de transporte.
- Elevada huella de carbono durante su fabricación y origen no renovable.
- Fragilidad y susceptibilidad a la rotura por presión interna, impacto o choque térmico.
- Las arenas usadas para su fabricación suelen contener plomo y trazas de otros metales, como cadmio y cromo, que pueden migrar a los alimentos por intercambio catiónico superficial mediante mecanismos de difusión (Geueke et al., 2018).
- A pesar de la elevada tasa de reciclado del vidrio, si este no es tratado correctamente puede generarse una acumulación de elementos traza. Estudios como el de Shotyk & Krachler (2007) han descrito encontrar niveles de hasta 0,417 µg de plomo/L en agua potable embotellada en vidrio después de 6 meses de almacenamiento a temperatura ambiente, debido a la migración del envase al producto.

#### **1.4.2. Metal**

Los dos metales más usados en la fabricación de envases para alimentos son el aluminio y el acero. Y el tipo de envase más común para estos materiales son las latas; pudiendo emplearse también láminas metálicas en conjunto con otros materiales como el cartón y el plástico.

El proceso de fabricación del aluminio podemos verlo en la figura 10; este se obtiene a partir de un mineral llamado bauxita, el cual se extrae de minas para posteriormente ser pulverizado, refinado y transformado en alúmina; la alúmina, a través de plantas de reducción y fundición se transforma en aluminio fundido, el cual se vierte en moldes y puede ser posteriormente usado en diversas formas (Sistema Español de Inventario de Emisiones, 2018).



Figura 10. Esquema simplificado del ciclo de vida del aluminio.  
Fuente: Reciclación, 2018.

El acero, por su parte, es una aleación de hierro con pequeñas proporciones de otros compuestos, principalmente el carbono. El acero se puede obtener de dos materias primas principales: el arrabio, que se genera a partir de mineral de hierro y coque en altos hornos; y la chatarra, tanto férrica como inoxidable. La fabricación del acero a partir de chatarra (figura 11) se realiza en un horno eléctrico donde se funde la materia prima por medio de una corriente eléctrica y posteriormente se afina su composición en un horno cuchara. Finalmente, mediante colada continua, se vierte el acero fundido en un molde con la forma geométrica de una palanquilla, la cual posteriormente puede ser laminada o forjada en caliente según el uso que se le quiera dar al acero (Universidad Politécnica de Cataluña).

#### Ventajas:

- Altas tasas de reciclado, según Eurostat se recicló en 2017 en Europa aproximadamente el 74,5 % de las latas de aluminio.
- Son materiales permanentes, es decir, se pueden reciclar en su totalidad sin pérdidas (a excepción de envases oxidados).
- Buena flexibilidad y resiliencia superficial, excelente maleabilidad y muy buen potencial de estampado o etiquetado.
- Buenas propiedades barrera frente al aire, humedad, olores, líquidos, luz y microorganismos (Marsh & Bugusu, 2007).

### Desventajas:

- Alta huella de carbono y origen no renovable.
- Aunque las latas de aluminio tienen alta tasa de reciclado, el resto de tipo de envases con este material no se reciclan normalmente.
- Normalmente las latas de acero son recubiertas con una capa plástica en el interior para evitar la migración de compuestos al alimento contenido, generando contaminación por plásticos y microplásticos dependiendo del destino final del envase.
- El aluminio es un material muy contaminante en su producción, debido al consumo elevado de energía, las emisiones de dióxido de carbono y la deforestación y contaminación de aguas durante la extracción de bauxita (Artaraz).
- El proceso de reciclado del acero y aluminio consume mucha energía y genera a su vez partículas con alto contenido en clorofluorocarbonos (CFC).

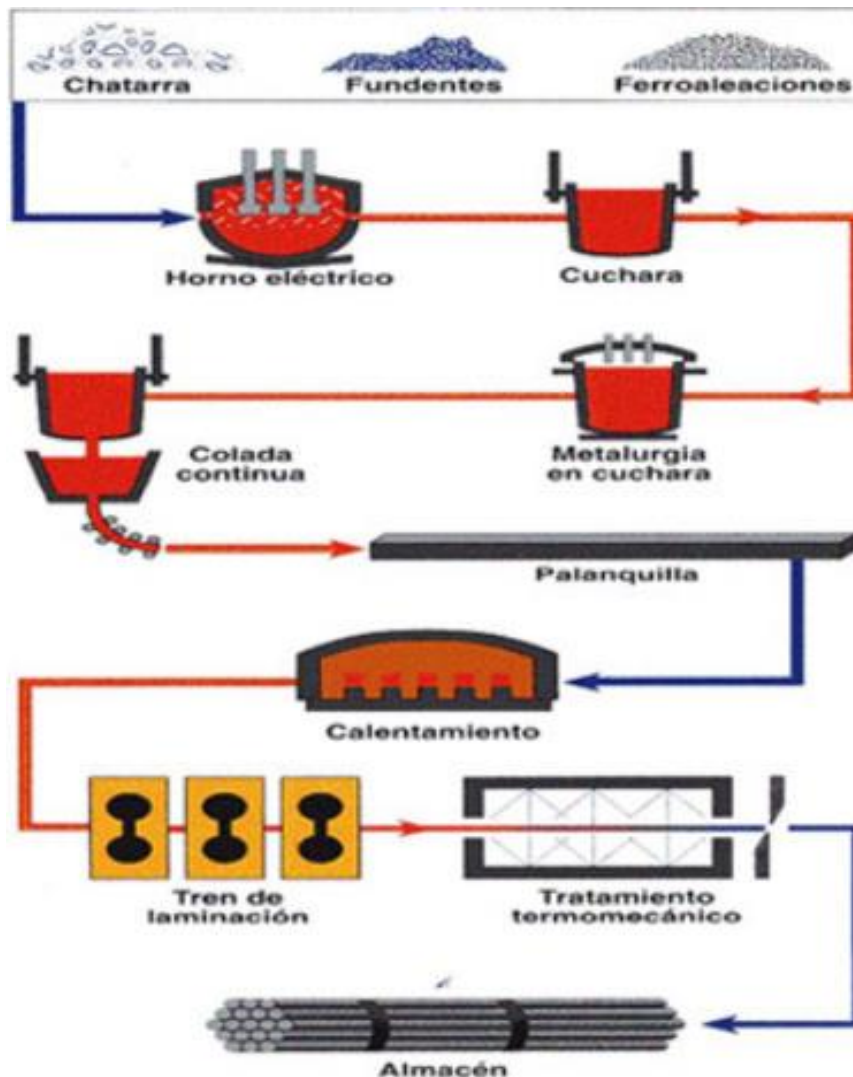


Figura 11. Esquema del proceso productivo del acero por horno eléctrico.  
Fuente: Universidad Politécnica de Cataluña.

### 1.4.3. Papel y Cartón

El papel y el cartón son materiales hechos a partir de una matriz de fibras de celulosa interconectadas por puentes de hidrógeno (Smook, 1990). Según Marsh & Bugusu (2007), el uso de este material para envasado de alimentos se remonta al siglo XVII con mayor presencia en la industria a partir del siglo XIX. No obstante, su uso principalmente ha sido destinado al envasado de alimentos secos o como envases secundarios; ya que el contacto directo con alimentos está limitado por las escasas propiedades barrera del papel.

#### **Ventajas:**

- Elevada versatilidad, pudiendo confeccionarse papeles y cartones de distintas formas y para diversos usos.
- Origen natural y renovable, puesto que las fibras de celulosa son obtenidas de una fuente orgánica como la madera. Además, la celulosa también puede ser obtenida a través de bacterias, denominada así celulosa bacteriana.
- El material celulósico por sí mismo es altamente biodegradable.
- Buena reciclabilidad; las fibras de papel son recicladas un promedio de 3,5 veces en Europa, pero técnicamente son posibles de reciclar hasta 7 veces (Geueke et al., 2018).
- Alta tasa de reciclado, pues según el Informe de Seguimiento del Consejo Europeo de Reciclaje de Papel, en el año 2020 se alcanzó una tasa de reciclado del 73,9 %.
- La tasa de reciclado del papel de envasado es superior a la del resto de materiales en el ámbito europeo; donde en 2018 el 82,9 % del papel destinado a envase fue reciclado, seguido del metal con un 80,1 %, el vidrio con un 74,7 % y por último el plástico con un 41,8 % (Eurostat, 2019).
- España es el cuarto país a nivel europeo con mayor área forestal, con una tendencia al crecimiento, desde 1990 hasta el 2020 los bosques en España han pasado de ocupar 13,9 millones a 18,6 millones de hectáreas (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 2020).

#### **Desventajas:**

- Dependiendo del gramaje y espesor del papel y cartón, este puede presentar problemas de fragilidad y rotura.
- Alta permeabilidad a los gases, siendo incapaz de mantener correctas condiciones de sellado, permitiendo la difusión de vapor de agua y oxígeno.

- El agua al entrar en contacto con el papel hincha las fibras de celulosa, lo que provoca que el papel pierda tensión y rigidez, siendo así un material con propiedades barrera pobres al agua poco adecuado para el envasado de líquidos.
- El papel por sí mismo, sin un tratamiento previo, no posee propiedades barrera a las grasas y aceites, presentando valores casi nulos de resistencia y repelencia a compuestos grasos.

El papel tiene muchas ventajas que lo convierten en un material de uso sostenible y por ende el objeto de estudio del presente trabajo. Sin embargo, para que pueda alcanzar este objetivo en el ámbito del envasado de alimentos, se necesita buscar una solución a sus desventajas relacionadas con las propiedades barrera tan pobres que posee este material. Para analizar y plantear posibles soluciones, primero hay que conocer a detalle la química, características, propiedades y elaboración de este material.

### 1.5. El papel como envase para contacto con alimentos

El papel es un material fabricado y usado en todo el mundo debido a su gran número de posibles aplicaciones; desde su capacidad de conducir información en periódicos, libros, e impresiones generales, hasta su capacidad como envase y embalaje, especialmente en papeles de alto grosor como es el cartón (Kirwan, 2008). Las aplicaciones y usos que puede tener el papel actualmente son muy numerosos y con el avance tecnológico y científico cada vez se desarrollan más.

#### 1.5.1. Composición y propiedades del papel

El papel, tal como lo define Smook (1990), es una hoja afieltrada de fibras formada sobre un tamiz fino a partir de una suspensión acuosa, siendo la pasta el material fibroso que se usa en la fabricación del papel, normalmente de origen vegetal, aunque también existen fibras animales, minerales o sintéticas. Marsh & Bugusu (2007) ofrecen una definición más específica, describiendo al papel como un material hecho de una red entrelazada de fibras de celulosa derivadas normalmente de la madera.

Por otro lado, Kirwan (2008) menciona que existen distintos tipos de papel y que su apariencia, fuerza, resistencia, entre otras propiedades, dependen del tipo y cantidad de fibras usadas y de cómo estas son procesadas y tratadas durante la fabricación de la pasta de papel. Todo ello conduce a la importancia que tiene la fibra y su composición y propiedades en el resultado final del papel.

Lo que determina el carácter de la fibra y su utilización en la fabricación de papel es la celulosa. La celulosa es un hidrato de carbono, es decir que está compuesta de carbono, hidrógeno y

oxígeno; siendo a la vez un polisacárido, lo que significa que contiene muchas unidades de azúcar (glucosa) unidas por enlace glucosídico  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4), como se muestra en la figura 12.

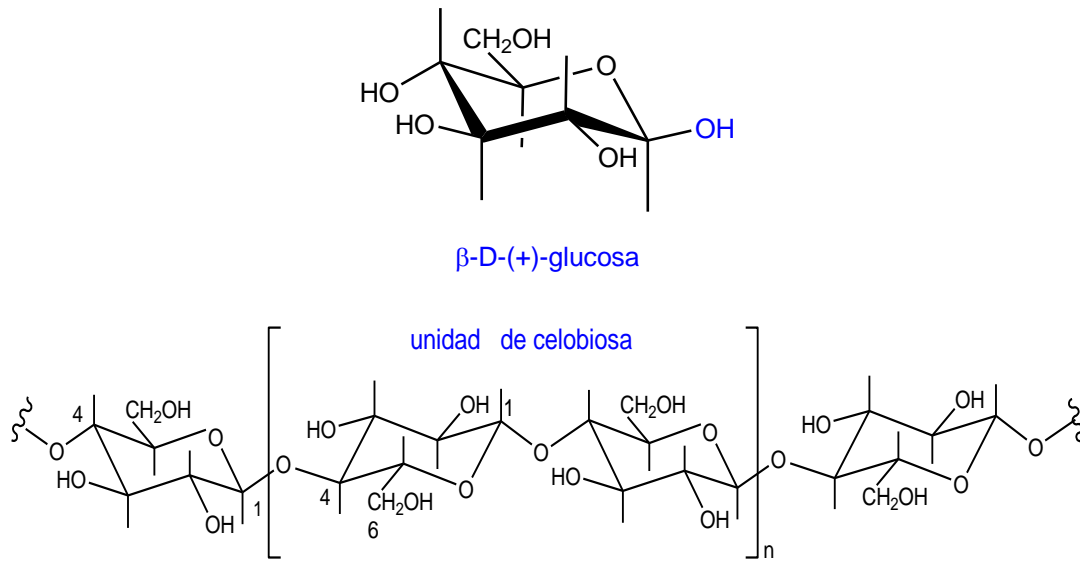


Figura 12. Estructura molecular de la glucosa y la unidad de celobiosa.  
Fuente: Unidad Docente de Química, UPM.

Según el tipo de tratamiento que reciba o la fuente de donde provenga, la celulosa puede tener distintos grados de polimerización, característica que representa la longitud de su cadena de azúcares; esta característica es de gran importancia puesto que mientras mayor sea la polimerización, mayores son las fuerzas asociativas responsables de la gran resistencia de los materiales celulósicos. Además de dicha resistencia, las fibras celulósicas presentan propiedades que las hacen idóneas para la fabricación del papel como:

- Flexibilidad
- Formabilidad
- Resistencia a la deformación plástica
- Insolubles en agua
- Amplio rango de dimensiones
- Capacidad de enlace
- Capacidad de retener aditivos
- Estables químicamente
- Relativamente incoloras
- Hidrofílicas

Esta última propiedad, la naturaleza hidrofílica de las fibras de celulosa, es de elevada importancia, ya que la fabricación del papel se desarrolla en un medio acuoso; las fibras

absorben rápidamente el agua y una vez húmedas se forman enlaces por atracción polar entre los grupos hidroxilos de la superficie de las fibras formando fuertes enlaces de puentes de hidrógeno (figura 13) generando un producto resistente, pero a la vez con una elevada capacidad de adaptación (Smook, 1990).

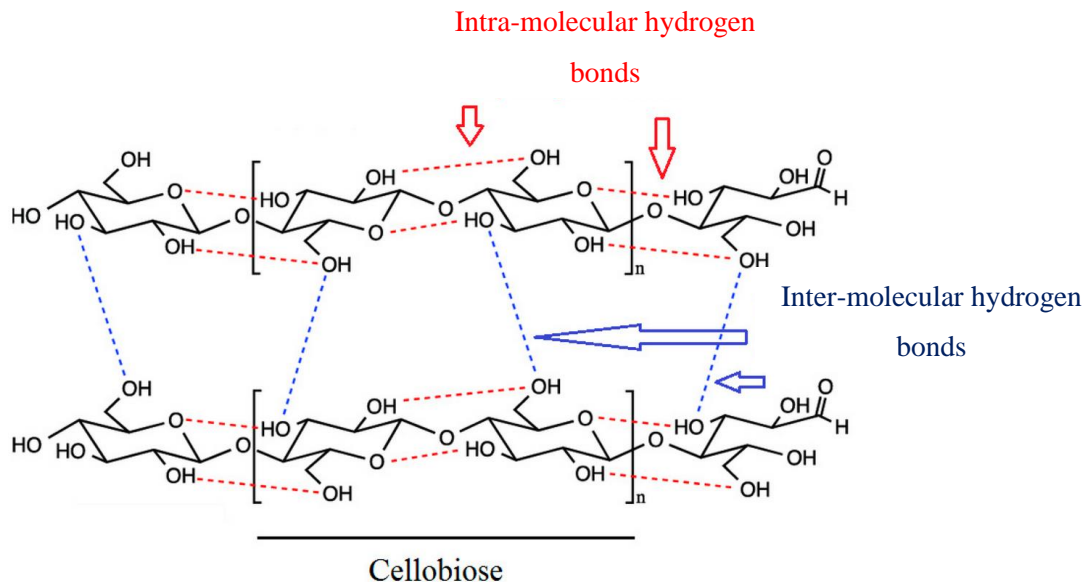


Figura 13. Puentes de hidrógeno intra e intermoleculares de las unidades de celulosa.  
Fuente: Baghaei & Skrifvars, 2020.

### 1.5.2. Fabricación de la pasta de celulosa. Pasteado

El pasteado es el proceso mediante el cual la madera se convierte en una masa fibrosa, la cual será usada posteriormente para la fabricación de la hoja de papel. El objetivo principal de este proceso es la ruptura de las uniones de la estructura de la madera; esto puede efectuarse mecánicamente, químicamente, térmicamente o por combinaciones de los tratamientos anteriores.

#### 1.5.2.1. Pasta mecánica

Este es el tratamiento más antiguo, cuyo método más común es el *proceso mecánico de muela*; durante este proceso un rollizo de madera es prensado longitudinalmente contra una muela desfibradora rugosa en constante rotación, un esquema de esto se muestra en la figura 14. Las fibras son arrancadas de la madera, desmenuzadas y, posteriormente, separadas de la superficie de la muela mediante agua. El resultado es una suspensión acuosa con fibras diluidas y otras partículas más gruesas; estas últimas son retiradas para dejar solo la fibra. La fabricación de papel requiere de una pasta espesa, por lo tanto, se elimina agua de la suspensión hasta dejarla en una concentración adecuada (Smook, 1990).

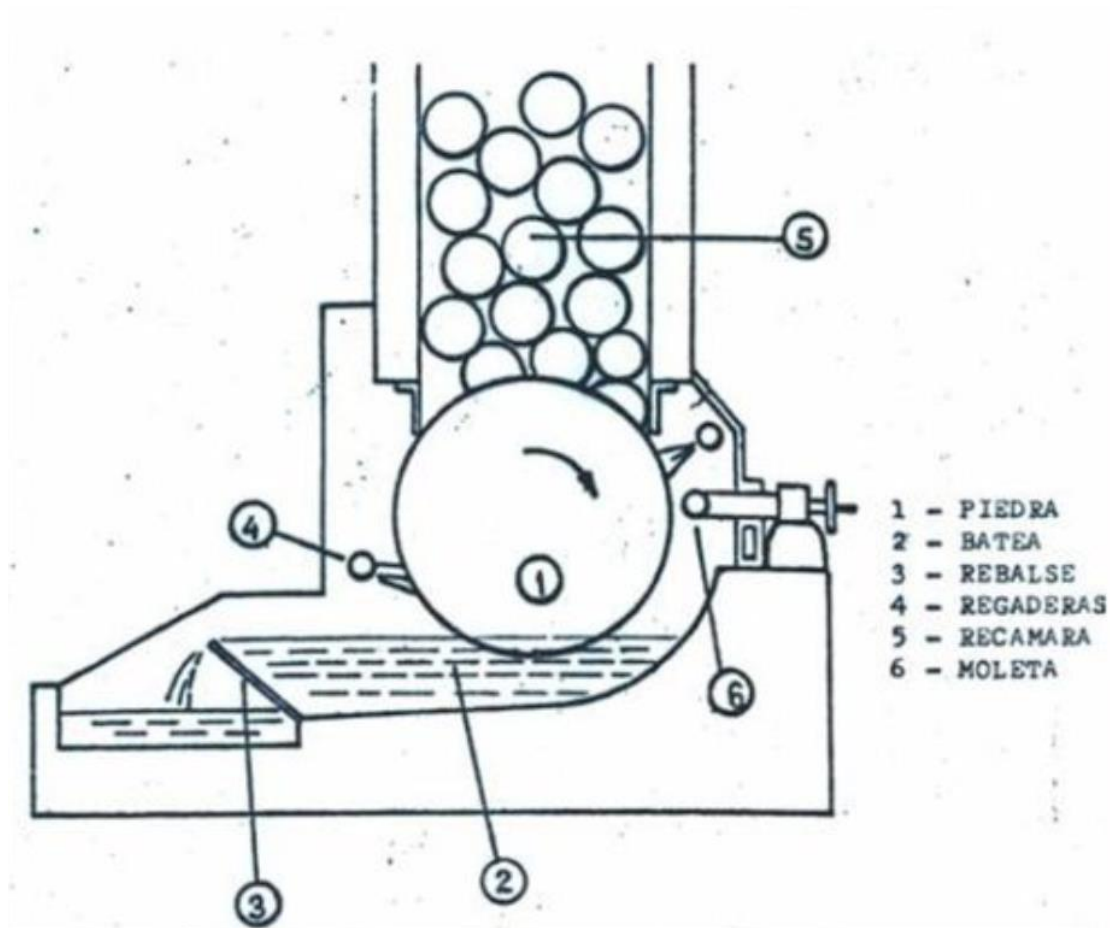


Figura 14. Esquema de un desfibrador de muela de piedra.  
Fuente: Smook, 1990.

Otro método más reciente consiste en el uso de las astillas de madera como materia prima en vez de los troncos. Las astillas son desintegradas y desfibradas al pasar entre dos discos que giran uno en sentido contrario al otro; el equipo empleado en este método se conoce como *refinador* (figura 15) y el producto es la pasta mecánica de refinador (RMP). Estas pastas poseen fibras más largas y más resistentes en comparación a las pastas mecánicas de muela.

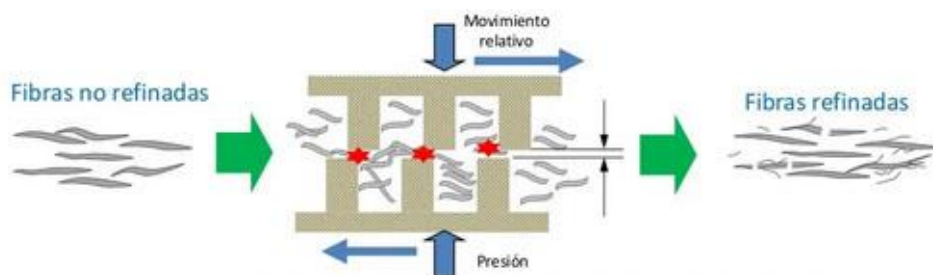


Figura 15. Esquema del fundamento de refinado de las fibras.  
Fuente: Parason Machinery Pty.

Existe la posibilidad de aplicar un pre-tratamiento térmico con vaporizado para ablandar las astillas antes de suministrarlas al refinador; este proceso da como resultado una pasta

termomecánica (TMP) la cual es más resistente que la RPM, presenta un mayor porcentaje de fibras largas y contiene menos rechazos (Smook, 1990).

Aunque los tratamientos mecánicos permiten transformar hasta el 95 % de peso seco de la madera en pasta, se requiere emplear una gran cantidad de energía en los procesos y además muchas de las fibras se rompen o quedan formando paquetes.

### 1.5.2.2. Pasta química

El pasteado químico consiste en la cocción de las astillas junto con otros productos químicos en solución acuosa a temperatura y presión elevadas; esto se realiza con el objetivo de degradar y disolver la lignina, generando una pasta más rica en fibras de celulosa y hemicelulosas.

Eliminar la lignina permite obtener papeles con un color más blanco y que no toma color amarillento con el tiempo, ya que es justamente la lignina la que al oxidarse y tener contacto con la luz produce este efecto. La desventaja de eliminar la lignina durante la cocción química es que es inevitable degradar también cierta cantidad de celulosa, lo que resulta en rendimientos del 40 al 50 % de pasta respecto al peso seco de la madera empleada.

Según los compuestos químicos empleados en la cocción de las astillas, existen dos métodos principales de pasteado químico:

- **Proceso al sulfito:** Como su mismo nombre lo indica, se emplean dos compuestos de azufre para atacar y solubilizar la lignina, el ácido sulfuroso ( $H_2SO_3$ ) y el ion bisulfito ( $HSO_3^-$ ).

El ácido sulfuroso libre interactúa con la lignina formando ácido lignosulfónico que en presencia de bases solubles agregadas previamente (magnesio, sodio, amonio) forma sales lignosulfónicas. La lignina sulfonada sufre reacciones de hidrólisis transformándose en fragmentos moleculares más pequeños y más solubles.

La lignina, ahora soluble, es eliminada de la pasta mediante un lavado con grandes volúmenes de agua. Posteriormente la pasta es depurada y clasificada.

- **Cocción kraft:** En este tipo de cocción química se emplea en la cocción de las astillas una solución de hidróxido de sodio (NaOH) y sulfuro de sodio ( $Na_2S$ ). A diferencia del proceso al sulfito donde existía un ataque ácido, aquí las astillas reciben un ataque alcalino que causa la rotura de las moléculas de lignina.

La lignina es dividida en fragmentos al entrar en contacto con los iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) e hidrogenosulfuro ( $\text{SH}^-$ ); dichos fragmentos se disuelven después como fenolatos y carboxilatos, y son retirados de la pasta mediante un proceso de lavado con agua.

El proceso kraft genera una pasta de mayor resistencia respecto al proceso al sulfito, además permite la recuperación eficiente de los productos químicos utilizados en la cocción y admite el uso de distintas variedades de especies de árboles.

Por otro lado, el proceso al sulfito tiene la ventaja de producir una pasta más blanca y presentar un mayor rendimiento total. Las pastas generadas por este proceso además son más fáciles de refinar.

### 1.5.2.3. Proceso semi-químico

El proceso semi-químico es esencialmente la combinación de métodos químicos y mecánicos durante la generación de la pasta. Principalmente se basa en el ablandamiento parcial de las astillas de madera mediante cocción con productos químicos y la posterior generación de la pasta por proceso mecánico, normalmente refinadores de disco (Smook, 1990). Dentro de este tipo de proceso entran una gran diversidad de métodos, todos los comprendidos entre el proceso puramente mecánico y el puramente químico, por lo que se pueden encontrar métodos con rendimientos de pasta entre 55 a 90 % referido a la madera seca.

Los métodos más destacados son el proceso a la sosa en frío, que utiliza sosa cáustica a temperatura ambiente para ablandar las astillas antes del refinado; los procesos kraft y sulfito de alto rendimiento, que se basan en la deslignificación de las astillas mediante cocción (tal como se vio en el apartado previo) pero solo parcialmente para luego ser desfibradas mecánicamente; y el proceso al sulfito neutro, muy similar a los anteriores pero emplea sulfito de sodio como licor de cocción (Smook, 1990).

Tras la obtención de la pasta, se debe eliminar el exceso de agua a través del secado para su almacenamiento y/o transporte. En fábricas integradas la pasta generalmente se almacena a 10 a 14 % de consistencia antes de su utilización en la máquina de papel. En caso de no ser una fábrica integrada, se debe tener una consistencia muy elevada, de 90 a 95 % de sequedad al aire, debido a que la pasta debe ser transportada.

Los dos principios empleados en el secado de la pasta son la compresión mecánica, normalmente a través de cilindros que provocan que el exceso de agua escurra; y la aplicación de calor, empleando corrientes de aire caliente para evaporar el agua. Hay métodos combinados donde se emplean por ejemplo cilindros calentados con vapor.

### 1.5.3. Fabricación de la hoja de papel

#### 1.5.3.1. Tratamiento previo de la pasta

Una vez obtenida la pasta esta puede ser usada para fabricar las hojas de papel; no obstante, previamente debe ser tratada y preparada. Los procesos básicos de preparación los describe claramente Smook (1990) y son los siguientes:

- **Desintegración:** Acción mecánica que transforma las fibras de la pasta seca en una suspensión acuosa. El equipo empleado en este proceso se llama desintegrador o pulper (figura 16), y puede ser empleado, tanto para transformar la pasta en una suspensión capaz de ser bombeada, como también impartir suficiente energía para dispersar totalmente las fibras.

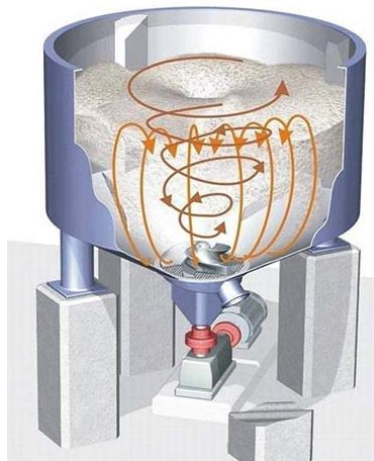


Figura 16. Esquema de funcionamiento de un desintegrador o pulper.  
Fuente: Guoxin Met.

- **Refinado:** El objetivo de este proceso es mejorar la capacidad de unión de las fibras para obtener papeles más resistentes; para ello se aplican fuerzas mecánicas e hidráulicas para alterar las características de las fibras, viéndose implicados esfuerzos cortantes (tensión, enrollado y retorcido entre las barras y las hendiduras y canales del refinador) y esfuerzos normales (doblado, aplastamiento, compresión, tensión y empuje sobre los agregados de fibras situados entre las superficies de las cuchillas).
- **Medida y mezcla:** Los diferentes componentes fibrosos y no fibrosos son combinados de manera continua para formar la composición. Este proceso normalmente puede pasar desapercibido; no obstante, tiene una gran importancia puesto que una incorrecta medida y proporción entre pastas y aditivos puede provocar múltiples problemas en la máquina de papel y en la calidad final del producto.

### 1.5.3.2. Fabricación del papel. Parte húmeda

Una vez preparada la pasta, esta puede entrar en el proceso de fabricación del papel, el cual se divide en una parte húmeda y una parte seca. Los procesos de la parte húmeda se pueden ver esquematizados en la figura 17. Los mismos están descritos en el Manual para técnicos de pasta y papel de Smook (1990) y son los siguientes:

- **Distribución de la pasta:** El primer equipo en el proceso de la parte húmeda es un repartidor dentro del circuito de cabeza de máquina que se basa en una tubería que distribuye la pasta uniformemente a lo ancho de la máquina de papel. El repartidor está asociado a la **caja de entrada**, la cual tiene la función de tomar la pasta suministrada por el repartidor y transformar el flujo que circula por la tubería en un flujo uniforme y rectangular del mismo ancho que la tela de la máquina de papel y con una velocidad uniforme en dirección máquina.
- **Formación de la hoja:** Se realiza en la tela de formación, que es un tejido de monofilamentos de poliéster hecho sin fin mediante una unión de tal forma que constituye una cinta continua; esta matriz de tela es capaz de retener las fibras mientras estas son drenadas por gravedad y escurridas por succión.
- **Prensado y consolidación:** La hoja es transportada a través de una serie de prensas (usualmente dos rodillos giratorios confrontados) donde mediante la elevada presión se elimina el agua adicional y además se consolida la hoja por el contacto íntimo forzado entre las fibras.

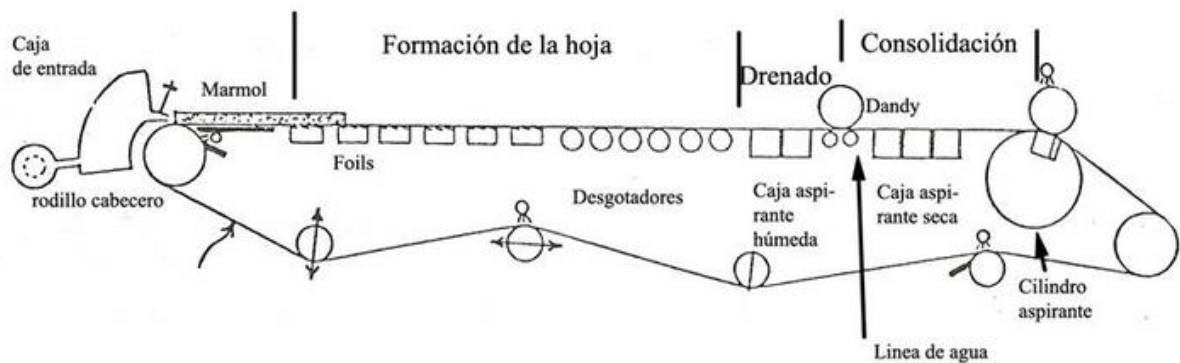


Figura 17. Esquema de las etapas y funcionamiento de una máquina de papel en parte húmeda.  
Fuente: Smook, 1990.

### 1.5.3.3. Fabricación del papel. Parte seca

Una vez formada la hoja de papel, está presenta aún un gran porcentaje de agua a pesar de haber sido prensada y consolidada mediante rodillos; por lo tanto, para otorgar la consistencia correcta se procede a realizar una serie de procesos incluidos dentro de la parte seca de la fabricación de papel. Estos, al igual que los de la parte seca se describen en Manual para técnicos de pasta y papel de Smook (1990).

- **Secado:** El objetivo de la sequería es eliminar la humedad residual de la hoja prensada de un modo eficiente y con bajo consumo de vapor. Para ello la hoja proveniente de la parte húmeda (con una consistencia del 40 % aproximadamente) pasa sobre una serie de cilindros calentados con vapor que producen la evaporación del agua de la hoja de papel.
- **Alisado:** Los principales objetivos de esta etapa son reducir el espesor de la hoja hasta el nivel deseado, igualar las variaciones de espesor e impartir las propiedades de superficie deseables, principalmente la lisura. Para conseguirlo, las hojas previamente secadas, pasan a través de zonas de prensado formadas por un conjunto de rodillos de acero (figura 18).

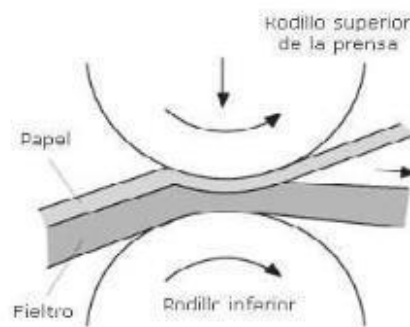


Figura 18. Esquema de funcionamiento de la prensa para alisado de papel.  
Fuente: Martínez, 2017.

- **Bobinado:** El papel seco y alisado es finalmente enrollado en bobinas (figura 19). La función de la bobinadora es cortar y rebobinar la bobina de máquina de gran diámetro a los tamaños de bobina adecuados. Las bobinas son envueltas y dispuestas para el almacenado y/o transporte, aunque también pueden ser procesadas en operaciones posteriores de estucado, calandrado o cortadas en hojas.



*Figura 19. Bobinas de papel.  
Fuente: Grupo Hinojosa.*

Con esto concluye la fabricación de la hoja de papel por completo; no obstante, a esta se le pueden aplicar tratamientos adicionales que puedan mejorar sus características. Estos tratamientos al aplicarse sobre la hoja elaborada, se denominan tratamientos superficiales y pueden otorgar o mejorar las propiedades barrera del papel.

#### 1.5.4. Tratamientos superficiales del papel

##### 1.5.4.1. Encolado

El papel es un material naturalmente hidrófilo, para poder otorgarle cierta resistencia al agua se desarrollaron los procesos de encolado. El encolado superficial consiste en la adición de productos químicos funcionales sobre la superficie de la hoja de papel. Los agentes de encolado típicamente usados son copolímeros producidos a partir de monómeros acrílicos, estireno o butadieno. Estos compuestos no son agregados directamente al papel, sino que se mezclan previamente con almidón (Tadeu de Souza, 2020). El almidón es ampliamente usado en la industria papelera como compuesto de encolado y como compuesto base para mezclas debido a su buena compatibilidad con el papel y a su capacidad para rellenar los vacíos de la hoja, reduciendo el radio de los poros.

Para suministrar y dosificar correctamente la solución de almidón, se hace uso de prensas encoladoras o *Size Press*. Como se observa en la figura 20, estas se basan en hacer pasar la hoja de papel a través de dos rodillos empapados con la solución de almidón y otros compuestos (normalmente la solución de almidón se encuentra concentrada al 6-14 % con una viscosidad

relativamente baja). El papel absorbe parte de la solución y el resto es eliminado en la zona de contacto; la solución que rebosa es recogida en una bandeja debajo de la prensa y recirculada a la zona de contacto (Smook, 1990).

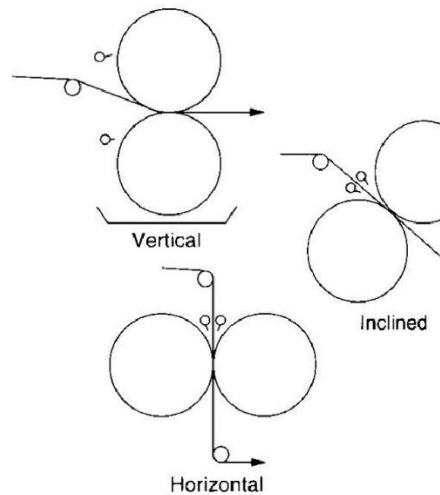


Figura 20. Prensas encoladoras en distintas configuraciones.  
Fuente: Smook, 1990.

#### 1.5.4.2. Estucado

El estucado se refiere principalmente al recubrimiento superficial del papel con una capa de mineral fino. Junto al mineral se añaden ligantes y otros productos de proceso. El objetivo principal de este tipo de tratamiento es satisfacer requerimientos más exigentes en el papel, como son el brillo, la lisura, el color, la disminución de la resistencia mecánica y rigidez, la suavidad, la disminución de la absorción de tinta y mejora de impresión, entre otros (Cruces, 2013).

Aunque el estucado es capaz de proporcionar una superficie lisa y uniforme, solo se puede producir una hoja correctamente estucada si esta previamente tiene una buena formación y no tiene defectos. Ningún tratamiento superficial puede corregir los defectos de formación inherentes a la hoja soporte (Smook, 1990).

Los componentes agregados al papel mediante el estucado pueden ser diversos, y la mezcla de estos se conoce como salsa de estuco. Como se mencionó previamente, el componente mayoritario son partículas minerales finamente molidas, conocidas como **pigmentos** (el más destacable es el caolín). A continuación, en orden de importancia, se encuentran los **ligantes**, que son los encargados de unir las partículas del estuco entre sí y con la hoja soporte. Otros **aditivos** de menor importancia que pueden ser agregados son: compuestos plastificantes,

espesantes, dispersantes, colorantes, antiespumantes, blanqueantes, entre otros (Cruces, 2013).

La aplicación de la salsa de estuco puede realizarse en **size press**, si esta es ligera; o en una **estucadora** (figura 21), cuando la capa de estuco a depositar es mayor o de alta calidad. El fundamento de la aplicación por estucadora es similar al del encolado: un rodillo aplicador transfiere la salsa de estuco a la hoja soporte por contacto y luego se recupera el exceso de salsa y se recircula. La diferencia es que, tras la aplicación de la mezcla, un dispositivo igualador (labio soplador, varilla, cuchilla, cepillo) elimina el exceso de estuco y alisa e iguala la capa depositada.

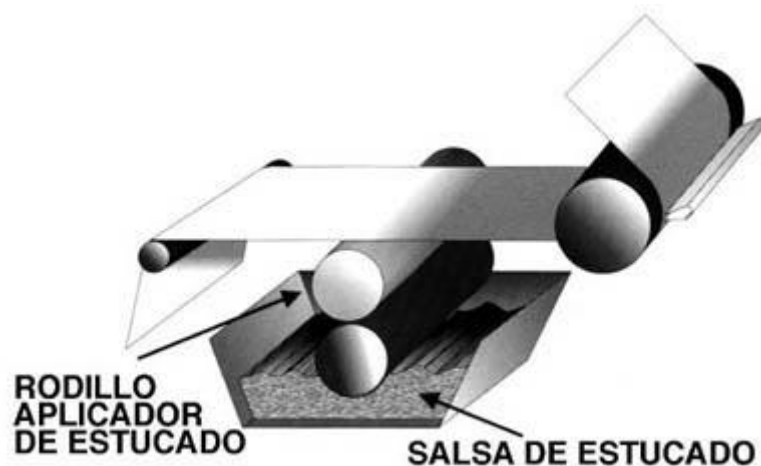


Figura 21. Esquema de una estucadora de labio soplador.  
Fuente: Improvisa, 2008.

#### 1.5.4.3. Multicapa

Uno de los métodos más comunes para brindarle propiedades barrera al papel ya elaborado es usarlo junto con otros materiales formando una multicapa. El ejemplo más claro son los conocidos bricks de cartón que se usan en las bebidas, que se basan en un conjunto de capas de cartón, polímeros plásticos y aluminio unidas para generar un envase totalmente resistente al paso de los líquidos. El problema de este tipo de materiales es que su reciclado es muy complicado, solo el 21,5 % de los bricks tiene un reciclado real según datos de Zero Waste Europe (Lahme et al., 2020). La dificultad del reciclado, además de los problemas de recogida, se encuentra en la separación de los distintos materiales que forman el envase para su posterior reciclaje y reprocesamiento.

Tras todo lo visto, el encolado y estucado se presentan como dos opciones muy viables para mejorar e incluso otorgar propiedades barrera al papel haciendo posible su utilización en envases para contacto con alimentos. Un problema asociado a estas dos técnicas es que usualmente en los recubrimientos se emplean aditivos como polímeros de origen fósil o

sintético, debido a su bajo costo y fácil disponibilidad; entre los más usados se encuentra el polietileno, el vinil alcohol etileno (EVOH) y el cloruro de polivinilideno (PVDC), que proveen al papel de una buena barrera frente a la transferencia de agua y oxígeno (Kumar & Samyn, 2015).

Además, se ha estudiado el uso de dispersiones poliméricas de látex, estireno, vinil acetato y poliolefinas, consiguiendo una mejora en las propiedades barrera a las grasas y al vapor de agua. Otros polímeros sintéticos como el polivinil alcohol y sus derivados, o poliésteres provenientes del polietileno también han sido estudiados con resultados positivos (Andersson, 2008).

La transición del envasado de alimentos actual, donde abundan los plásticos, hacia una economía circular con un enfoque en el desarrollo sostenible, requiere del desarrollo de alternativas mucho más limpias que los polímeros plásticos o sintéticos. Se requiere la realización de encolados y/o estucados con polímeros de origen natural que sean capaces de conferir propiedades barrera al papel, pero además mantengan todas las ventajas de este material como son la reciclabilidad y la biodegradabilidad, vistas previamente en el apartado 1.4.3.

## 1.6. Biopolímeros como materiales de recubrimiento para el papel

### 1.6.1. Propiedades de los biopolímeros

Los biopolímeros son macromoléculas constituidas por cadenas de unidades más simples, son materiales que encuentran su origen en los recursos renovables; en general dentro de los biopolímeros encontramos polisacáridos y proteínas que son capaces de generar films o matrices cristalinas con baja permeabilidad (Andersson, 2008). Estos materiales de origen natural pueden obtenerse directamente de la biomasa, como la madera, las proteínas, los lípidos; pueden ser producidos mediante tratamientos, como la fermentación de la biomasa (ejemplo el ácido poliláctico); o pueden ser producidos por microorganismos, como la nano celulosa bacteriana (NCB) (Van Crevel, 2016).

El uso de biomateriales tiene ventajas importantes frente al uso de materiales plásticos. En primer lugar, disminuye la dependencia de recursos fósiles que no son renovables, evitando escenarios de escasez de recursos y energía. Su origen natural y renovable les concede la capacidad potencial de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero a lo largo de su ciclo de vida y además tener una producción más sostenible. Presentan un potencial a ofrecer mejores escenarios de fin de ciclo de vida en comparación a los materiales plásticos, gracias a su biodegradabilidad y compostabilidad (Van Crevel, 2016).

Finalmente, los biomateriales pueden presentar una huella de carbón neutral según Marsh & Bugusu (2007). Esto se justifica en el hecho de que muchos biomateriales se obtienen de plantas

o árboles que absorben dióxido de carbono y cuando el material obtenido de estos se biodegrada, se vuelve a transformar ese contenido de carbono en el dióxido de carbono que previamente habían absorbido los árboles; por lo que no hay pérdida ni ganancia de CO<sub>2</sub> durante el corto período de tiempo en el que el biomaterial es utilizado.

La importancia de los biopolímeros no solo radica en su ventaja ambiental sino en su capacidad de brindar funcionalidad y propiedades barrera. Esto viene demostrado por múltiples estudios realizados con anterioridad, por ejemplo: Escamilla et al. (2017) reportó mejoras en las características mecánicas de films de almidón al mezclarlo con chitosán, además de proveer efectos antimicrobianos; Khwaldia et al. (2006) estudió los efectos de la mica, la cera de carnauba, el glicerol y el caseinato de sodio en la propiedad barrera a la transmisión de vapor en papeles recubiertos con estos compuestos; Vartiainen et al. (2014) describe que se han elaborado films a partir de pectina (un heteropolisacárido estructural) en combinación con glicerol y que presentan propiedades barrera frente a las grasas, el vapor de agua y el oxígeno; Hult et al. (2013) logró disminuir en un 70 % el ratio de transmisión de vapor de un cartón utilizando un recubrimiento de lignina.

Existen muchos otros estudios referentes al uso de distintos biopolímeros en la obtención de films con propiedades barrera; desde polisacáridos como el alginato, celulosa, nanocelulosa, almidón; proteínas como el gluten de trigo, colágeno, suero; lípidos como la cera de abeja o de carnauba; hasta poliésteres como el ácido poliláctico y los polihidroxicanoatos.

En el presente trabajo, los biopolímeros que serán estudiados específicamente son el almidón, la nanocelulosa, el chitosán y la cera de carnauba.

## 1.6.2. Biopolímeros de origen polisacárido

### 1.6.2.1. Almidón

El almidón es un biopolímero semi-cristalino compuesto principalmente de dos polisacáridos: la amilosa y la amilopectina, cuya estructura se observa en la figura 22; ambos compuestos con diferentes propiedades, la primera poseyendo una mayor tendencia a dispersarse, formar films y recristalizar en comparación a la segunda. La amilosa además presenta una estructura lineal amorfa mientras que la amilopectina tiene una estructura más cristalina y ramificada.

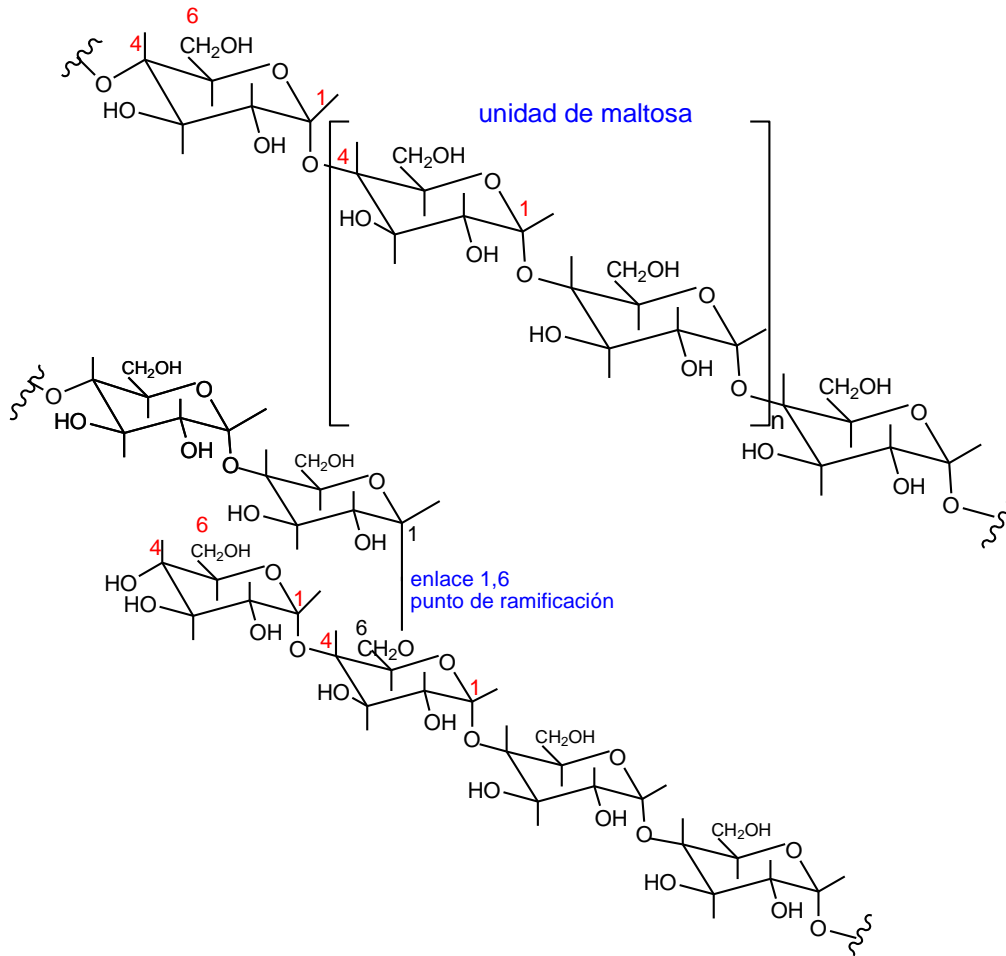


Figura 22. Estructura química de la amilosa y la amilopectina.  
Fuente: Unidad Docente de Química, UPM.

Cuando se calienta el almidón en un medio acuoso, el agua entra en la región amorfa de la amilosa provocando la filtración esta misma y la distorsión de las estructuras helicoidales de la amilopectina, consiguiendo así que la solución aumente en viscosidad y se vaya transformando la estructura cristalina en un gel. Mientras mayor sea la cantidad de amilopectina, más complicado será conseguir este cambio; a la vez la amilosa es muy estable térmicamente por lo que con más contenido de amilosa también se debe aplicar mayor temperatura para la gelatinización. Es así que, según la proporción de estos dos compuestos, la temperatura de gelatinización puede variar desde los 65 °C a los 115 °C con variaciones también en las propiedades mecánicas del almidón cocido (Agarwal, 2021).

#### Ventajas:

- Gran capacidad de biodegradabilidad de los materiales hechos a base de almidón, degradándose hasta en un 90 % en 28 días (Marichelvam et al., 2019).
- El almidón es un biopolímero biocompatible con otros polisacáridos, proteínas y nanopartículas de arcilla (Nasrollahzadeh et al., 2021).

- La naturaleza gelatinosa y cristalina del almidón le concede un gran potencial para ser transformado en films de apariencia plástica y transparente (Halden, 2010).
- Existe una amplia experiencia en el manejo del almidón para recubrimientos de papel pues es el componente base de la mayoría de mezclas de encolado en la industria papelera desde hace muchos años.
- Agarwal (2021) menciona que los films de almidón nativo pueden llegar a tener una flexibilidad casi tan buena como el polietileno de baja densidad.
- Buena propiedad barrera a gases. Nagel et al. (2022) reportaron que se logró obtener en un film de almidón una permeabilidad al oxígeno menor a  $1 \text{ cm}^3\mu\text{m}/\text{m}^2\text{dkPa}$  (valor casi equivalente al obtenido con un film hecho de alcohol etilvinílico).

**Desventajas:**

- Material muy sensible a la humedad debido a su naturaleza hidrofílica por la presencia de grupos hidroxilo libres, afectando a las propiedades barrera; por ejemplo, Forssell et al. (2002) describieron que a mayor humedad relativa la permeabilidad al oxígeno en films de almidón aumenta.
- Barrera a grasas muy débil, tal como lo reportaron Krochta & De Mulder-Johnston (1997).

En conclusión, el almidón es un material con un uso muy extendido en el encolado de papeles por lo que tiene un buen potencial para brindar propiedades barrera al papel en búsqueda del reemplazo del plástico para envasado alimentario. Además, posee buena flexibilidad, biodegradabilidad, fuerza por los enlaces de hidrógeno y cierta resistencia a gases y grasas.

No obstante, para que esto sea posible, el almidón por sí solo no es recubrimiento suficiente, sino que requiere de otros compuestos que mejoren la resistencia al agua y la humedad. La compatibilidad con otros biomateriales puede ser una solución a este último desafío mencionado. Es así, que en el presente trabajo se eligió el almidón como compuesto base sobre el cual mezclar otros aditivos, para que en conjunto se pueda otorgar mejor funcionalidad al papel mediante recubrimiento.

### 1.6.2.2. Nanocelulosa

La nanocelulosa es un nanomaterial natural que se obtiene mediante la ruptura de fibras de celulosa; siendo así un polímero biodegradable, renovable, y que produce una huella de carbón muy baja puesto que la celulosa es el biopolímero más abundante del planeta. Las plantas

generan alrededor de 75 billones de toneladas de celulosa al año, por lo que la nanocelulosa podría llegar a ser un recurso casi inagotable (Feng et al., 2018).

Existen distintos tipos de nanocelulosa que pueden ser clasificados de dos formas. Según su **origen**: la nanocelulosa puede ser **vegetal** cuando proviene del tratamiento de la celulosa de las plantas, y la nanocelulosa **bacteriana** (figura 23), obtenida de los azúcares de bajo peso molecular producidos por bacterias como la *Gluconacetobacter xylinus*.

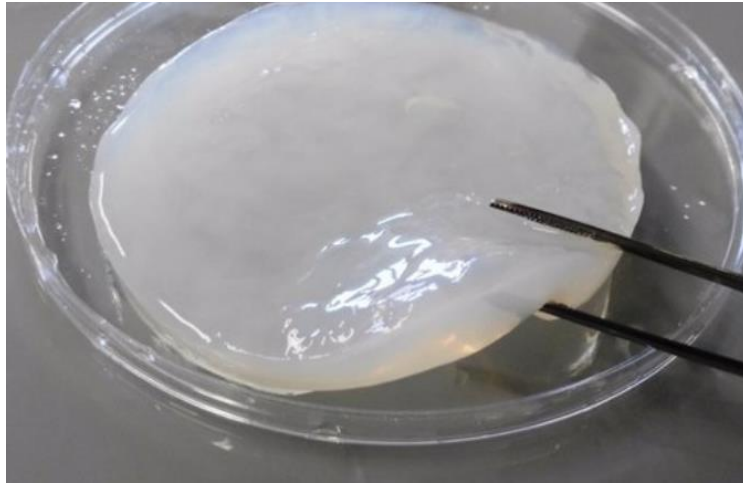


Figura 23. Nanocelulosa bacteriana.  
Fuente: Urbina, 2019.

Según su **tamaño** la nanocelulosa puede encontrarse como: **nanofibras (CNF)** (figura 24), las cuales poseen un diámetro entre 1 a 100 nm y una longitud de entre 500 a 2000 nm, tienen una elevada área superficial y son fibras enredadas y flexibles; o como **nanocristales (CNC)**, que son obtenidos por hidrólisis ácida de las nanofibras, tienen forma de varilla y poseen un diámetro entre 2 a 20  $\mu\text{m}$  y una longitud entre 100 a 500 nm.

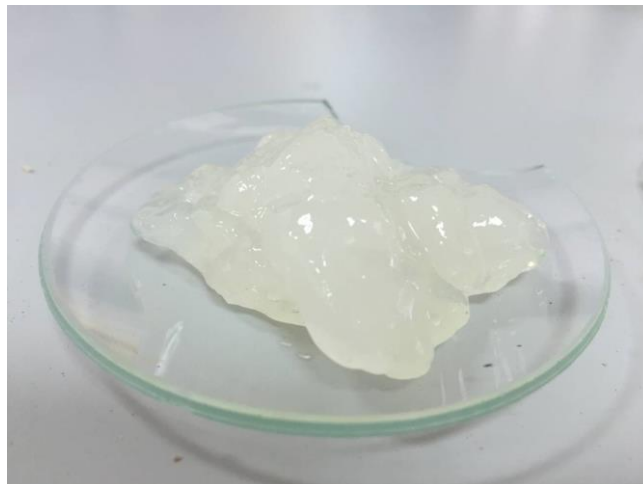


Figura 24. Nanofibras de celulosa vegetal.  
Fuente: Espinosa et al., 2016.

Debido al pequeño tamaño de la nanocelulosa, esta posee características especiales como una alta área superficial, buena resistencia y rigidez; además de poseer un gran número de grupos hidroxilo en su estructura, lo que la hace accesible a ser modificada y compatible con otros compuestos naturales (Liu et al., 2021). Es así que este biopolímero puede trabajar de manera sinérgica con otros materiales para mejorar sus propiedades barrera, termo-mecánicas y reológicas, debido a su capacidad de formar puentes de hidrógeno tanto entre fibras de celulosa como con otros biopolímeros; esta capacidad permite formar una densa red que disminuye el tamaño de poro del material e impide el paso de moléculas de gas, además posee un gran número de regiones cristalinas impermeables a los gases (Ahankari et al., 2021).

Se han realizado estudios que demuestran los beneficios del uso de la nanocelulosa en combinación con otros materiales. Por ejemplo, Vartiainen et al. (2014) describen que el uso de nanofibras de celulosa combinadas con polietileno produce un film con propiedades barrera mucho mejores que el film comercial de alcohol etilvinílico. Aulin et al. (2010) al recubrir un papel con nanofibras obtuvieron una mejora del 70 % en la permeancia al aire y la permeabilidad al oxígeno. Mondragon et al. (2015) demostraron que la concentración de nanofibras influye en la ratio de transferencia de oxígeno, consiguiendo una reducción del 21 % y 36 % con concentraciones de nanofibras del 5 y 10 % en peso respectivamente.

Aunque se ha demostrado que la barrera a gases es posible de ser mejorada mediante el uso de nanofibras de celulosa, la transmisión de vapor no presenta buenos resultados. Rodionova et al. (2011) reportaron valores de 174 g/m<sup>2</sup>d en films de nanocelulosa, los cuales son muy elevados en comparación a los 15-20 g/m<sup>2</sup>día que se obtienen con el polietileno de baja densidad.

Además de las propiedades barrera que puede conferir la nanocelulosa, otra de sus ventajas e importancia es su origen natural y biodegradabilidad. La nanocelulosa se puede obtener de la pasta de la madera, como también de restos de la agricultura y la industria de alimentos, permitiendo darle otra vida útil a residuos como el salvado de arroz, salvado de trigo, bagazo de caña de azúcar, cáscaras de muchos cereales, granos de maíz, salvado de cereales, y cáscaras de diversas frutas y verduras (Zhao et al., 2019). Su origen enteramente natural hace que la nanocelulosa se biodegrade con relativa facilidad en las condiciones adecuadas; Babaee et al. (2015) reportaron que en aproximadamente 40 días se logró degradar por completo un film de nanocelulosa mezclado con almidón bajo la acción del hongo *T. versicolor*.

### 1.6.2.3. Chitosán

La quitina es el biopolímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa, se obtiene del exoesqueleto de crustáceos y de las paredes celulares de diversos hongos. El chitosán es un

polisacárido hidrofóbico producto de la desacetilación de la quitina (figura 25), compuesto por acetil glucosamina y encontrado en el esqueleto externo de mariscos como camarones, calamares, langostas, cangrejos, paredes de algas, entre otros (Nasrollahzadeh et al., 2021).

La estructura molecular de la quitina es 2-acetamida-2-desoxi- $\beta$ -D-glucosa unida por enlaces  $\beta$ -1,4-glicosídicos. Por desacetilación del grupo acetamido a amina, la quitina puede transformarse en quitosán, 2-amino-2-desoxi-D-glucosa, que es soluble en agua en condiciones ácidas. Al disolver el quitosán en ácido débil, se produce una protonación de los grupos amina a amonio, confiriéndole una naturaleza catiónica a la molécula. Esta propiedad catiónica también proporciona numerosas posibilidades de transformación adicional e interacciones favorables con el recubrimiento o componentes de los alimentos. Se conoce que las fibras de celulosa tienen una naturaleza aniónica, por lo tanto, el quitosán puede unirse fuertemente a estas debido a sus cargas opuestas. Además, el quitosán una vez disuelto en agua genera una solución altamente viscosa pero manejable, que puede ser usada para la producción de films transparentes e incluso el recubrimiento superficial de papeles (Andersson, 2008).

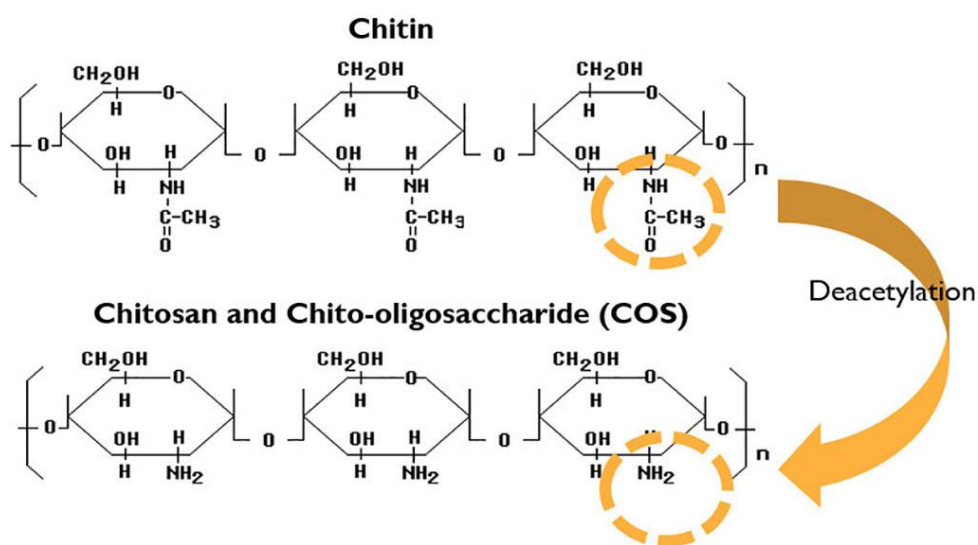


Figura 25. Desacetilación en la estructura de la quitina durante su transformación en quitosán.  
Fuente: Pathway Intermediates, 2021.

Estudios han demostrado que la adición de quitosán en la producción de films mejora la resistencia a la tracción, su rigidez, su estabilidad térmica y reduce la absorción de agua (Dang & Yoksan, 2015). Escamilla et al. (2017) estudiaron la posible actividad microbiana del quitosán en films por sí solo y en mezclas con almidón, con resultados positivos, presentando actividad bactericida frente a *Listeria innocua*. Dehnad et al. (2014) consiguieron altos efectos inhibitorios también frente a bacterias gram-positivas y gram-negativas con el uso de mezclas de quitosán con nanocelulosa.

Además de las propiedades antimicrobianas y de mejora de la propiedad mecánica, el quitosán ya sea como recubrimiento o como film posee propiedades barrera muy importantes. La ratio de transmisión de oxígeno se puede disminuir con el uso de films de quitosán, Vartiainen et al. (2014) reportaron una reducción mayor al 99 % en una atmósfera seca y una reducción del 75 % en condiciones de humedad relativa al 80 %.

Por otro lado, la permeabilidad al vapor de agua también se reduce con la adición de quitosán, pero superado cierto punto de concentración, empieza a aumentar nuevamente; esto debido posiblemente a la gran cantidad de grupos hidrófilos de amoníaco que quedan libres (Ren et al., 2017). Este mismo comportamiento se observa también en la propiedad de absorción de agua (Bangyekan et al., 2006).

La repelencia a las grasas se ve mejorada en cierta medida con la adición de quitosán, logrando valores de 6 y 7 sobre un máximo de 12 en la escala establecida por el ensayo con aceite de ricino (KIT) (Long et al., 2015).

Además de las propiedades barrera, el quitosán también tiene una buena compatibilidad para ser mezclado o usado en conjunto con otros biomateriales; no obstante, en este caso particular debe tenerse muy en cuenta las cargas catiónicas o aniónicas del otro bioproducto o biomaterial a ser utilizado para evitar problemas de compatibilidad por carga.

### 1.6.3. Biopolímeros de origen lipídico: Cera de carnauba

Es una cera de origen vegetal extraída de las hojas de *Copernicia prunifera* (Mill.) H.E. Moore (Figura 26), una palma brasileña que se encuentra en condiciones de explotación económica para exportación. Casi toda la producción de polvo de carnauba es exportada, llegando a volúmenes de 15288,6 t en 2012. Este alto nivel de exportación ocurre debido a la nula competencia de este producto con la industria del alimento en Brasil (Silva et al., 2019). Esto último es un dato significativo, puesto que mientras menor sea la importancia del producto para la industria alimentaria, mayor uso se le puede dar en otros ámbitos tecnológicos como el de la formación de films y recubrimientos.



Figura 26. *Copernicia prunifera*.  
Fuente: Nativilis.

La cera de carnauba en la Unión Europea está autorizada como aditivo alimenticio, el Comité sobre Aditivos Alimentarios y Fuentes de Nutrientes Añadidos a los Alimentos (ANS) dictó que la cera de carnauba no se absorbe significativamente de la dieta y sus principales constituyentes pueden absorberse e incorporarse durante las rutas metabólicas celulares normales. Con base en la información disponible y la falta de alertas estructurales en la cera de carnauba, el comité concluyó que no existe preocupación sobre la genotoxicidad de la cera. Además, los componentes de la cera se consideran inertes y estables por lo que su uso como material en el envasado alimentario no presenta ningún riesgo ya que no se espera reacciones de degradación con los componentes del alimento (European Food Safety Authority, 2012).

Químicamente las ceras son ésteres de ácidos grasos de cadena larga con alcoholes alifáticos monohidroxílicos de elevada masa molecular, pero en la naturaleza raramente se encuentran puras. Así, la cera de carnauba, de origen natural, es una mezcla compleja de compuestos como alcoholes grasos, ácidos, hidrocarburos de cadena larga, etc., donde su componente mayoritario (80 - 85 %) es un éster de un ácido graso, cuya estructura química puede observarse en la figura 27. Los esterres se encuentran normalmente como oligómeros y polímeros de cadena media de entre 26 a 32 unidades de carbono (Silva et al., 2019).

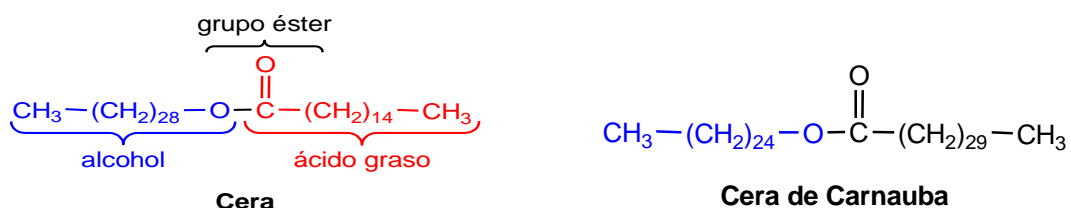


Figura 27. Estructura química general de una cera y la cera de carnauba.  
Fuente: Gómez, 2018.

De todas las ceras naturales comerciales, la de carnauba es la más dura y con el punto de fusión más elevado, siendo este de entre 82,5-85 °C; aunque Batista et al. (2003) obtuvieron puntos de fusión más bajos, de hasta 79,2 °C, dependiendo de la subespecie de árbol de carnauba usada. Respecto a la solubilidad, esta cera es muy poco soluble a temperaturas estándar entre 20-25 °C pero su solubilidad aumenta mucho con solventes no polares en caliente (Silva et al., 2019).

El gran contenido de moléculas no polares presentes en las ceras es lo que les confiere su elevada hidrofobicidad; es por ello que diversos estudios demuestran que este material puede ser usado en films o recubrimientos sobre papel y cartón para mejorar las propiedades barrera al agua. Gonçalves de Oliveira et al. (2020) estudiaron cómo el ángulo de contacto con agua de films de cera de carnauba incrementaba conforme mayor era el contenido de cera. Galus et al. (2020) reportaron que la solubilidad de films de caseinato de sodio disminuye al incluir cera de candelilla y carnauba en la mezcla. Gomes dos Santos et al. (2017) describen que la adición de lípidos en films o recubrimientos reduce la permeabilidad al vapor de agua a expensas de afectar su transparencia y propiedades mecánicas; además destacan que el uso de ceras presenta mejores resultados que la adición de solamente ácidos grasos.

Las ceras destacan enormemente por su naturaleza hidrofóbica, no obstante, como barrera al oxígeno y otros gases presenta un rendimiento limitado. Además, su elevada temperatura de fusión provoca que sea difícil establecer un método óptimo para su uso en la fabricación de films o el recubrimiento de papeles (Muscat et al., 2013). Es así que resulta indispensable encontrar un procedimiento óptimo que permita aprovechar de manera efectiva las enormes propiedades barrera al agua de las ceras.

### 1.7. Nanoarcillas como materiales de recubrimiento para el papel: Montmorillonita

Los minerales de arcilla son filosilicatos de aluminio hidratado, presentan una estructura natural de grano fino en una geometría similar a una hoja o lámina (Uddin, 2017). A pesar de no considerarse un biopolímero, este material es de origen natural y su uso está muy extendido; de hecho, uno de los grupos de minerales de arcilla, el grupo de las caolinitas, es ampliamente usado en la industria papelera. El caolín es el material particulado más extensamente usado como recubrimiento y/o relleno del papel, ya que mejora su apariencia, suavidad, brillo y, principalmente, su capacidad de impresión (Bundy & Ishley, 1991).

Con el desarrollo y la innovación nanotecnológica, se ha despertado el interés por la investigación en el uso, ya no solo de las arcillas sino de las nanoarcillas, debido a que poseen una característica forma de plaquetas, tienen una estructura blanda escamosa y presentan elevada superficie específica (Bumbudsanpharoke & Ko, 2019). De entre los distintos tipos de

nanoarcilla, destaca una perteneciente al grupo de las esmectitas, la montmorillonita, debido a su elevada área superficial y su compatibilidad con la mayoría de termoplásticos orgánicos.

La estructura molecular de la montmorillonita la observamos en la figura 28. La estructura física de las partículas de este mineral se presenta generalmente en láminas y capas, cada capa compuesta de dos tipos de láminas estructurales: octaédricas y tetraédricas. Las láminas tetraédricas están compuestas de tetraedros de silicio-oxígeno unidos a tetraedros vecinos compartiendo tres esquinas dando como resultado una red hexagonal. Las láminas octaédricas están compuestas usualmente de aluminio o magnesio en coordinación séxtuple con oxígenos de las láminas tetraédricas y con grupos hidroxilo. Las dos láminas juntas forman una capa. Químicamente entonces, la montmorillonita se puede describir como un hidróxido de silicato hidratado de magnesio, sodio, calcio y aluminio; lo que indica que su interacción como nanoarcilla con otros polímeros dependerá significativamente de las cargas y grupos hidroxilo que posea (Sun et al., 2007).

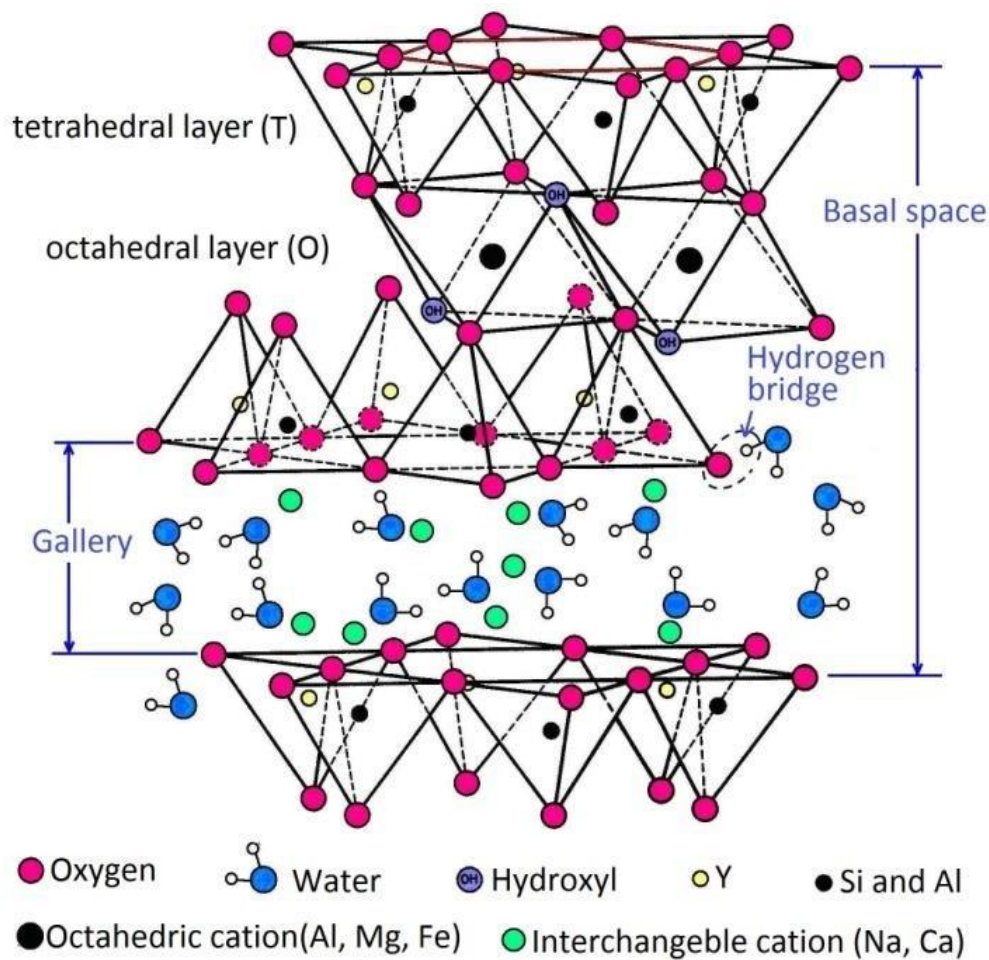


Figura 28. Estructura molecular de la Montmorillonita.  
Fuente: Gutierrez, 2010.

El uso de nanoarcilla como aditivo o material de relleno en polímeros puede conducir a la mejora de propiedades barrera al aumentar la tortuosidad de la ruta difusiva para una molécula penetrante. Las poliolefinas, el ácido poliláctico e incluso el polietileno, al combinarse con montmorillonita orgánicamente modificada, se consigue mejorar sus propiedades mecánicas y térmicas, además se han observado menores pérdidas de humedad y una disminución tanto de la permeabilidad al oxígeno como al vapor de agua (Bumbudsanpharoke & Ko, 2019). Además, se ha demostrado su posibilidad de uso y beneficios como aditivo alimenticio, siendo así un material que no presenta incompatibilidades en el uso para envasado de alimentos (Uddin, 2017). No obstante, uno de los mayores retos del uso de la montmorillonita para mejorar las propiedades de biopolímeros es la dificultad de compatibilidad y dispersión a nanoescala que tiene esta arcilla al mezclarse con los distintos tipos de almidón (Chung et al., 2010).

Según las interacciones, compatibilidad o el procedimiento de mezcla, se pueden obtener tres tipos distintos de dispersiones de nanoarcilla en una matriz de biopolímero. Un microcompuesto donde el polímero y la arcilla son inmiscibles y se observan aglomeraciones de arcilla en la matriz polimérica, lo que conduce a malas propiedades barrera. Un nanocompuesto intercalado, donde el polímero penetra entre las capas de arcilla, obteniéndose una estructura con capas alternadas de polímero y nanoarcilla; o un nanocompuesto exfoliado, donde las capas de arcilla se dispersan de manera aleatoria en la matriz polimérica, presentando este tipo de estructura las mejores propiedades barrera (Slavutsky et al., 2012).

La nanoarcilla montmorillonita tiene un elevado potencial como material natural para la mejora de las propiedades barrera de un papel destinado al envasado alimentario; no obstante, aún hay mucha investigación por delante para lograr la correcta dispersión de este material en una matriz polimérica natural que pueda ser ambientalmente amigable, biodegradable y/o reciclable.

## II. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente trabajo es desarrollar recubrimientos sostenibles capaces de proporcionar propiedades barrera en papeles para envases destinados al contacto con alimentos. Para ello se estudió el efecto de la adición de tres biopolímeros (cera de carnauba, chitosán, nanocelulosa carboximetilada) y una nanoarcilla en una solución de encolado compuesta por un almidón comercial, utilizado comúnmente en mezclas para recubrimientos en la fabricación de papel.

El efecto de la adición de los bioproductos y la nanoarcilla en las mezclas de recubrimientos se determinó mediante el análisis de las diferentes propiedades barrera generadas en un papel kraft blanco para bolsas. Las propiedades barrera estudiadas fueron al agua, gases y grasas; así mismo se estudió la homogeneidad de las mezclas de recubrimiento a través de observaciones al microscopio.

En el desarrollo del proyecto y en busca de alcanzar el objetivo general, se plantearon los siguientes objetivos parciales:

- Establecer el procedimiento de preparación de dispersiones concentradas acuosas estables en el tiempo y con una adecuada distribución de partícula de los distintos aditivos. Así mismo, se determinó la cantidad máxima de sólidos en suspensión que permite la dosificación y mezcla con la solución de almidón catiónico comercial (almidón base).
- Obtener mezclas estables y homogéneas entre el almidón base y las dispersiones acuosas de los diferentes aditivos para conseguir una concentración de sólidos en suspensión en el recubrimiento del 15 % de almidón y una baja concentración de los distintos productos añadidos. Se fijó un máximo de concentración del 6 % sobre el total de la mezcla.
- Analizar la homogeneidad de las diferentes mezclas a través de la observación al microscopio de películas generadas sobre una lámina plástica transparente.
- Evaluar los efectos de la adición de los tres bioproductos (cera de carnauba, chitosán, nanocelulosa carboximetilada) y la nanoarcilla montmorillonita en los papeles recubiertos con las mezclas. La caracterización de propiedades básicas como espesor, rugosidad, brillo y opacidad, y el análisis de propiedades barrera a los gases (resistencia al paso del aire, tasa de transmisión de vapor de agua), al agua (hidrofobicidad superficial y mojabilidad dinámica del papel recubierto mediante la dispersión y absorción de agua) y a las grasas (resistencia y repelencia).

### III. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. Materiales

El papel soporte sobre el cual se aplicaron los recubrimientos fue un papel Kraft blanco para bolsas de SMURFIT KAPPA, con un gramaje medio de 69,2 g/m<sup>2</sup> y altamente poroso, presentando valores de permeancia al aire por método Bendtsen de 490 mL/min y una resistencia al paso del aire de 22 s por el método Gurley.

Se empleó como compuesto base para realizar las mezclas un almidón catiónico modificado comercial Amylofax™. Este producto pertenece a la compañía Royal Avebe U.A. y es un almidón de elevado masa molecular (superior a los almidones nativos) hecho a base de derivados de fécula de patata, con una temperatura de preparación de 95 °C. Este almidón fue elegido por su naturaleza catiónica, la cual se ha demostrado que tiene buena afinidad con las cargas aniónicas de la celulosa del papel (Steeg, 1992); además, por cumplir los requerimientos para su uso en papel y cartón para contacto con alimentos descritos en las Recomendaciones XXXVI y XXXVI-2 del Instituto Federal de Evaluación de Riesgos (Bundesinstitut für Risikobewertung-BfR).

Los aditivos (figura 29) usados fueron cera de carnauba refinada amarilla en cristales de la marca ACROS Organics™ que presenta un punto de fusión entre los 82 y 85 °C y una densidad específica de 0,99 g/cm<sup>3</sup>. Chitosán en polvo de la marca ACROS Organics™ con masa molecular promedio de 1526,464 g/mol y un porcentaje máximo de agua del 10 %. Nanoarcilla Montmorillonita K10 en polvo color gris claro (Alfa Aesar). Nanocelulosa carboximetilada (CelluloseLAB), cuyas nanofibras, según el fabricante, presentan un ancho medio de 10 a 13 nm y una longitud de 1000 a 3000 nm.



Figura 29. Aditivos empleados. De izquierda a derecha: cera de carnauba, chitosán, montmorillonita y nanocelulosa.

### 3.2. Preparación de almidón base y nanocelulosa carboximetilada

El almidón catiónico Amylofax™ se preparó en varios lotes de mínimo 250 mL mediante un proceso en discontinuo (batch), empleando un robot mecánico Mambo 9590 (Cecotec) con recipiente termoestabilizado y agitación mediante cuchillas (figura 30).



Figura 30. Cecotec Modelo Mambo 9590.

En primer lugar, se empleó un agitador magnético para realizar la mezcla de almidón con agua en las proporciones requeridas para obtener una disolución de 20 % en peso de almidón. La mezcla se introdujo posteriormente en el robot Cecotec, marcando el volumen ocupado. Las condiciones de operación fueron: una temperatura de 95 °C, nivel 4 de agitación constante, una potencia de 110 y un tiempo de 35 min. Para evitar la modificación de la concentración de la mezcla por evaporación, cada 5 min se ajustó el volumen de la mezcla agregando el agua que se iba evaporando.

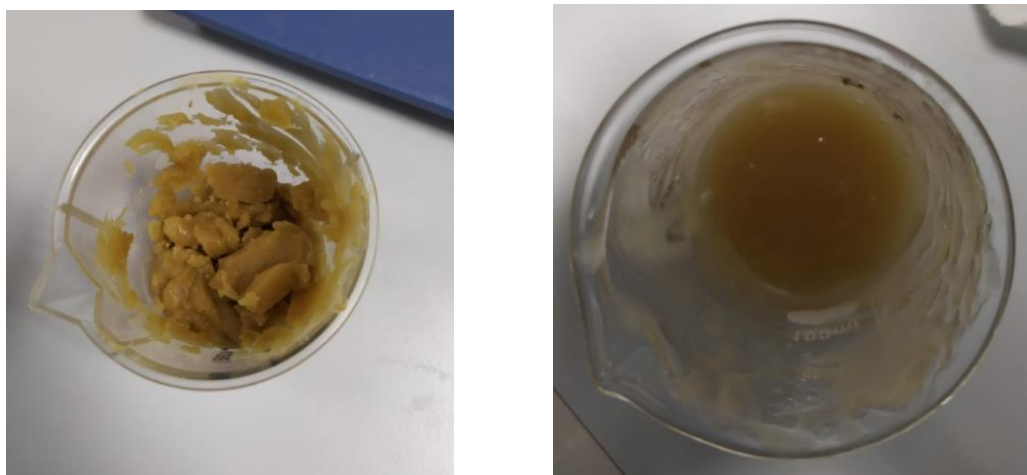
Pasados los 35 min, se comprobó la concentración de la disolución mediante el uso de una termobalanza KERN DAB 200-2. En caso de encontrarse por encima de la concentración deseada, se agregó la cantidad de agua proporcional para llegar al 20 % en peso de almidón en mezcla y se agitó magnéticamente la disolución a 200 revoluciones por minuto (r.p.m.); por el contrario, en caso de encontrarse por debajo de la concentración deseada, se empleó una placa calefactora a 60 °C con agitación magnética a 200 r.p.m. para evaporar agua de la disolución hasta conseguir la concentración requerida. El almidón preparado fue guardado en recipientes de plástico con tapa hermética y conservado en nevera a 4 °C.

Las nanofibras de celulosa carboximetiladas y liofilizadas fueron mezcladas con agua hasta alcanzar una consistencia del 2 % (contenido de sólidos secos). La mezcla fue agitada mecánicamente con un dispersor mecánico Ultraturrax a 10000 r.p.m. durante 10 min a temperatura ambiente.

### 3.4. Estudio de la preparación de las dispersiones de biopolímeros y nanoarcilla

Tanto los biopolímeros como la nanoarcilla se encuentran en estado sólido. Para poder ser mezclados con el almidón base y obtener una concentración final conocida del aditivo empleado, se decidió mezclar el almidón preparado al 20 % con los aditivos dispersos en agua a una concentración conocida.

Para conseguir un procedimiento de dispersión óptimo para cada aditivo, se realizó un estudio previo donde se evaluaron distintos parámetros. Fue necesario evaluar el **máximo porcentaje en masa** de los aditivos en la dispersión acuosa, puesto que, a partir de cierta concentración, la viscosidad aumenta al punto de hacer inoperable la mezcla, como se aprecia en la figura 31. Además, el aditivo en mezcla con almidón tendrá una concentración menor que en dispersión, por lo que era indispensable buscar aumentar al máximo posible el porcentaje de aditivo en dispersión para que posteriormente se agregue una cantidad significativa de biopolímero y nanoarcilla al papel durante el recubrimiento.



*Figura 31. Dispersión de chitosán con concentración demasiado elevada (izquierda) y concentración adecuada (derecha).*

Se estudió también qué tipo de **sistema de agitación** utilizar y el **tamaño de partícula del aditivo**, pues ambos parámetros influirían en que la dispersión conseguida fuera lo suficientemente homogénea. Como parámetros adicionales se tuvieron en cuenta la **necesidad de adicionar surfactantes**, ya que estos son productos que reducen la tensión superficial de algunos fluidos, influenciando la zona de contacto entre dos fases y ayudando a la mezcla de compuestos no

miscibles o que presentan dificultad de mezcla; y la **necesidad de temperatura**, que en algunos productos puede mejorar la disolución.

Debido a la distinta naturaleza de los biopolímeros y la nanoarcilla, se abordaron de manera particular los parámetros mencionados previamente:

- **Cera de carnauba:** Debido a diversos estudios que establecen temperaturas de fusión de la cera de carnauba entre 82 °C y 86 °C (Forsman et al., 2020; Santos et al., 2014), reportándose incluso temperaturas de 90 °C (Lozhechnikova et al., 2017), se decidió emplear una temperatura media aproximada de 85 °C durante la dispersión. Como sistema de dispersión se decidió realizar ensayos con un agitador magnético, un dispersor mecánico y un baño con ultrasonidos. El agitador magnético no fue capaz de dispersar correctamente los cristales de cera.

Aunque algunos estudios como los de Lozhechnikova et al. (2017) y Forsman et al. (2020) logran dispersar la cera sin el uso de surfactantes, por lo general se hace empleo de estas sustancias para lograr una dispersión adecuada de la cera en agua, especialmente Tween-20, Tween-80 y Span-80 (Galus et al., 2020; Rodrigues et al., 2014). En el presente estudio el uso de tween-80 fue necesario para conseguir dispersar correctamente la cera. Para controlar la homogeneidad en el tamaño de partícula se emplearon dos filtros de malla de polipropileno de 105 µm con un porcentaje de apertura del 25 % y 34 % (SEFAR 05-105/25 y SEFAR 05-105/34).

Finalmente se evaluó la concentración máxima de cera posible en dispersión acuosa, se prepararon desde el 4 % en masa hasta el 30 %.

- **Nanoarcilla montmorillonita:** Antes de realizar las pruebas de dispersión, la nanoarcilla se dejó hidratar durante 24 horas en nevera tal como recomiendan Humairah & Zuraida (2012) y Olsson et al. (2014).

En base a referencias de estudios previos (Majdzadeh-Ardakani et al., 2010) se evaluaron dos tipos de sistemas de dispersión: agitación con dispersión mecánico y agitación por ultrasonidos. El baño de ultrasonidos se aplicó durante 60 min a temperatura ambiente (Vaezi et al., 2019).

Debido a la elevada cantidad de sólidos en suspensión observados en la dispersión de nanoarcilla tras ser agitada, se filtró con dos filtros (SEFAR 05-105/25 y SEFAR 05-105/34).

La concentración máxima de nanoarcilla en la dispersión se evaluó desde el 4 % en masa hasta el 30 %.

- **Chitosán:** En múltiples estudios la preparación de dispersiones de chitosán se realiza de la misma forma, disolviéndolo en medio ácido; la mayoría de ellos emplean ácido acético 1 % (Bourtoom & Chinnan, 2008; Dang & Yoksan, 2015; Ren et al., 2017) y ácido láctico (Escamilla et al., 2017). En este trabajo se decidió emplear ácido acético al 1 % para preparar la dispersión.

Como sistema de dispersión se usó un agitador magnético durante 24 horas tal como indican Dang & Yoksan (2015) para conseguir una dispersión homogénea.

Se evaluó también la necesidad de aplicar calor a la mezcla, hasta una temperatura máxima de 40 °C.

El uso de surfactante no fue necesario.

Las concentraciones evaluadas cubrían un rango entre 4 % y 30 % en masa, al igual que con la cera de carnauba. No obstante, el aumento de concentración conllevó un aumento de viscosidad tal que hizo necesaria la aplicación de agitación con dispersor previo al uso del agitador magnético.

En la tabla 1 se resumen los parámetros estudiados en las dispersiones de los biopolímeros y la nanoarcilla.

*Tabla 1. Parámetros evaluados en la dispersión de los aditivos.*

Aditivo	Sistema de agitación	Filtrado	Necesidad de Surfactante	Aumento de temperatura	Concentraciones
Cera de carnauba	Magnético	SEFAR 05-105/25	Sí	Sí	4 %
	Dispersor				8 %
	Ultrasonido	SEFAR 05-105/34			10 %
Nanoarcilla	Dispersor	SEFAR 05-105/25	No	No	15 %
	Ultrasonidos	SEFAR 05-105/34			20 %
Chitosán	Magnético	Sin filtrado	No	Sí	30 %
	Dispersor				

La elección del procedimiento final para la preparación de cada dispersión se realizó en función del aspecto visual de la misma y del rendimiento del proceso calculado como la relación entre el porcentaje en masa del aditivo en la dispersión y el porcentaje en masa teórico según la cantidad de aditivo usado.

### 3.5. Preparación de las mezclas para recubrimiento. Almidón + aditivos

Se mezcló almidón catiónico al 20 % con las distintas dispersiones de cera de carnauba, nanoarcilla montmorillonita y chitosán para producir las mezclas a emplear en el recubrimiento de papel. Todas las mezclas se realizaron manteniendo como valor constante un 15 % en masa de almidón sobre el total de la mezcla.

Para la cera se realizaron dos mezclas, una al 6 % y otra al 4 % en masa. En el caso de la nanoarcilla y el chitosán, se prepararon dos mezclas para ambos, una al 4 % y otra al 2 % en masa.

El procedimiento de mezclado consistió en acondicionar previamente en un baño maría a 50 °C las dispersiones de aditivos y la solución de almidón, para posteriormente mezclar en un vaso de precipitados los dos componentes en la proporción deseada. El proceso de mezcla se realizó también a 50 °C mediante agitación manual con varilla de vidrio hasta observar una buena homogeneidad en la mezcla.

La mezcla de almidón-nanocelulosa se realizó de manera distinta a los otros tres aditivos debido a su elevada viscosidad y baja concentración en dispersión. La nanocelulosa fue concentrada por evaporación hasta un máximo de 5,1 % a unos 60 °C y bajo agitación mecánica en robot Cecotec. Posteriormente fue mezclada con almidón catiónico al 25 % para conseguir un volumen de suspensión total de 100 mL con 15 % en masa de almidón y 2 % de nanocelulosa sobre la masa total de mezcla. La mezcla se realizó con agitación mecánica mediante Ultraturrax a 10000 r.p.m. durante 10 min manteniendo la temperatura de la solución constante a 50 °C con el uso de un baño maría.

### 3.6. Recubrimiento del papel

Antes del recubrimiento, las muestras de papel base se pre-acondicionaron en cámara climática para conseguir un contenido de humedad aproximadamente del 18 %. Este valor se estableció previamente, como aquel donde se mostraba una buena adherencia de la película de la mezcla con la superficie del papel base.

La aplicación de las mezclas sobre el papel se realizó con un equipo de recubrimiento controlado RK Print Coat Instruments Ltd. Modelo K101 (figura 32), con cuchilla de 200 micras a una velocidad de pasada de 5 m/min (figura 33). Posteriormente las muestras recubiertas fueron secadas con una fuente de aire caliente y alisadas por fricción con una superficie pulida caliente para ajustar la rugosidad Bendtsen entre 1000 mL/min – 1500 mL/min, siempre que fuera posible.

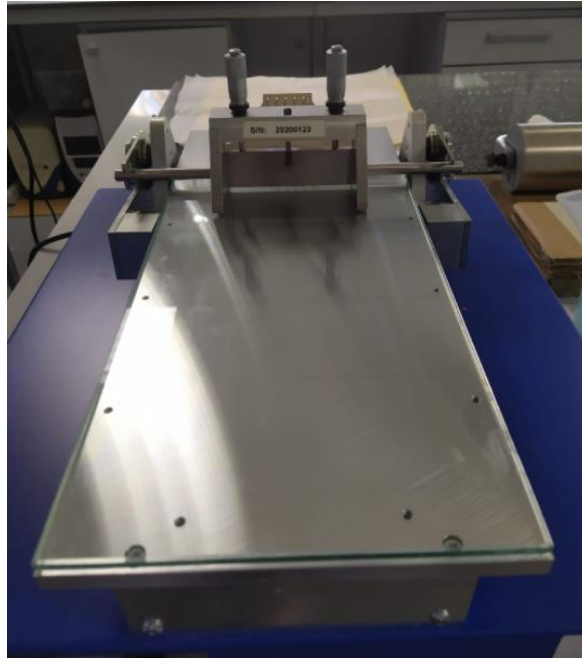


Figura 32. RK Print Coat Instruments Ltd. Modelo K101 con cuchilla.



Figura 33. Papel siendo recubierto con mezcla de almidón-cera.

Además de los recubrimientos con cada mezcla, se realizaron dos recubrimientos control: uno aplicando almidón al 15 % sobre el papel (sirviendo como control para la nanoarcilla, el chitosán y la nanocelulosa) y el otro aplicando almidón al 15 % mezclado con 2,3 g de Tween 80 (sirviendo como control para la cera de carnauba).

La tabla 2 resume todos los recubrimientos realizados, con los respectivos códigos usados posteriormente para cada uno durante el trabajo.

Tabla 2. Composición porcentual de las mezclas empleadas en el recubrimiento del papel.

Mezclas	Código	Porcentaje en masa sobre el total de mezcla	
		Almidón	Aditivo
Control Almidón	AC	15 %	0 %
Control Almidón + Tween	T80	15 %	2 %
Almidón + Cera	CE4	15 %	4 %
	CE6	15 %	6 %
Almidón + Nanoarcilla	NA2	15 %	2 %
	NA4	15 %	4 %
Almidón + Chitosán	CH2	15 %	2 %
	CH4	15 %	4 %
Almidón + Nanocelulosa	NC2	15 %	2 %

### 3.7. Observación al microscopio de las dispersiones y mezclas para recubrimiento

Las distintas dispersiones y mezclas para el recubrimiento del papel fueron extendidas con el equipo de recubrimiento controlado RK Print Coat Instruments Ltd. Modelo K101 sobre una lámina plástica transparente para generar una película capaz de ser observada al microscopio.

Se empleó un microscopio Nikon Optiphot-2 con cámara KoPa® modelo MC500 para observar las películas generadas a un aumento de 4x, con el objetivo de analizar a grandes rasgos la homogeneidad de la mezcla entre el almidón y los biopolímeros y nanoarcilla.

Las imágenes fueron tomadas de una sección de la película donde se pudiera observar en una mitad la zona no recubierta y en la otra la zona recubierta.

### 3.8. Caracterización de las muestras

Antes de realizar los ensayos de caracterización de muestras, las mismas fueron acondicionadas durante 2 días a 50 % de humedad relativa y 23 °C de temperatura; y los ensayos se realizaron en condiciones estándar de laboratorio a  $23 \pm 1$  °C de temperatura y  $50 \pm 2$  % de humedad relativa, tal como indica la norma UNE-EN 20187:1994.

#### 3.8.1. Propiedades básicas

Se determinaron las características físicas más representativas de los papeles tratados superficialmente. Los siguientes ensayos fueron realizados para determinar las propiedades básicas de las muestras:

- Espesor
- Rugosidad – Método Bendtsen

- Brillo
- Propiedades ópticas

### **Espesor**

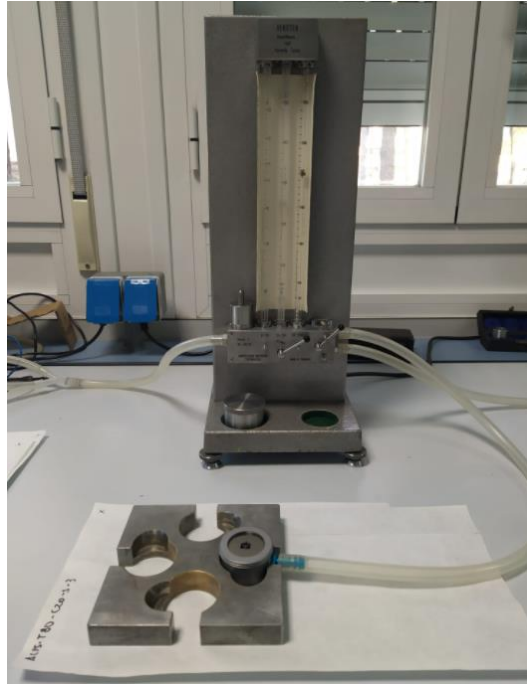
El espesor de una sola hoja se define como la distancia entre las dos caras de un papel o cartón, medida bajo una carga estática aplicada y expresada para este estudio en micrómetros ( $\mu\text{m}$ ). Fue medido con un micrómetro Messmer Büchel de peso muerto con dos contactos paralelos de superficie circular siguiendo la norma UNE-EN ISO 534:2011 (figura 34).



*Figura 34. Medida del espesor con micrómetro Messmer Büchel.*

### **Rugosidad**

La rugosidad de una hoja de papel o cartón es función del flujo de aire que pasa entre una corona circular y la propia hoja. Esta propiedad fue medida empleando un Rugosímetro Bendtsen A&S (figura 35), siguiendo el procedimiento establecido en la norma UNE-EN ISO 57080-2:1988, que consiste en el uso de una corona circular conectada a un caudalímetro para determinar el caudal de aire en mL/min que pasa entre dicha corona y la superficie de la hoja. Entre más caudal medido más rugosidad presenta la superficie.



*Figura 35. Medida de la rugosidad Bendtsen.*

### **Brillo**

El brillo es una propiedad relacionada con la percepción visual que se tiene al observar la superficie de un objeto, en este caso una hoja de papel recubierto. No obstante, el brillo en verdad es la luz que es capaz de reflejar un cuerpo, algo independiente de la percepción del observador. El brillo fue evaluado a través de la determinación de una propiedad óptica denominada “brillo especular”; esta propiedad fue medida con el método TAPPI, que se basa en la detección de la reflexión de un haz de luz convergente con un ángulo de  $75^\circ$  respecto a la normal de la probeta de papel; este método se detalla en la norma UNE-EN ISO 8254-1. El ensayo se realizó con un medidor de brillo Hunterlab modelo D48-7 Optical Hd. previamente calibrado (figura 36), se tomaron cuatro medidas del brillo especular para la cara tratada de cada muestra, en la dirección de la máquina y la opuesta, y en las dos direcciones transversales; finalmente se presenta como valor final el valor medio calculado.

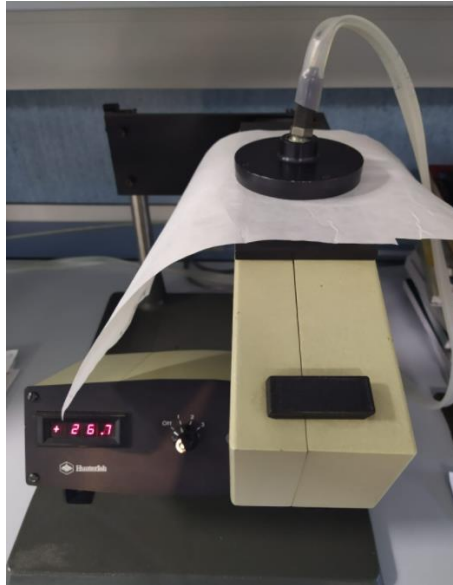


Figura 36. Medidor de brillo Hunterlab modelo D48-7.

### Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas están relacionadas con la apariencia visual que puede tener un material; dicha apariencia en un papel para envase es importante por el valor estético que puede brindar en la comercialización del producto.

Las propiedades ópticas que se midieron fueron las coordenadas colorimétricas CIELab ( $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ ), la blancura y la opacidad. Todas estas medidas se realizaron con un equipo ELREPHO 070 de Lorentzen & Wettre de geometría difusa/ $0^\circ$  con iluminador estándar C (figura 37), el cual proporciona una aproximación de la luz diurna media, azulada, con una temperatura de color correlacionada de 6774 K.

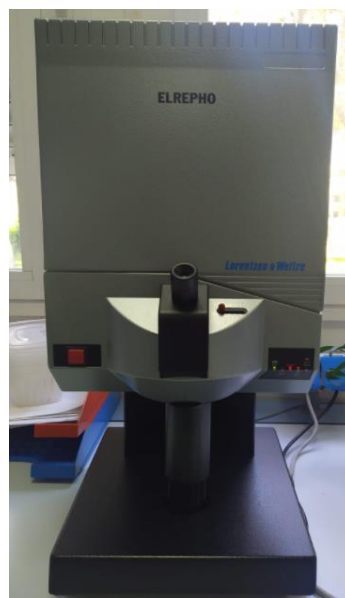


Figura 37. Equipo ELREPHO 070 para la medida de propiedades ópticas.

El color se midió según el procedimiento ISO/CIE 11664-6:2014, mediante el cual se obtienen 3 valores de coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  calculados a partir de la reflectancia medida de 3 estímulos de luz distintos.  $L^*$  representa la luminosidad que aumenta de 0 para el negro a 100 para el blanco perfecto;  $a^*$  representa el color rojo en sus valores positivos y verde en los negativos; mientras que  $b^*$  representa el color amarillo en valores positivos y azul en negativos. La representación gráfica se muestra en la figura 38.

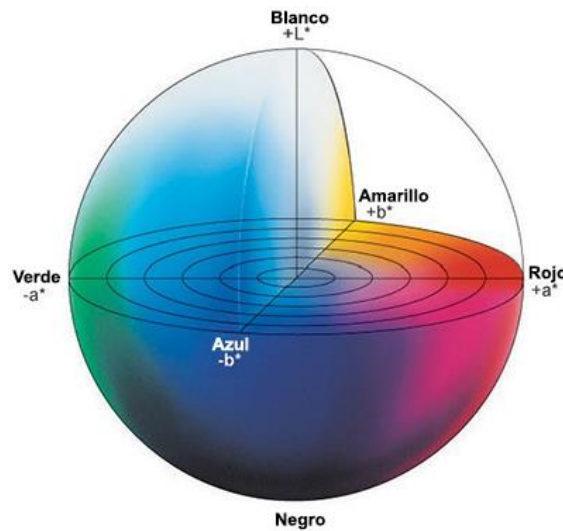


Figura 38. Coordenadas de color CIE  $L^* a^* b^*$ .

La medida de la blancura se determinó en condiciones específicas y expresada como unidades de blancura. Las condiciones establecidas fueron las nombradas en la norma ISO 11476 para blancura con iluminante C y ángulo respecto al observador de  $2^\circ$ . Se determinó la blancura ISO como el factor de reflectancia en el azul, es decir a una longitud de onda efectiva 457 nm, según la norma.

Por otro lado, la opacidad se midió según ISO 2471 y es la relación entre el factor de reflectancia luminosa de una sola hoja y el factor de reflectancia luminosa intrínseco de la misma muestra, expresado en porcentaje. El factor de reflectancia luminosa de una hoja se define como el factor de reflectancia de una sola hoja de papel con una cavidad negra como respaldo; mientras que el factor de reflectancia luminosa intrínseco es el factor de reflectancia de una capa o almohadilla de material lo suficientemente gruesa como para ser opaca.

### 3.8.2. Propiedades barrera a los gases

#### 3.8.2.1. Permeancia al aire. Métodos Bendtsen y Gurley

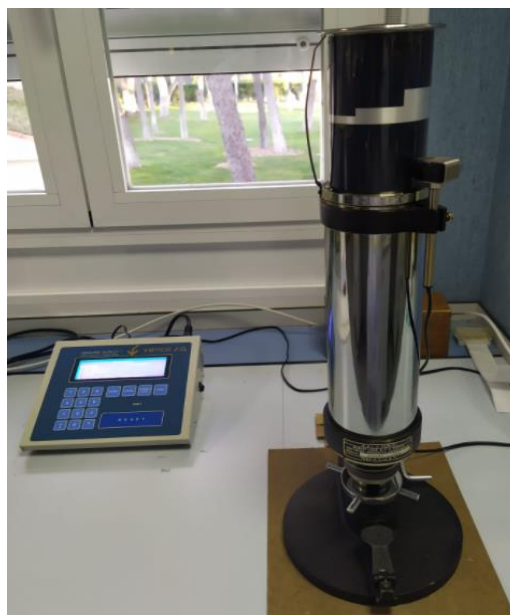
Se emplearon dos métodos para medir esta propiedad, siendo el primero de ellos el Método Bendtsen regulado por la norma UNE ISO 5636-3:2015, en el cual se toman medidas del caudal

de aire en mililitros por minuto con un ensayador de porosidad Bendtsen A&S (figura 39). Los resultados según la norma son transformados en permeancia al aire (micrómetros por pascal segundo), pero en el presente estudio se presentarán los resultados en mililitros por minuto sin dicha conversión.



*Figura 39. Medida de la permeancia al aire por el método Bendtsen.*

El segundo método es el conocido como Método Gurley (UNE ISO 5636-5:2015); este procedimiento se basa en el uso de un cilindro vertical que flota en aceite y que, por su propio peso, comprime un volumen de aire haciéndolo atravesar la probeta de papel, calculándose posteriormente la permeancia al aire en función del tiempo que tarda el volumen de aire conocido en atravesar el papel. Para este ensayo se empleó un aparato de ensayos Gurley Hill S-P-S (softness-porosity-smoothness) con temporizador digital automático (figura 40). Los resultados de este ensayo se presentaron finalmente como la resistencia al paso del aire, es decir el valor directo del tiempo que tarda el aire en pasar a través del cilindro, no como permeancia al aire (que es lo que establece la norma).



*Figura 40. Equipo de ensayos Gurley Hill S-P-S.*

Los datos de ensayo obtenidos con el método Gurley fueron tratados con un programa estadístico, MiniTab, para identificar aquellos valores atípicos y descartarlos de los resultados finales puesto que se observó una variabilidad muy grande en los valores obtenidos con este ensayo. Se empleó la prueba de Grubbs con un nivel de significancia del 10 % para el descarte de valores atípicos.

### 3.8.2.2. Tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR). Método gravimétrico

La permeabilidad al vapor de agua, muchas veces referido como transpirabilidad, describe la capacidad de un material para permitir el paso de vapor de agua a través de él. Esta propiedad fue medida siguiendo el Método Desecante del protocolo ASTM E9, método de naturaleza gravimétrica.

El ensayo se realizó colocando y sellando las probetas de cada muestra de papel en cápsulas de permeabilidad con un contenido conocido de desecante (cloruro de calcio) entre 69 y 71 g, con la cara tratada de la probeta hacia el exterior y la cara no tratada hacia el interior de la cápsula. Las cápsulas poseen un área de exposición de 30,19 cm<sup>2</sup>.

El ensayo se realizó en una cámara de climatización controlada al 90 % de humedad relativa y 20 °C de temperatura donde las cápsulas con las muestras fueron dejadas durante un periodo de 48 horas, pesándose en una balanza de 4 dígitos en el momento inicial, tras pasar 24 horas y finalmente a las 48 horas de ensayo; además se hicieron pesadas cada 2 horas (siempre que fuera posible) para comprobar la linealidad de los datos.

Se realizaron tres repeticiones para cada tratamiento además de una prueba control sin desecante para determinar la masa ganada únicamente por la probeta de papel, el cual en caso de ser significativo (aproximado o superior a 1 g) debe ser sustraído de la masa ganada por las cápsulas con desecante.

Se calculó el índice de transmisión de vapor dividiendo la masa ganada por el desecante en 24 horas entre la superficie expuesta y la cantidad de horas respectivamente, representando este resultado en gramos por unidad de área y unidad de tiempo.

Para determinar correctamente la permeabilidad al vapor de agua se debe ajustar el índice de transmisión de vapor según las condiciones de humedad y temperatura a las que se realiza el ensayo; por lo que se calculó la permeabilidad según la siguiente ecuación, aplicable a las condiciones de este estudio:

$$WVP = \frac{I}{S \cdot \left(\frac{H}{100}\right)} \cdot E \quad (1)$$

Donde  $WVP$  es la permeabilidad al vapor de agua en gramos por metro pascal hora ( $\text{g}/\text{m}\cdot\text{Pa}\cdot\text{h}$ ),  $I$  es el índice de transmisión de vapor en gramos por metro cuadrado hora ( $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ),  $S$  es la presión de vapor saturado en pascales (Pa) para las condiciones de ensayo (90 % de humedad relativa y 20 °C de temperatura),  $H$  es el porcentaje de humedad relativa de la cámara y  $E$  es el espesor de la probeta en metros.

### 3.8.3. Propiedades barrera al agua

#### 3.8.3.1. Ángulo de contacto estático con agua. Hidrofobicidad

El ángulo de contacto es una medida que permite aproximarse a la mojabilidad macroscópica en superficie de las muestras de papel, es decir, una medida asociada a su hidrofobicidad. Este ensayo se basa en medir el ángulo que se crea entre una gota de agua y la superficie del papel en el primer momento en que entran en contacto.

Para el desarrollo de este ensayo se empleó un equipo Dataphysics OCA15/plus (figura 41), el cual es capaz de realizar tareas de cálculos computacionales y análisis de imagen para determinar la geometría de una gota de agua en función de modelos matemáticos, determinando la superficie, volumen y ángulos de contacto de la gota de agua capturada en un fotograma. El aparato posee una jeringuilla que fue ajustada para la generación de una gota de 5  $\mu\text{L}$ ; y una cámara de video con capacidad de grabación de 25 fotogramas por segundo (fps), no obstante, para este estudio se emplearon 12,5 fps.

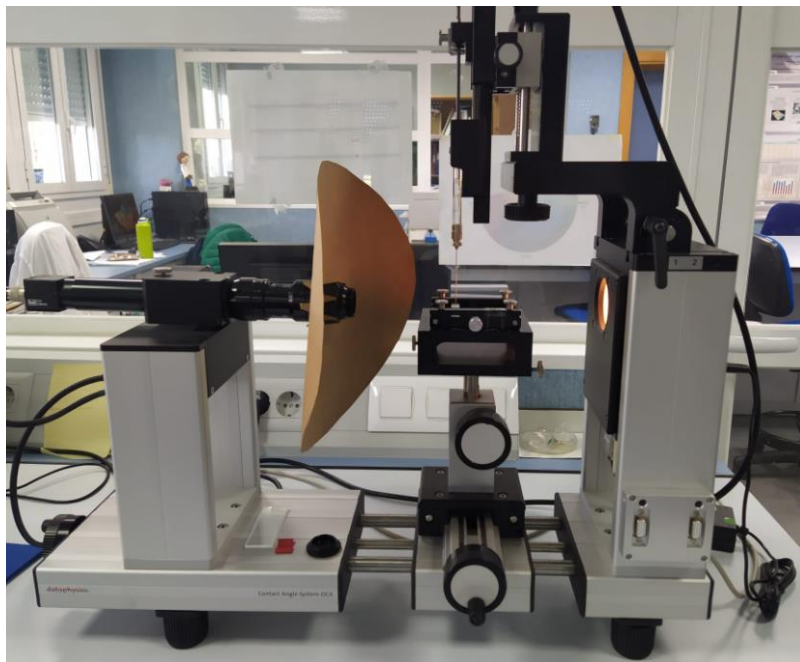


Figura 41. Equipo Dataphysics OCA15/plus para la medida de ángulos de contacto.

La medida del ángulo de contacto fue tomada en el fotograma concreto en que la gota de agua se desprende completamente de la jeringuilla tras entrar en contacto con la superficie de la muestra de papel. En total se tomaron 30 medidas por cada tipo de recubrimiento, presentándose como valor final la media de todos los ángulos medidos.

### 3.8.3.2. Ángulo de contacto dinámico. Mojabilidad Dinámica

La medida del ángulo de contacto dinámico permite observar los cambios de la gota de agua a lo largo del tiempo; mientras mayor fuera dicho cambio, mayor la tasa de dispersión y absorción, y por ende peor resistencia al paso del agua por parte de la barrera.

Se empleó el mismo equipo para ángulos de contacto usado en el ensayo anterior, Dataphysics OCA15/plus, se ajustó la jeringuilla para la generación de una gota de 5  $\mu\text{L}$  y se empleó la cámara para grabar la misma gota de agua desde que es puesta sobre la superficie del papel tratado hasta pasados los 5 min con una resolución de video de 1 fps. Haciendo uso del software propio del equipo se calculó el ángulo de contacto y el diámetro de la base para cada fotograma, obteniéndose así los cambios de ángulo y base por segundo. Se realizó este procedimiento 6 veces para cada tipo de tratamiento, incluido el papel de origen y los recubrimientos de control.

Una vez obtenida la variación del ángulo y la base por segundo, se normalizó dicha medida según el procedimiento de Gómez et al. (2014) dividiendo cada ángulo de contacto obtenido entre el ángulo inicial (igualmente para la base), calculándose así el cambio proporcional por segundo del ángulo de contacto y la base respecto a las medidas iniciales para cada ensayo particular.

Con los ángulos normalizados se procedió a calcular finalmente la tasa de absorción, para ello se calculó, empleando la ecuación 2, el cambio porcentual por segundo del ángulo de contacto desde el segundo 5 hasta el segundo 60, 120 y 300, obteniéndose 3 tasas en total para cada repetición. Se decidió considerar el cambio a partir del segundo 5 ya que es a partir de este momento en que acaba el fenómeno de dispersión de la gota al entrar en contacto con la superficie y se puede atribuir los cambios en el ángulo de contacto netamente a los fenómenos de absorción.

$$T_t = \left( \frac{CAN_t - CAN_5}{t - 5} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

Donde  $T_t$  es la tasa de absorción para un tiempo  $t$  en segundos,  $CAN_t$  es el ángulo de contacto normalizado en el tiempo  $t$ , y  $CAN_5$  es el ángulo de contacto normalizado para el segundo 5.

#### 3.8.4. Propiedades barrera a las grasas. Resistencia y repelencia a las grasas

Se realizaron dos ensayos referentes a la propiedad barrera a las grasas, uno referido a la resistencia al paso de estas a través del recubrimiento y otro test de repelencia en función de las manchas que dejaría un compuesto graso sobre el papel tratado.

Para determinar la resistencia a las grasas se realizó un ensayo con trementina adaptado de la norma ISO 16532-3; el cual se basa en medir el tiempo que tarda una solución de trementina, cloruro de calcio y colorante rojo Sudán en atravesar una cantidad determinada de arena de Ottawa y el papel tratado. El procedimiento a seguir consistió en colocar un papel estucado blanco y encima una probeta de mínimo 5 cm x 5 cm del papel muestra con la cara tratada hacia arriba; se coloca encima un tubo con un diámetro que no supere las medidas de la probeta de papel y se agregan 5 g de arena de Ottawa a través de este. Posteriormente se retira el tubo y se agregan 1,1 mL de la disolución de ensayo exactamente sobre la parte más alta del cúmulo de arena, tomándose como medida del ensayo el tiempo que tarda la disolución en manchar el papel estucado (para ello se va moviendo la probeta de papel en intervalos de tiempo cada 15 s, luego cada minuto, y luego cada 5 min).

Para el caso de la repelencia a las grasas se empleó el test de repelencia de superficie adaptado de la norma ISO 16532-2; el cual se basa en el uso de un kit de 12 disoluciones numeradas de aceite de ricino, N-heptano y Tolueno, en distintas proporciones, para así determinar la capacidad que tienen las muestras a resistir una mancha provocada por el contacto con un compuesto graso. El ensayo se efectuó recortando probetas de papel de aproximadamente 2 cm x 4 cm, estas se colocaron sobre una superficie lisa y plana y, desde una altura de 10 mm, se dejó caer sobre ellas una gota de las soluciones kit. Tras pasar 15 s se eliminó el exceso de solución de la probeta con papel absorbente y se examinó la superficie para comprobar el oscurecimiento dejado por la gota; en caso de detectarse oscurecimiento se procede a realizar el mismo procedimiento con una solución de menor numeración hasta encontrar la solución de mayor número que no deje mancha, siendo ese el resultado y punto final del ensayo, donde mayor el número mayor la repelencia a las grasas.

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Preparación de las mezclas para recubrimiento. Almidón + aditivos

#### 4.1.1. Cera de carnauba

La dispersión de cera de carnauba se realizó a una concentración del 25 % en peso; para ello se mezclan 25 g de cera de carnauba con 100 mL de agua destilada y se agrega a la mezcla 2,3 mL de surfactante Tween 80.

Se emplea un agitador magnético con placa calefactora Raypa AG-2 para calentar la mezcla hasta que la dispersión alcance la temperatura de 85 °C. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se retira el imán y se agita con un dispersor mecánico a intervalos periódicos de tiempo (1 min de agitación cada 3 min de reposo) manteniendo la dispersión sobre la placa calefactora.

Una vez se observa que la dispersión es homogénea, se filtra en caliente y al vacío empleando una malla SEFAR 05-105/34. Se guarda la dispersión en un frasco herméticamente cerrado y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. La dispersión puede ser refrigerada para su conservación. El rendimiento de este procedimiento es del 97,3 % puesto que la concentración final real de cera es del 24,32 % frente al 25 % teórico.

La mezcla con el almidón se realiza según lo explicado en el apartado 3.5 de materiales y métodos. Para la mezcla de cera al 6 % se emplean 75 g de la solución de almidón y 25 g de la dispersión de cera; mientras que para la mezcla al 4 % se emplean 75 g de almidón, 16,5 g de cera y 8,5 g de agua destilada. Pueden aparecer grumos en la preparación de la mezcla al 4 %, esto se soluciona calentando la mezcla en placa hasta los 60 °C con agitación magnética de 150 r.p.m. durante 5 a 10 min.

#### 4.1.2. Chitosán

La dispersión de chitosán se realizó a una concentración del 17 % en peso; para ello se mezclan 17 g de chitosán en 100 mL de ácido acético al 1 %.

La dispersión se agita mecánicamente hasta observar la ruptura de todos los grumos y luego se mantiene en agitación magnética durante 24 horas sellando el vaso con un film plástico para evitar pérdidas de agua por evaporación durante este tiempo.

Finalmente se retira el film y se guarda la dispersión en un frasco herméticamente cerrado. La dispersión puede ser refrigerada para su conservación. La concentración real de la dispersión de chitosán es de 15,97 % frente al 17 % teórico, teniendo así un rendimiento del 93,9 %.

La mezcla con el almidón se realiza según lo explicado en el apartado 3.5 de materiales y métodos. Para la mezcla de chitosán al 4 % se emplean 75 g de la solución de almidón y 25 g de la dispersión de chitosán; mientras que para la mezcla al 2 % se emplean 75 g de almidón, 12,5 g de cera y 12,5 g de agua destilada.

#### 4.1.3. Nanoarcilla montmorillonita

La dispersión de nanoarcilla se realizó a una concentración máxima del 10 % en peso; para ello se mezclan 50 g de arcilla con 500 mL de agua destilada.

La nanoarcilla en agua se deja hidratar durante 24 horas en nevera; pasado el tiempo se coloca la dispersión en agitación por ultrasonido durante 1 hora. Una vez sonicada la mezcla, se procede a filtrar al vacío con malla SEFAR 05-105/34.

La dispersión filtrada obtenida es colocada en un vaso de precipitados y puesta sobre un agitador magnético con placa calefactora Raypa AG-2 hasta una temperatura de 60 °C; con el objetivo de evaporar agua hasta obtener una dispersión 100 mL para obtener una dispersión más concentrada.

La dispersión final tiene una concentración de nanoarcilla del 16 % en peso. Esta es almacenada en un frasco hermético y conservada en nevera.

El proceso de mezcla con almidón y las cantidades empleadas son las mismas que para el caso del chitosán.

#### 4.2. Estudio microscópico

Se estudió el aspecto que muestran al microscopio los films de las dispersiones y las mezclas de los distintos componentes con la suspensión de almidón realizados sobre una película de plástico, para poder ver una imagen nítida se muestra el borde del film, pudiéndose apreciar tanto la zona recubierta como la zona del plástico sin recubrir (figuras 42, 43, 44 y 45).

La figura 42 muestra las imágenes al microscopio de la dispersión de cera al 25 % (a) y la mezcla almidón-cera al 4 % (b). Se observa claramente la homogeneidad lograda en la dispersión acuosa de cera. Esta homogeneidad se mantiene hasta cierto punto tras la mezcla con almidón (figura 42-b); aunque se pueden observar pequeños glomérulos de cera en la mezcla de almidón.

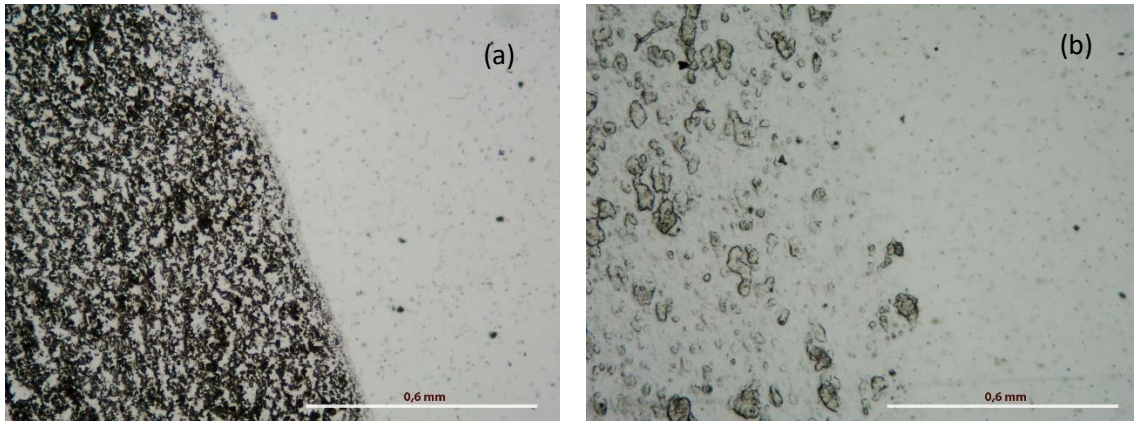


Figura 42. Imágenes al microscopio de la dispersión de cera al 25 % (a) y la mezcla almidón-cera al 4 % (b).

La imagen al microscopio de la dispersión de nanoarcilla al 16 % (figura 43-a) presenta cierta homogeneidad y partículas muy finas en la película, pero al mezclar almidón-nanoarcilla al 4 % (figura 43-b) se aprecia una agregación del almidón alrededor de las partículas de nanoarcilla, lo que provoca la aparición de gránulos y por ende poca homogeneidad en la distribución.

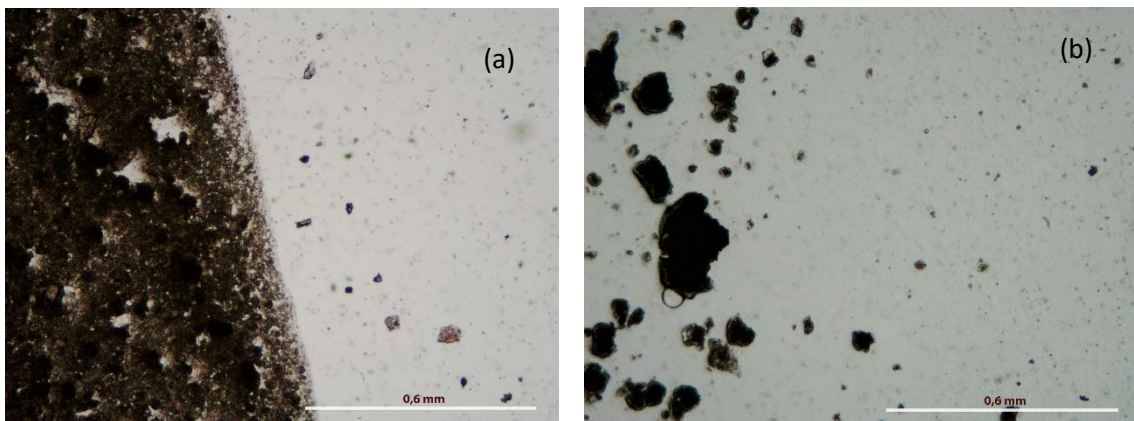


Figura 43. Imágenes al microscopio de la dispersión de nanoarcilla al 16 % (a) y la mezcla almidón-nanoarcilla al 4 % (b).

La figura 44-a permite comprobar que en la dispersión de quitosán al 16 % las partículas de este compuesto no consiguen gelatinizar con el procedimiento de dispersión establecido, por ello se observa la formación de agregados de partículas tanto en la dispersión al 16 % como en la mezcla con almidón (figura 44-b).

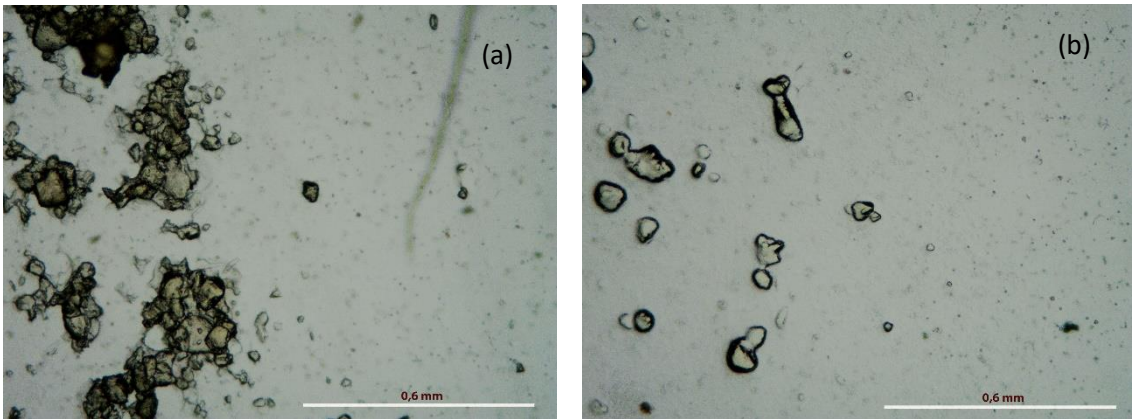


Figura 44. Imágenes al microscopio de la dispersión de chitosán al 16 % (a) y la mezcla almidón-chitosán al 4 % (b).

La figura 45 muestra una imagen de nanofibras de celulosa carboximetiladas en mezcla con almidón, donde es posible apreciar con total claridad las formas y distribución de las mismas en la matriz de almidón. Aunque la mezcla es homogénea debido a que no se forman agregados, la cantidad de nanofibras es muy escasa en comparación a la de almidón.



Figura 45. Imágenes al microscopio de la mezcla almidón-nanocelulosa al 2 %.

### 4.3. Caracterización de las muestras

#### 4.3.1. Propiedades básicas

Después del recubrimiento, todos los papeles tratados fueron sometidos a un proceso de alisado como se describió en el apartado 3.6, esto con el objetivo de que todos tuvieran valores de rugosidad Bendtsen similares entre 1000 y 1500 mL/min, ya que este parámetro afecta a otras propiedades como son el brillo y la porosidad superficial. No obstante, no fue posible conseguirlo, tal como se observa en la figura 46.

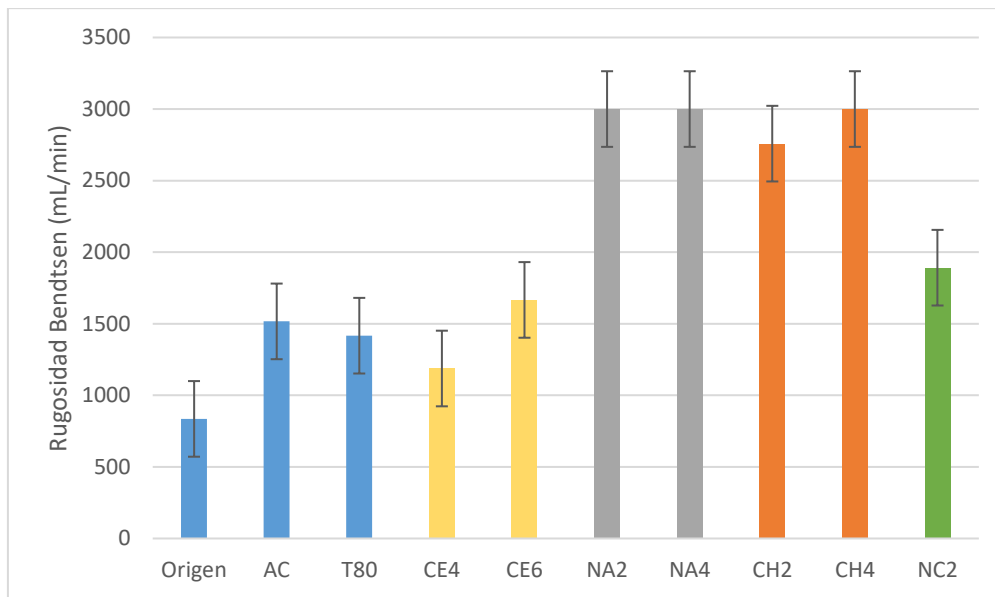


Figura 46. Rugosidad Bendtsen para los distintos recubrimientos aplicados.

La figura 46 muestra que los recubrimientos con nanoarcilla (NA2 y NA4) y chitosán (CH2 y CH4) incrementan en gran medida la rugosidad, alcanzando los valores máximos de medida del equipo de 3000 mL/min. Este resultado puede ser debido a los gránulos que se forman en la mezcla de estos dos productos y el almidón, tal como se observó en las figuras 43 y 44 de microscopía.

También se nota una ligera relación entre la concentración del aditivo en mezcla y la rugosidad, por lo que es muy probable que exista una relación entre la rugosidad y los sólidos totales de la mezcla aplicada, donde a mayor cantidad de sólidos mayor rugosidad. No obstante, parece que la naturaleza de las mezclas, entendida como la homogeneidad de las mismas (en la cera y nanocelulosa más homogénea, y en la nanoarcilla y el chitosán con presencia de gránulos) es lo que condiciona en mayor medida la rugosidad superficial del papel recubierto.

En la figura 47 se pueden apreciar las diferencias de espesor medio entre el papel origen y los distintos tratamientos. Naturalmente se observa un aumento en el espesor de todos los papeles recubiertos ya que se está agregando una capa de almidón en la superficie, no obstante, a pesar de que el recubrimiento se realiza para todos los tratamientos con los mismos equipos y procedimientos, hay diferencias notables en los espesores.

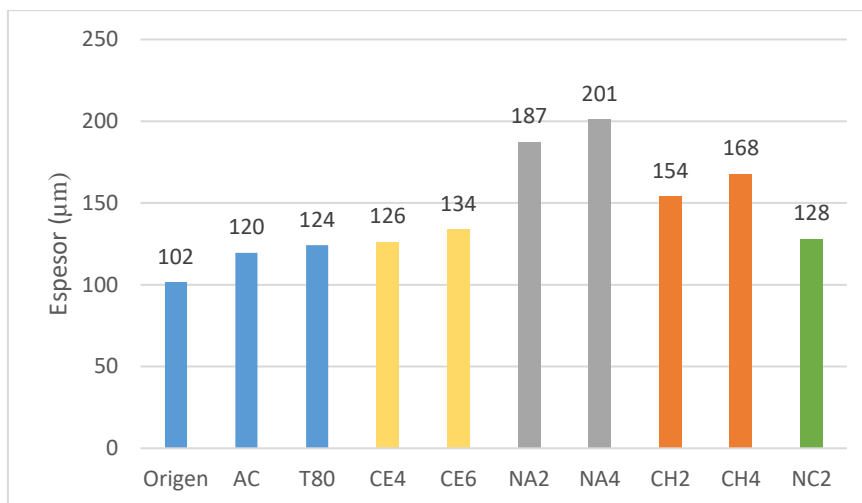


Figura 47. Espesor en micras para los distintos recubrimientos aplicados.

Los dos mayores espesores registrados fueron los provenientes del recubrimiento con arcilla montmorillonita, llegando a un valor de 201 μm para el caso de 4 % en mezcla (NA4) y 187 μm para 2 % (NA2). El siguiente producto en presentar un aumento notable del espesor es el chitosán con 167 μm y 154 μm para las concentraciones de 4 % (CH4) y 2 % (CH2) respectivamente. Estos resultados están claramente relacionados con la rugosidad Bendtsen vista anteriormente, ya que los valores de rugosidad se consiguen con un alisado y el alisado influye en el espesor.

El brillo es una propiedad importante para la apariencia final del recubrimiento y lograr una percepción positiva en el consumidor, materiales de envasado brillantes suelen aportar una percepción similar al plástico, lo cual es positivo pues el plástico es un material que a ojos del consumidor es deseable, tal como lo menciona Hawkins (2018). Los resultados de la medición del brillo se pueden apreciar en la figura 48.

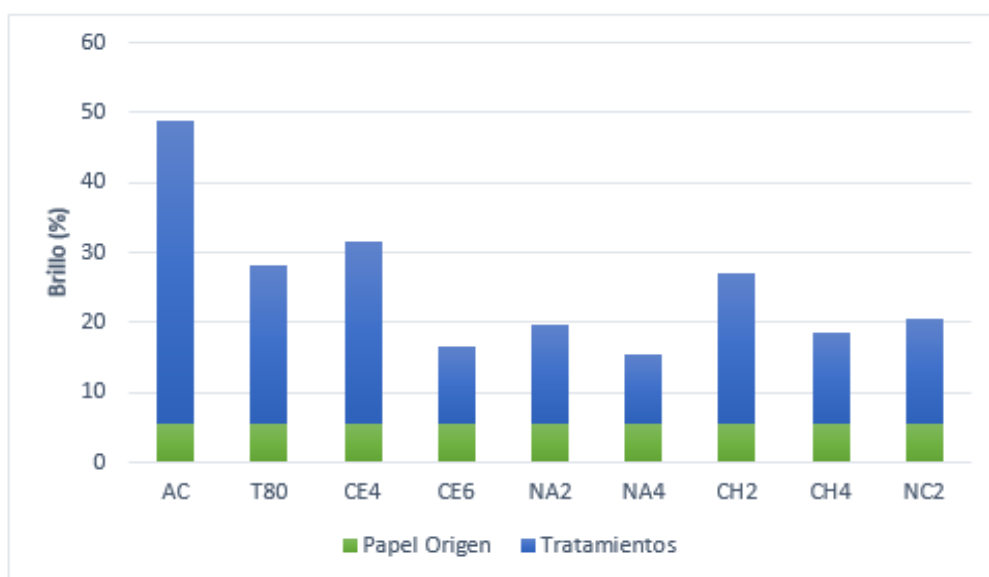


Figura 48. Porcentaje de brillo de los distintos papeles recubiertos.

En la figura 48 se observa que el brillo del papel de origen es muy bajo (5,6 %) y todos los tratamientos lo mejoran. No obstante, ningún tratamiento presenta un brillo superior al recubrimiento control de almidón, por lo que se puede inferir que el brillo conseguido por los tratamientos se debe casi enteramente al almidón y no a los aditivos. El tratamiento con mayor brillo fue el de 4 % de cera en mezcla (CE4) con un valor de 26,0 %, siendo la nanoarcilla al 4 % (NA4) el de menor brillo con un 9,9 %. Debido a que el brillo se relaciona con la lisura de la superficie, es difícil conseguir un elevado brillo en recubrimientos rugosos como el de la nanoarcilla y el chitosán. Esta afirmación se aprecia también en la gráfica al comparar los tratamientos con mayor concentración de aditivo con los de menor concentración; el chitosán al 2 % al ser más liso que al 4 % presenta un mayor brillo, lo mismo ocurre con la nanoarcilla y la cera al comparar sus dos concentraciones.

En la tabla 3 se muestran los valores medios de las propiedades ópticas evaluadas en el papel de origen, los papeles control (AC y T80) y los papeles recubiertos con mezclas almidón-aditivo.

*Tabla 3. Propiedades ópticas de los papeles recubiertos.*

	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>Opacidad (%)</b>	<b>Blancura ISO</b>
<b>Origen</b>	96,27	-1,07	4,7	69,48	84,57
<b>AC</b>	95,47	-1,19	5,25	69,91	82,03
<b>T80</b>	96,00	-1,14	4,93	73,23	83,67
<b>CE4</b>	95,53	-1,48	6,48	74,64	80,73
<b>CE6</b>	95,52	-1,81	7,58	68,36	79,41
<b>NA2</b>	95,07	-1,38	6,45	72,72	79,67
<b>NA4</b>	95,07	-1,38	6,45	72,72	79,67
<b>CH2</b>	93,18	-2,67	15,9	72,12	64,83
<b>CH4</b>	93,18	-2,67	15,9	72,12	64,83
<b>NC2</b>	95,84	-1,18	5,17	69,93	82,97

Se observa que todos los cambios de color evaluados por los valores L\*, a\* y b\* son ligeros respecto al papel de origen para todos los papeles recubiertos, con excepción del recubrimiento realizado con la mezcla de almidón-chitosán, que presentan un aumento notable de la coordenada b\* (15,9); esto significa que este recubrimiento tiene un aspecto mucho más amarillo que el papel base. Todos los demás tratamientos presentan un color blanco muy similar al papel de origen con valores de la coordenada L\* superiores a los 95,00.

La figura 49 permite apreciar de forma gráfica las diferencias de opacidad y blancura entre los distintos papeles recubiertos. En términos generales se observa que la opacidad incrementa

para todos los tratamientos realizados y no se aprecian diferencias significativas entre los mismos. El incremento en la opacidad es algo esperable al agregar otro producto en una matriz polimérica de almidón. Resultados similares fueron reportados previamente por Fabra et al. (2009) y Quezada et al. (2000) al emplear mayor cantidad de cera en mezcla con almidón.

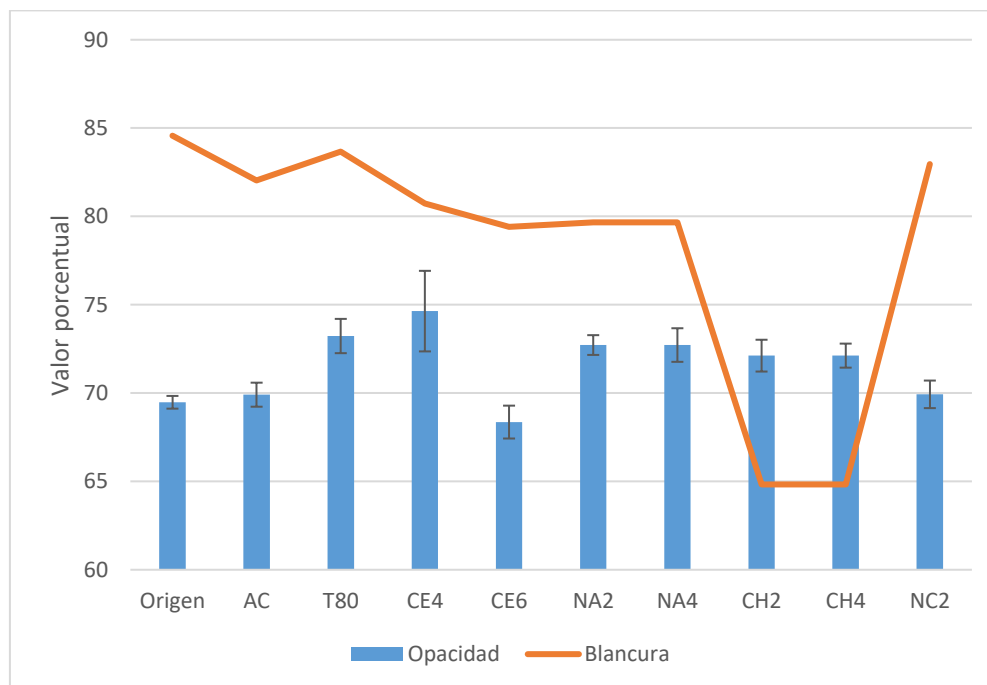


Figura 49. Porcentaje de opacidad y blancura de los papeles recubiertos.

Los únicos tratamientos con valores de opacidad diferentes son CE4 y CE6; el aumento de opacidad en el recubrimiento con cera al 4 % parece estar relacionado con la adición del surfactante tween, ya que también se aprecia un incremento de opacidad entre los controles de almidón (AC) y almidón-tween (T80). Sin embargo, para el caso del recubrimiento con cera al 6 %, no se encuentra una explicación a la disminución de opacidad observada.

Respecto a la blancura, esta se mantiene por debajo del papel de origen y el control de almidón en todos los tratamientos, presentando valores muy similares entre todos ellos, con excepción del quitosán, el cual posee una blancura 20 puntos inferior a la del papel de origen, esto claramente asociado al aumento del matiz amarillo, comentando anteriormente, donde el color del quitosán hace que la blancura disminuya, aunque esta variable no sería limitante.

### 4.3.2. Propiedades barrera a los gases

#### 4.3.2.1. Permeancia al aire. Métodos Bendtsen y Gurley

Los valores de permeancia al aire por el método Bendtsen para todos los tratamientos se encontraron entre los 15 y 20 mL/min; es así que todos los recubrimientos disminuyeron esta propiedad en mínimo 25 veces el valor del papel de origen (490 mL/min). No obstante, la comparación entre tratamientos era imposible debido a la escala de medida de este método y escasa diferencia entre cada recubrimiento. La permeancia por el método Gurley, por otro lado, sí que permitió apreciar diferencias sustanciales entre los distintos recubrimientos ya que posee un rango de medida mayor que el método Bendtsen.

La figura 50 muestra los valores de la resistencia al paso del aire medidos por el método Gurley en un diagrama de cajas y bigotes. Se decidió representar así los resultados para poder observar la variabilidad entre las medidas y así mismo los valores medios (representado por la línea vertical en el interior de cada caja). El gráfico fue realizado tras descartar valores atípicos con una prueba de Grubbs al 10 % de significancia debido a que se observa una variabilidad muy alta en casi todos los tratamientos.

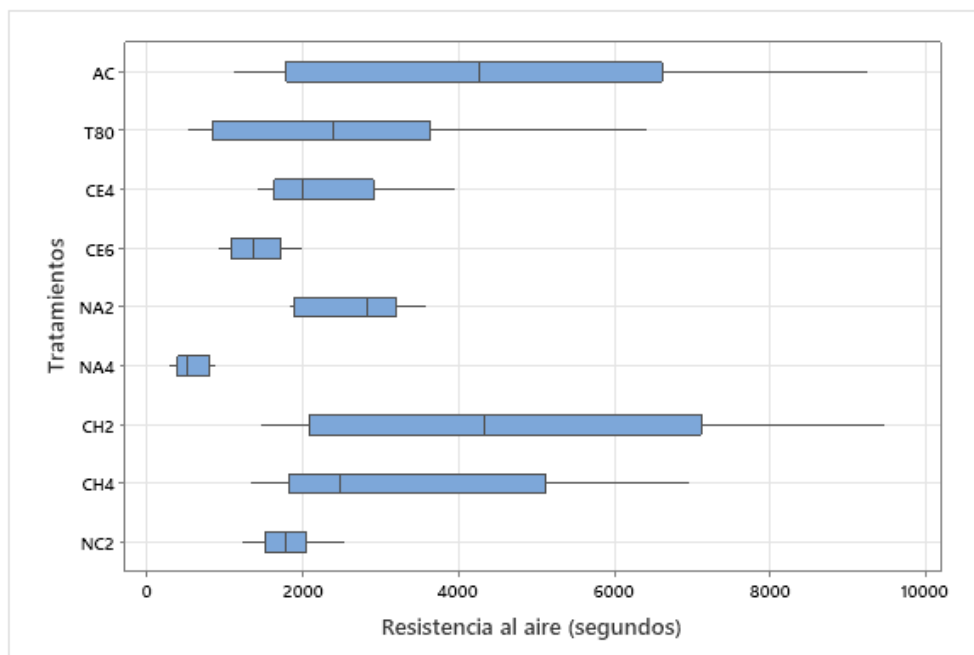


Figura 50. Resistencia al paso del aire para los distintos tratamientos.

Todos los tratamientos mejoran la resistencia al paso del aire del papel de origen, como mínimo en 10 veces el valor inicial de 22 s; por lo cual se puede afirmar que se ha disminuido la porosidad del papel con todos los tratamientos.

Respecto a los tratamientos control, es muy notable que la adición de tween (T80) disminuye la resistencia al paso del aire en comparación al recubrimiento solo con almidón (AC).

Si se comparan los tratamientos almidón-cera con su control correspondiente almidón-tween, se observa que la adición de cera disminuye la resistencia al aire. Presentando valores entre los 1000 y 4000 s, siendo el valor más bajo al emplear la mezcla de cera al 6 %. Aunque la variabilidad de los tratamientos con cera es menor que en su respectivo control.

Los tratamientos con nanoarcilla mostraron valores de resistencia al aire menores que su control de almidón. El tratamiento con nanoarcilla al 4 % presenta el valor de resistencia al aire más bajo de todos los tratamientos y una variabilidad muy baja. Al disminuir el porcentaje de nanoarcilla al 2 %, la resistencia al aire es de aproximadamente 3000 s, no tan baja como con 4 %.

Estos resultados probablemente estén relacionados con la presencia de gránulos y aglomeraciones observadas en las imágenes de microscopía de la figura 43.

El tratamiento con chitosán es el que mejores resultados presenta. El valor medio de la mezcla almidón-chitosan al 2 % es de aproximadamente 4200 s de resistencia al paso del aire, logrando valores máximos superiores a los 9000 s, valores incluso por encima del máximo valor obtenido con el recubrimiento control de almidón. Con la mezcla al 4 % los valores de resistencia disminuyen respecto a la mezcla al 2 % y al control de almidón.

El recubrimiento con almidón-nanocelulosa presenta valores medios de casi 2000 s y una variabilidad baja, por lo que la adición de nanocelulosa no mejora la resistencia al aire del almidón.

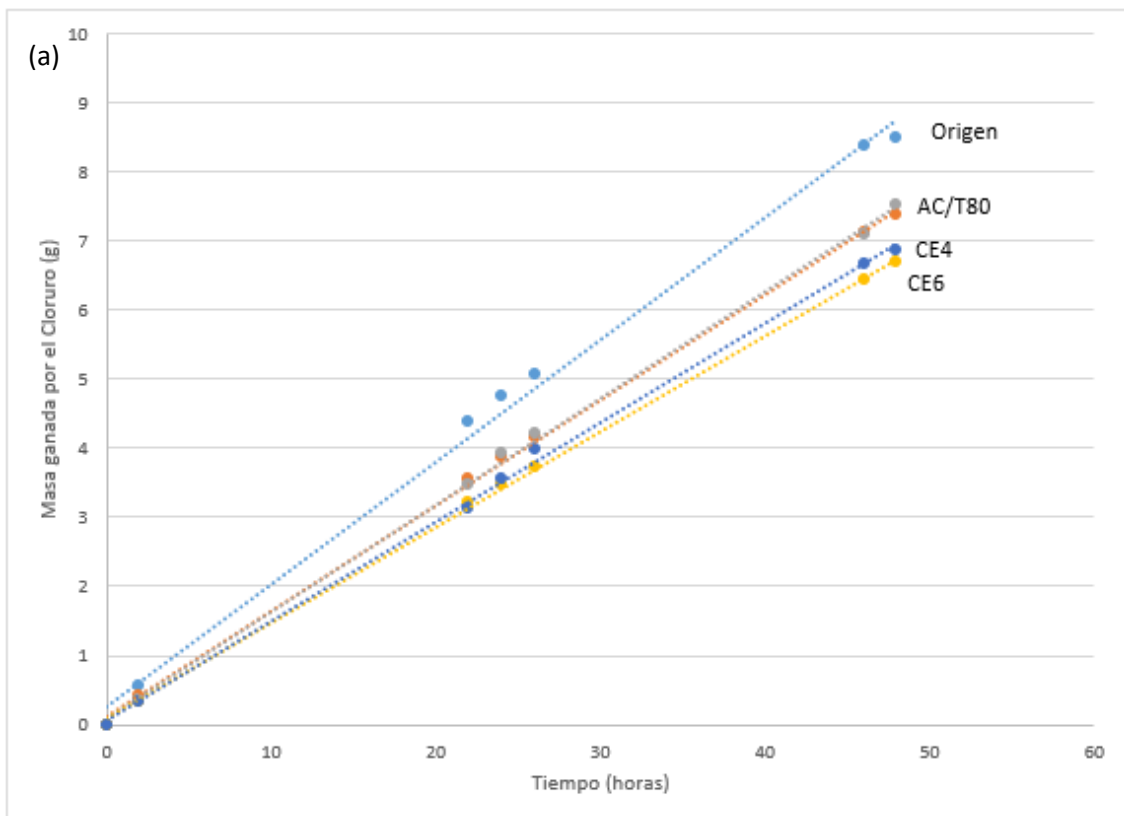
Los resultados denotan que mientras mayor es la proporción del aditivo mezclado con almidón, peor es la resistencia al paso del aire. Este efecto se aprecia también en el estudio de Santos et al. (2014) donde al agregar cera, en una proporción mayor al 20 %, en una matriz de almidón de yuca, se observaba una distribución no uniforme que incluso empeoraba las propiedades barrera al aire y vapor de agua.

En vista de los resultados obtenidos, el chitosán parece ser el biopolímero más adecuado para mejorar la porosidad y resistencia al paso del aire del papel, especialmente si se usa en una concentración no muy elevada, teniendo mejor respuesta al 2 % (CH2) que al 4 % (CH4).

#### 4.3.2.2. Tasa de transmisión de vapor de agua. Método Gravimétrico

Esta propiedad es una de las más importantes en los papeles que vayan a ser usados para el envasado alimentario, especialmente con alimentos frescos, para los cuáles se busca evitar al máximo las pérdidas de agua del alimento, manteniendo así su humedad e integridad. Además, el transporte y almacenamiento de alimentos frescos se realiza en condiciones de humedad elevada por lo que el envase debe ser capaz de mantener las condiciones de humedad del alimento inalterables al evitar las transferencias de vapor de agua entre el ambiente dentro del envase y el exterior. Un estudio del CSIC realizado por Domínguez et al. (2009) detalla que los valores de humedad recomendados para el transporte y almacenamiento de productos como las frutas y verduras, patatas, carnes, huevos, productos derivados lácteos, entre otros productos frescos, rondan los 85-95 % de humedad relativa. Es por ello que el ensayo de permeabilidad se realizó a una humedad relativa elevada del 90 %.

La figura 51 muestra los datos primarios de los ensayos de permeabilidad, donde se aprecia la ganancia de masa en gramos de la capsula de transmisión de vapor en función del tiempo transcurrido, hasta las 48 horas. Se ha añadido una línea de tendencia que permite comprobar que dicha ganancia de masa es lineal, por lo que la tasa de transmisión de vapor se puede determinar a partir de la pendiente de esta gráfica.



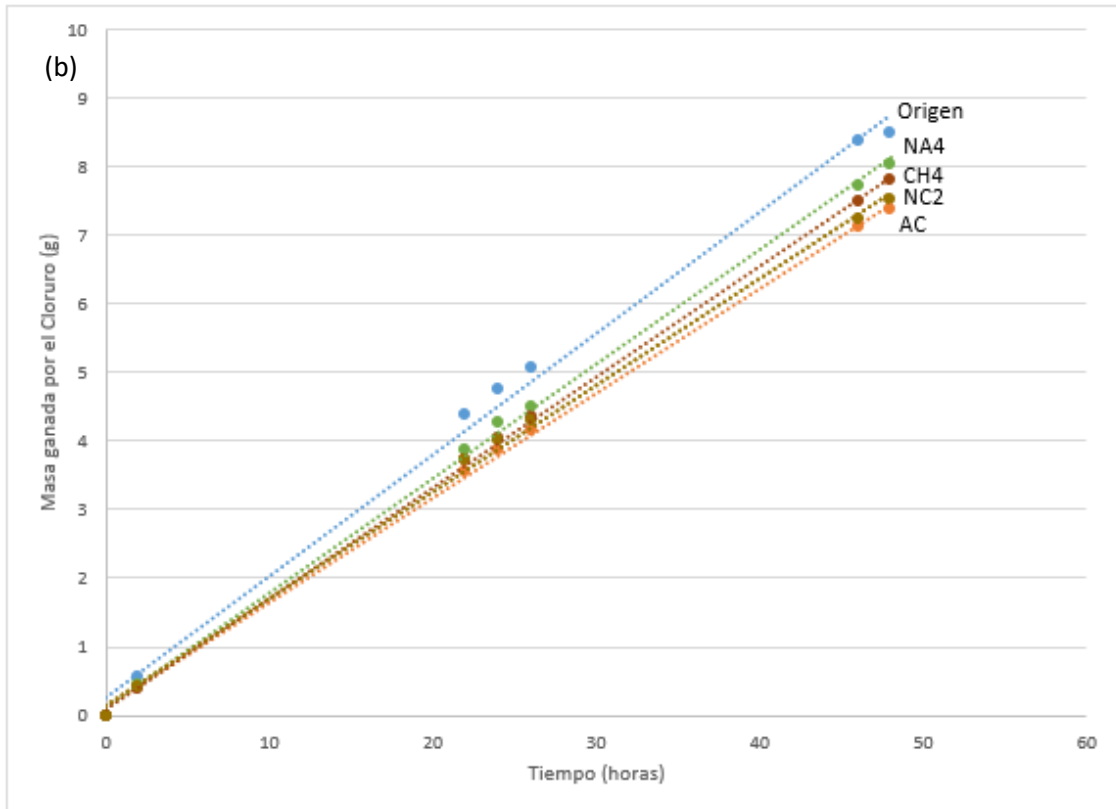


Figura 51. Masa ganada por el cloruro de calcio en gramos a lo largo de 48 horas al 90 % de humedad relativa.

Como se aprecia en la figura 51-a, tanto el recubrimiento control de almidón como el de almidón-tween presentan valores casi idénticos con líneas de tendencia superpuestas; por lo que la adición de tween no está afectando en nada a la transmisión de vapor conseguida con el almidón. Por otro lado, ambos recubrimientos realizados con cera (CE4 y CE 6) consiguieron aislar el cloruro de sodio con mayor eficiencia que los recubrimientos control, absorbiendo 1 gramo menos de agua que en el control y 2 gramos menos en comparación con el papel de origen tras pasadas 48 horas.

Por otro lado, en la figura 51-b se observa el comportamiento contrario, donde todos los tratamientos (nanoarcilla, chitosán y nanocelulosa) presentan valores por encima del control de almidón; no obstante, todos siguen mejorando los valores del papel de origen.

Aunque las líneas de tendencia de la masa ganada por el cloruro permiten observar diferencias entre los tratamientos, para una mejor comparación entre ellos y respecto a otros estudios, se procedió a transformar la masa ganada por el cloruro a las 24 horas en unidades de transmisión y de permeabilidad al vapor de agua (tabla 4).

Además, con fines comparativos, se realizó un ensayo de transmisión de vapor para los papeles recubiertos con cera, pero en condiciones estándar de laboratorio de 50 % de humedad relativa y 23 °C. Estos resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Transmisión de vapor y permeabilidad al vapor de agua a las 24 horas para los distintos tratamientos.

Humedad Relativa (HR)	Recubrimiento	Tasa de Transmisión de vapor (g/m <sup>2</sup> ·h)	Permeabilidad al vapor (g/m·Pa·h)
50 %	Origen	34,9	3,1 x 10 <sup>-6</sup>
	AC	13,9	1,4 x 10 <sup>-6</sup>
	CE4	13,4	1,5 x 10 <sup>-6</sup>
	CE6	8,7	0,9 x 10 <sup>-6</sup>
90 %	Origen	64,0	3,1 x 10 <sup>-6</sup>
	AC	54,1	3,1 x 10 <sup>-6</sup>
	T80	52,9	3,0 x 10 <sup>-6</sup>
	CE4	50,0	3,0 x 10 <sup>-6</sup>
	CE6	43,9	2,8 x 10 <sup>-6</sup>
	NA2	53,6	4,8 x 10 <sup>-6</sup>
	NA4	60,1	5,8 x 10 <sup>-6</sup>
	CH2	55,0	4,0 x 10 <sup>-6</sup>
	CH4	56,1	4,5 x 10 <sup>-6</sup>
	CC2	57,1	3,5 x 10 <sup>-6</sup>

En la tabla 4 se observa que la transmisión de vapor del recubrimiento con cera al 6 % es de 43,9 g/m<sup>2</sup>·h, siendo este el menor valor de transmisión conseguido y reduciendo hasta en casi 20 g/m<sup>2</sup>·h la transmisión de vapor del papel de origen al 90 % de humedad relativa. En valores de permeabilidad esto representa una disminución del 9,7 %. Al realizar el ensayo a 50 % de humedad relativa se consigue una disminución del 67,5 %, reduciendo en mucho más de la mitad la permeabilidad al vapor de agua del papel de origen.

En comparación con otros estudios, cabe decir que la mayoría de estos se realizan en base a films y no a papel recubierto; no obstante los resultados obtenidos con el recubrimiento de cera son similares a los obtenidos en films. Por ejemplo, Galus et al. (2020) reportaron un valor de 1,24 x 10<sup>-6</sup> g/m·Pa·h en un film de caseinato al agregar 1 % de cera de carnauba en condiciones de 50 % HR; valor superior al conseguido por el recubrimiento de cera al 6 % en mismas condiciones.

La transmisión de vapor de agua es una propiedad referida al paso de un gas a través de la barrera, por lo que en principio está relacionada con la permeancia al aire (mayor permeancia

al aire, mayor paso de vapor de agua), además de la hidrofobicidad del material. Si se observa el gráfico 50, el recubrimiento con cera no posee una muy elevada resistencia al paso del aire, por lo que el buen desempeño de la cera puede estar debido en mayor medida a la conocida naturaleza hidrófoba del material. Esta suposición se ve apoyada por lo descrito por Galus & Kadzinska (2015), que mencionan que la difusión del vapor de agua se dificulta mucho en los films de cera debido a su poco contenido de grupos polares y elevado contenido de alcoholes grasos de cadena larga; por lo que ofrece una resistencia a nivel molecular.

El chitosán al 2 % a pesar de poseer los mejores resultados en cuanto a permeancia al aire, no logra valores de transmisión de vapor de agua inferiores a los de su control de almidón. En este caso también se puede deducir que la naturaleza del aditivo puede influir más en esta propiedad que la permeancia al aire. La baja eficiencia del chitosán como barrera al vapor de agua se observó en trabajos como el de Kjeellgren (2007), que no logró mejorar en gran medida la transmisión de vapor del papel al recubrirlo con chitosán en solución acuosa.

En cuanto a los films de chitosán, tampoco se han logrado conseguir resultados muy positivos en estudios anteriores. Por ejemplo, Escamilla et al. (2017) reportaron valores de permeabilidad al vapor de agua de  $4 \times 10^{-6}$  g/m·Pa·h, con un film de chitosán y almidón en proporción 1:3 a 75 % HR, este valor es casi idéntico a los obtenidos en este trabajo para el chitosán a 90 % HR.

En contraposición a esto, existen algunos estudios donde films de chitosán muestran buenos resultados en la permeabilidad al vapor de agua, pero con ciertas limitaciones. Bourtoom & Chinnan (2008) encontraron que, aunque su film de almidón-chitosán fue capaz de disminuir la permeabilidad al vapor hasta los  $1.7 \times 10^{-7}$  g/m·Pa·h, al aumentar la concentración de chitosán en los films se incrementaba la permeabilidad. Ren et al. (2017) también consiguieron reducir hasta cierto punto la permeabilidad al vapor de agua, pero también elevadas concentraciones de chitosán en los films empeoraban su rendimiento.

Todos estos resultados pueden llegar a explicarse a través de las interacciones químicas entre el chitosán y la matriz de biopolímero. Tanto el chitosán como el almidón son biopolímeros que presentan grupos hidrófilos, el comportamiento descrito anteriormente puede deberse a que los grupos hidrófilos hidroxilo del almidón interactúan con los grupos hidrófilos amino del chitosán, dejando una menor cantidad de grupos hidrófilos libres tras la mezcla y generando cierto comportamiento hidrófobo. No obstante, al agregar mayor cantidad de chitosán se saturan los grupos hidroxilo y quedan grupos amino libre, que son los que producen el comportamiento hidrófilo (Ren et al., 2017).

Respecto al resto de recubrimientos, ni la nanocelulosa ni la nanoarcilla consiguieron una mejora en relación al control de almidón. Esto puede ser debido a que, como se vio en la gráfica 50, ninguno de los dos conseguía una mejora respecto al almidón en cuanto a permeancia al aire y tampoco parecen presentar ventajas a nivel molecular; pudiendo ser debido a que la nanocelulosa presenta grupos hidroxilos de naturaleza hidrófila y la montmorillonita se conoce por ser un mineral absorbente.

Se puede concluir por tanto que la cera, por su naturaleza hidrofóbica, es el compuesto más prometedor para la mejora de la transmisión de vapor de agua del papel, especialmente para su uso en envasado de alimentos que no van a necesitar condiciones refrigeradas.

### 4.3.3. Propiedades barrera al agua

#### Ángulo estático. Hidrofobicidad

Según la composición y estructura química de un material, este puede interactuar de una u otra manera con el agua. El ángulo de contacto estático inicial permite inferir en cierta medida la naturaleza de dicha interacción al representar el comportamiento del agua en el primer instante de contacto con el material. Según Long et al. (2015), superficies que generen un ángulo de contacto inicial con agua superior a  $90^\circ$  pueden considerarse hidrofóbicas, y menores a  $90^\circ$  hidrófilas. Por otro lado, también existen otros factores que pueden afectar al ángulo de contacto que deben tenerse en cuenta, como la rugosidad o la naturaleza absorbente per se del papel.

La figura 52 muestra el valor medio de los ángulos de contacto obtenidos en el papel de origen y los diferentes papeles recubiertos. Esta imagen brinda una primera idea de la capacidad como barrera al agua que pueden proporcionar los recubrimientos.

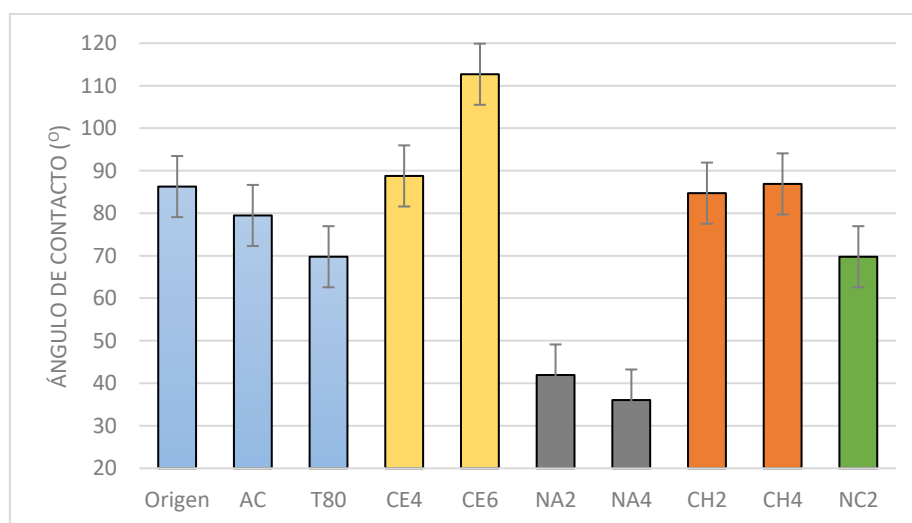


Figura 52. Ángulos de contacto estático de los diferentes tratamientos.

En la figura 52 se aprecia que el tratamiento con mayor ángulo de contacto observado y por ende mayor hidrofobicidad es el de cera al 6 %, llegando a tener un valor medio de 112°, mientras que con la concentración de cera al 4 % los valores fluctúan en torno a los 90°; pudiendo inferir así que, a mayor concentración de cera, más hidrófobo el recubrimiento. Estos valores son superiores a los medidos tanto en el papel origen, como en los controles de almidón y almidón-tween. La repelencia al agua de las ceras coincide con otros estudios que demuestran el comportamiento hidrófobo de las mezclas de cera y almidón, como el de Muscat et al. (2014).

En cuanto al efecto del surfactante tween, si se compara el control almidón se observa que no solo no incrementa el ángulo de contacto, sino que lo reduce; este comportamiento fue estudiado anteriormente por Muscat et al. (2013) con resultados similares. Por tanto, se puede comprobar que la adición de cera mejora notablemente el ángulo de contacto estático respecto al ensayo control pasando de 70° del T80 a los 90° de CE4 y los 112° de CE6.

El recubrimiento almidón-chitosán, por otro lado, presenta valores muy similares, aunque ligeramente superiores, a los del papel de origen y el control de almidón. Los valores de los ensayos están alrededor de los 90°. Como ya se ha mencionado previamente en el apartado de transmisión de vapor, el chitosán presenta grupos amino de naturaleza hidrófila, pero si ninguno de estos se encuentra en estado libre, este material puede presentar un comportamiento hidrófobo.

La adición de nanocelulosa al almidón, según este ensayo, produce un recubrimiento hidrófilo, con un ángulo de contacto medio de 70°, disminuyendo 10 puntos respecto al valor de origen. Resultado esperable ya que dicho material está compuesto de nanofibras de celulosa, las cuales presentan grupos hidroxilo libres, como ya se ha destacado previamente.

Finalmente, la mezcla almidón-nanoarcilla es el recubrimiento que presenta el ángulo de contacto más bajo en este ensayo, inferior incluso a los 50°. Esto puede ser debido a la elevada afinidad de la arcilla montmorillonita al agua por su naturaleza polar. (Quiñones Jurado, 2009)

En conclusión, los ensayos de ángulo de contacto estático con agua han comprobado la naturaleza a priori hidrofóbica del recubrimiento con almidón-cera y su potencial como barrera al agua.

### **Mojabilidad Dinámica**

Si bien el ángulo de contacto inicial es capaz de indicar la naturaleza hidrofóbica o hidrofílica de los recubrimientos aplicados sobre el papel, es necesario conocer también la capacidad que tiene esta barrera creada de impedir el paso de los líquidos a través de ella, es decir al interior del

papel. Para ello se realizó la medida de ángulos de contacto dinámicos, los cuales representan la variabilidad o cambio del ángulo de contacto en función del tiempo.

En la figura 53, se muestra como varía el ángulo de contacto entre una gota de agua destilada y la superficie del papel de origen con el tiempo, así como también el cambio en el diámetro de la base. Los ángulos de contacto están dados en grados, mientras que el diámetro de la base es un número adimensional.

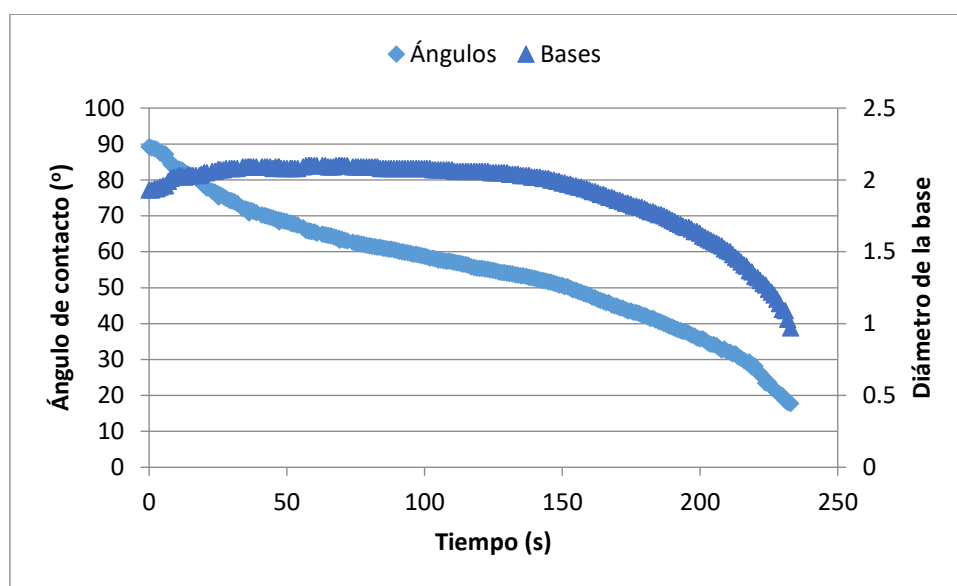


Figura 53. Ángulos de contacto medidos y diámetro de bases calculadas para el papel de origen en función del tiempo.

El ángulo de contacto disminuye en función del tiempo desde aproximadamente los 100° hasta los 30° a los 225 s. Esta disminución es debida a dos procesos: la dispersión y la absorción de la gota de agua por el papel soporte. El punto donde predominan los fenómenos de absorción frente a los de dispersión pueden interpretarse mediante la observación de la base; ya que esta aumenta hasta un valor máximo donde se estabiliza. La disminución del ángulo previo a la estabilización de la base se debe principalmente a los fenómenos de dispersión, mientras que a partir de que la base alcanza su valor máximo se debe principalmente a los de absorción. No obstante, en la figura también se observa que, a partir de aproximadamente los 120 s de medida, el diámetro de la base empieza a disminuir; esto ocasionado por errores de medida debido a la deformación del papel por mojado.

En la figura 52 se observa que los papeles con los distintos recubrimientos presentan ángulos de contacto iniciales diferentes. Por eso, para comparar adecuadamente el efecto en la mojabilidad dinámica de la adición de los distintos biopolímeros y la nanoarcilla, fue necesario normalizar los ángulos y las bases en función del valor inicial, siguiendo el procedimiento establecido

previamente por Gómez, Quintana, & Villar (2014). En la figura 54 se muestran los valores normalizados del ángulo de contacto y la base para el papel de origen y el papel control recubierto con almidón.

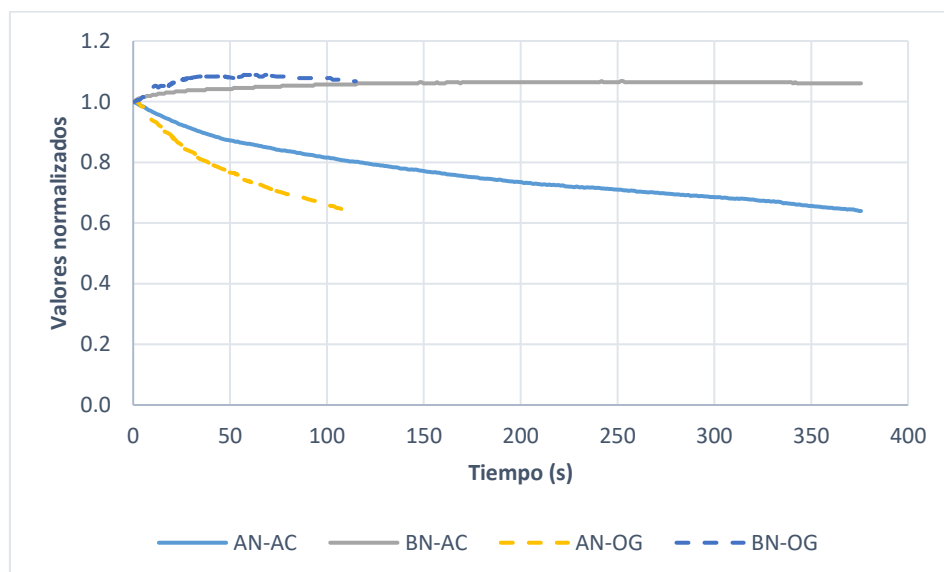


Figura 54. Evolución de los ángulos de contacto normalizados (AN) y bases normalizadas (BN) para el papel de origen y el control de almidón.

En la figura 54 es posible comparar el comportamiento del papel de origen sin recubrir y el papel recubierto con almidón en contacto con agua. Los valores del papel de origen solo se muestran hasta los 120 s, ya que, a partir de este momento las mediciones se ven alteradas por la deformación del papel, tal como se observó en la figura 53. La base en el papel recubierto con almidón no se incrementa tan rápido como en el papel de origen y su valor máximo es también ligeramente menor. No obstante, donde es más apreciable la diferencia entre ambos es en el ángulo normalizado, a los 120 s, el papel de origen ya ha perdido casi un 40 % del ángulo inicial mientras que el tratamiento control de almidón solo ha perdido el 20 %. Pero sobre todo es importante destacar que en el papel recubierto con almidón es posible evaluar el ángulo de contacto hasta pasados 5 min (360 s), es decir que la gota permanece en superficie y no se producen fenómenos de mojado del papel que deformen el mismo, lo que significa que se ha aumentado notablemente la propiedad barrera al agua.

Es interesante observar también la tendencia en la disminución del ángulo de contacto para el papel de origen, donde en los primeros 5 s el ángulo decrece muy rápido, pero conforme pasa el tiempo, la velocidad a la que disminuye el ángulo de contacto se va reduciendo. Al recubrir el papel con almidón, este comportamiento se vuelve más estable, teniendo una misma tendencia durante casi todo el tiempo de medida.

En la figura 55 se muestran las dinámicas de absorción y dispersión del agua (cambios en bases y ángulos normalizados) más representativas para cada tipo de biopolímero y para la nanoarcilla.

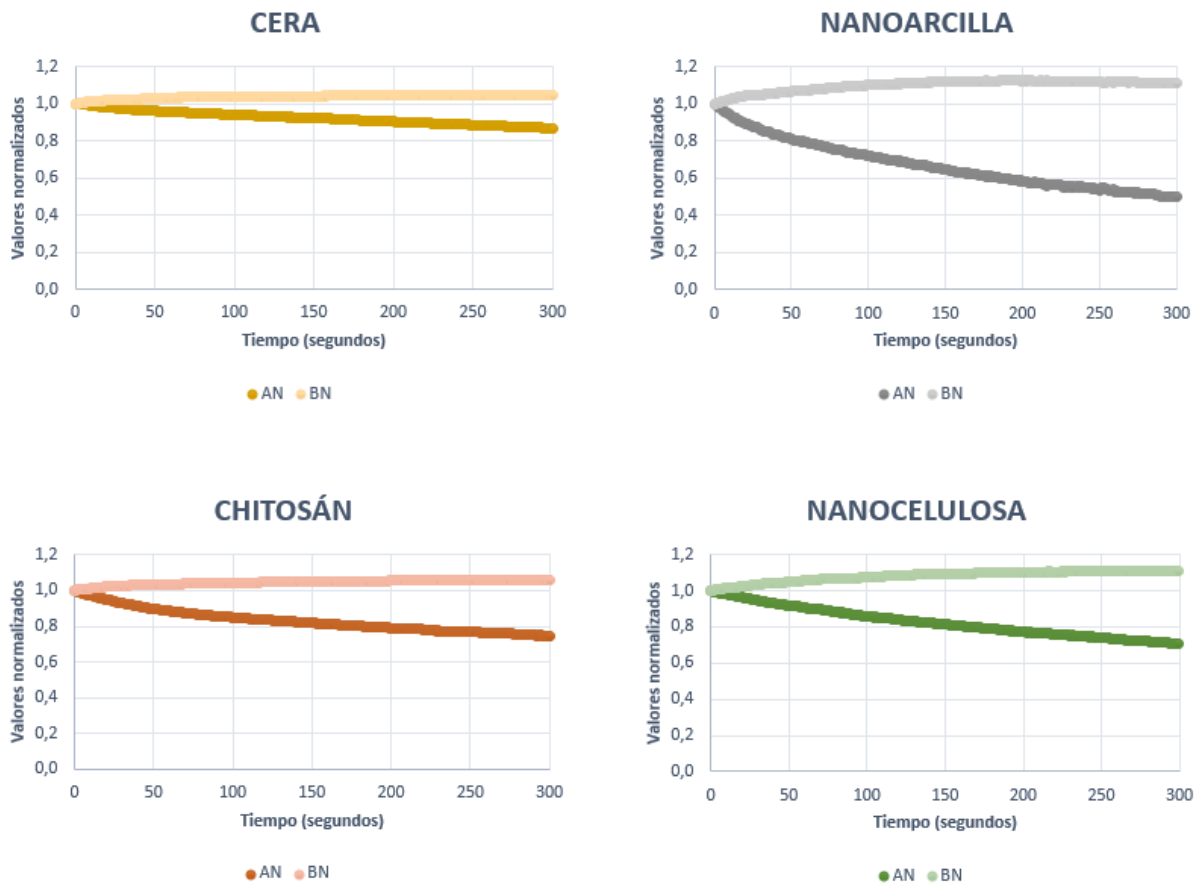


Figura 55. Evolución de los ángulos de contacto normalizados (AN) y bases normalizadas (BN) en función del tiempo en segundos) para cada tipo de aditivo empleado en el recubrimiento del papel.

Si se comparan las 4 gráficas presentadas en la figura 55, el recubrimiento almidón-cera es el que mejores resultados presenta, pues reduce notablemente la absorción y dispersión de agua por parte del papel. Se puede observar que la base no llega a modificarse ni un 10 % y el ángulo de contacto se mantiene por encima del 80 % al pasar los 5 min; siendo así que tanto los fenómenos de dispersión como los de absorción son mínimos. También se aprecia que durante casi todo el tiempo de medición se mantiene la tendencia en la disminución del ángulo de contacto.

Los recubrimientos con chitosán y nanocelulosa presentan un comportamiento muy similar. En ambos casos el ángulo de contacto disminuye hasta llegar a algo menos del 80 % a los 300 s de medición. La base normalizada de la nanocelulosa se incrementa hasta por encima del 10 %, mientras que el chitosán no llega a este porcentaje.

El recubrimiento con nanoarcilla montmorillonita es el que peores resultados muestra. La base aumenta rápidamente en los primeros 100 s hasta alcanzar incrementos cercanos al 20 %. El ángulo de contacto se reduce hasta el 50 % de su valor inicial a los 300 s, el valor más bajo obtenido en este estudio. En los primeros 50 s ya se produce una disminución importante de hasta el 20 %.

Aunque la figura 55, al presentar valores normalizados, permite comparar el comportamiento de los distintos recubrimientos al entrar en contacto con agua, es necesario calcular tasas de mojabilidad para poder hacer una comparación entre todos los recubrimientos y sus concentraciones, así como con el papel de origen y los recubrimientos control.

Las tasas de mojabilidad se muestran en la figura 56, representan la variación porcentual del ángulo en función del tiempo y se calcularon a distintos intervalos (60, 120 y 300 s), ya que como se observó anteriormente, la variación del ángulo depende del tiempo de ensayo. Cabe mencionar que en todas ellas se eliminaron los datos que corresponden a los 5 primeros segundos debido a que al inicio pueden presentarse cambios bruscos en el ángulo de contacto y la base a causa de la naturaleza hidrofílica o hidrofóbica de los compuestos, pero dichos cambios no son representativos para el estudio de su resistencia al agua a lo largo de un periodo de tiempo extenso.

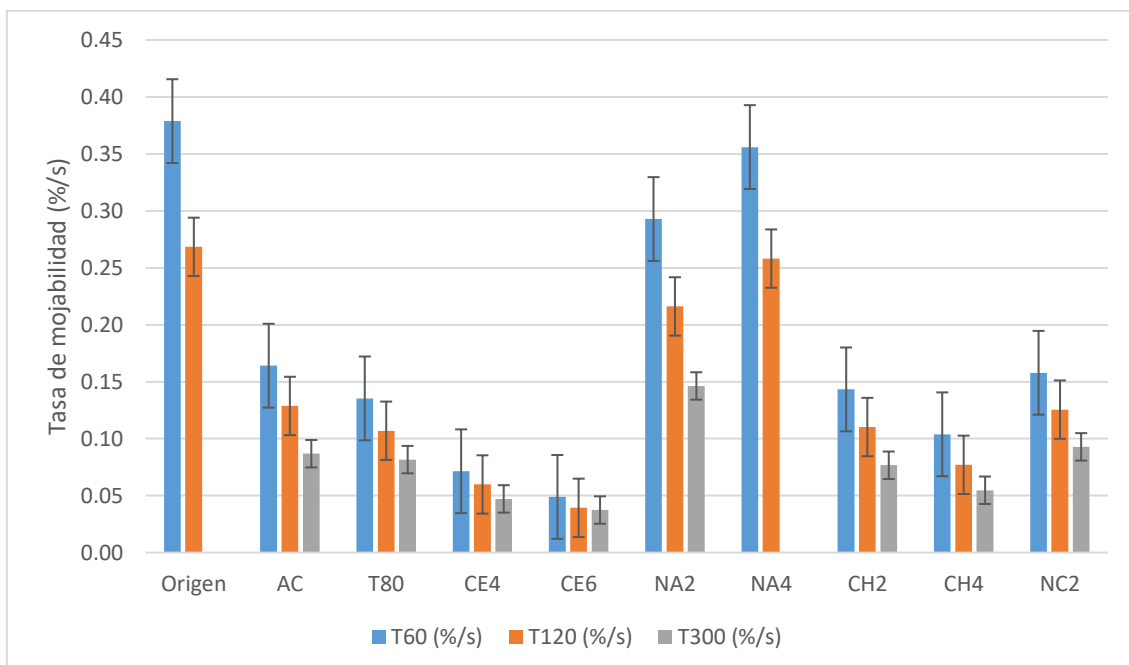


Figura 56. Tasa de mojabilidad para los distintos tratamientos calculadas a los 60, 120 y 300 s.

El papel de origen, como se observa en la figura 56, presenta una tasa de mojabilidad del 0,38 %/s durante los primeros 60 s, esta tasa es menor (0,24 %/s) si se calcula a los 120 s, y a los 300 s no se pudo llegar a calcular debido a los previamente citados fenómenos de deformación de

la base. Esto ocurre de igual forma con los papeles recubiertos con nanoarcilla. Por otro lado, en el tratamiento almidón-cera no se observan variaciones importantes entre las tasas de mojabilidad a distintos rangos de tiempo, lo que significa que el papel absorbe de forma muy lenta el agua y mantiene una tendencia casi idéntica dentro de los 5 min de medida.

En la figura 53 se puede observar como a partir de los 120 s la medición del ángulo de contacto presentaba errores debido a la deformación del papel. Y en la figura 56 se comprueba que no todas las muestras recubiertas mantienen la gota en superficie más allá de los 120 s, por tanto, se decidió determinar una tasa de mojabilidad por minuto a partir de la tasa de mojabilidad por segundo calculada a los 120 s, esto se representa en la figura 57. También en esta figura se incluye la base máxima alcanzada, como el incremento porcentual del diámetro de la base inicial.

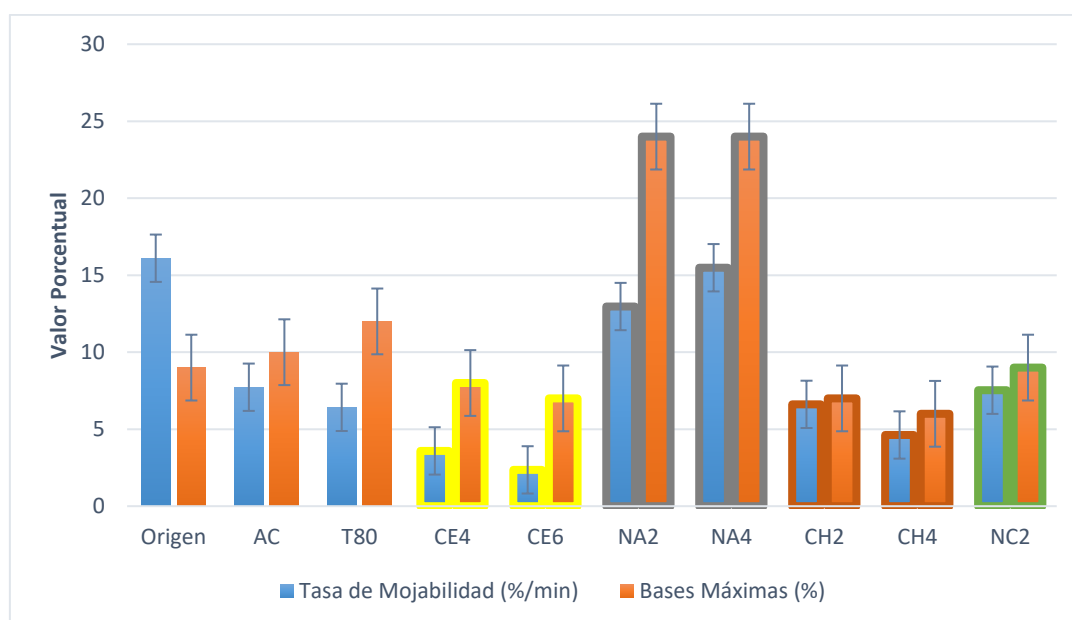


Figura 57. Tasa de mojabilidad por minuto y bases máximas alcanzadas para los distintos recubrimientos.

Se puede ver claras diferencias en la mojabilidad dinámica para cada tratamiento aplicado al papel en la figura 57. Cuanto menor sea la tasa de mojabilidad, mejor es la propiedad barrera al agua del recubrimiento; es así que el recubrimiento con cera al 6 % en mezcla (CE6) presenta los mejores resultados, con tasas bastante menores a las de su control de almidón-tween (T80) y más inferiores aún al papel de origen. La modificación de la base en el recubrimiento con cera demuestra que los cambios en el ángulo son provocados principalmente por la dispersión y que no está ocurriendo prácticamente absorción; no obstante, ambos fenómenos son bastante bajos, representados en la baja tasa de mojabilidad.

El recubrimiento con 4 % de nanoarcilla montmorillonita (NA4) es el que presenta peores resultados, ya que prácticamente presenta valores iguales a los del papel de origen en cuanto a la tasa de mojabilidad. Su base se modifica mucho, hasta aumentar casi en un 25 %; esta amplia modificación, representa que predominan fenómenos de dispersión.

El resultado obtenido con la nanoarcilla era hasta cierto punto esperable, ya que es un material totalmente hidrófilo (como se aprecia también en la figura 52 de ángulo de contacto estático). No obstante, este resultado se contrapone a estudios previos como el de Chung et al. (2010), Vaezi et al. (2019) y Olsson et al. (2014) que han demostrado la capacidad de la montmorillonita para disminuir la absorción de agua en papeles recubiertos con almidón en mezcla con esta nanoarcilla. Es muy probable, por ende, que los resultados obtenidos en este proyecto de investigación sean negativos en relación a este material debido a que no se logró una correcta mezcla, sino que se formaron agregados y no se logró un recubrimiento uniforme, como se apreció en la figura 43-b de microscopía. En estudios anteriores se han referenciado los problemas de compatibilidad según el tipo de almidón o producto con el que se mezcle (Chung et al., 2010).

La nanocelulosa (NC2) presenta una tasa de mojabilidad inferior a la del papel de origen, pero es del mismo orden que el recubrimiento control de almidón, por lo que la adición de nanofibras de celulosa no influiría en la tasa de mojabilidad del recubrimiento de almidón.

Es destacable que el recubrimiento con 4 % de chitosán en mezcla (CH4) logró disminuir hasta casi un 4 % la tasa de mojabilidad a pesar de no poseer una naturaleza enteramente hidrófoba según los ángulos estáticos observados en la figura 52. Esta resistencia a la absorción y paso del agua puede explicarse debido a la formación de enlaces de puente de hidrógeno entre el almidón y el chitosán (Bangyekan et al., 2006), que genera una malla poco permeable que es capaz de aguantar la gota de agua sin que esta atraviese la barrera.

Vistos los resultados referentes a la mojabilidad dinámica, se comprueba una vez más que la cera es el producto con mejores resultados en todos los ensayos relacionados con el agua, tanto en su forma de vapor como en su forma líquida.

#### 4.3.4. Propiedades barrera a las grasas

La resistencia y repelencia a las grasas son propiedades importantes en materiales que estarán en contacto con alimentos pues muchos de estos pueden contener componentes grasos. La resistencia va a depender de la porosidad y permeabilidad del material, ya que esta propiedad es una medida del paso del componente graso a través del papel recubierto; mientras que, la

repelencia depende exclusivamente de la naturaleza del material, pues es una propiedad que se relaciona con la modificación que sufre este al entrar en contacto superficial con un compuesto graso.

La figura 58 muestra los resultados de los ensayos de resistencia a las grasas empleando el método de la trementina.

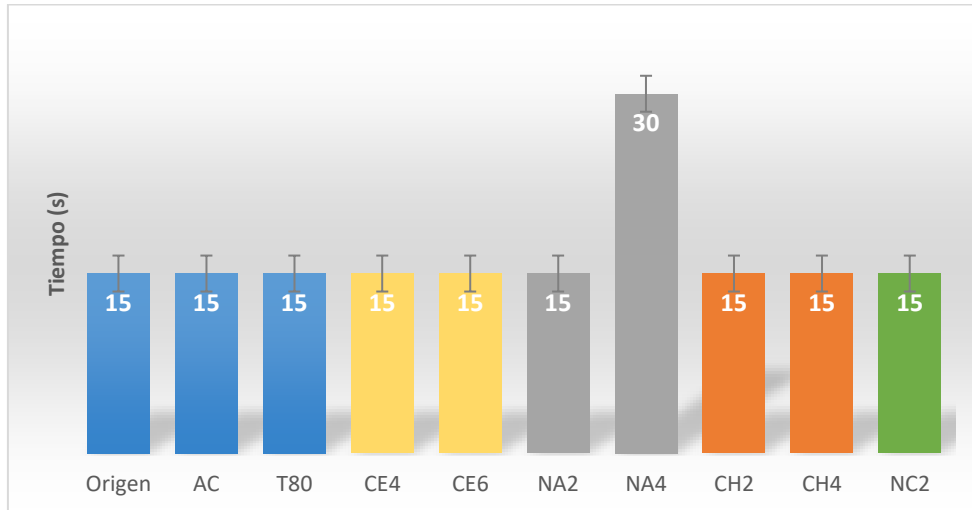


Figura 58. Resistencia a las grasas por el método de trementina (ISO 16532-3) para los distintos recubrimientos.

En la figura 58 se aprecia claramente que ninguno de los papeles recubiertos presenta resistencia al paso de las grasas. Todos los tratamientos, a excepción NA4, no superan el valor mínimo de este ensayo de 15 s. El mejor resultado fue el obtenido por la nanoarcilla al 4 %, aun así, es un valor bajo de 30 s, es decir que la resistencia a las grasas es prácticamente nula.

Los resultados del ensayo de repelencia a las grasas por el método de aceite de ricino se muestran en la figura 59.

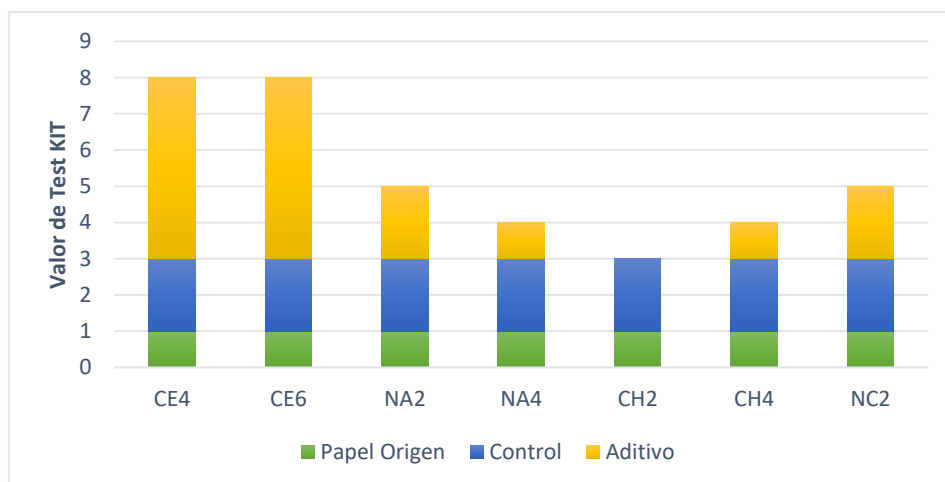


Figura 59. Repelencia a las grasas por el método de aceite de ricino (ISO 16532-2) para los distintos recubrimientos.

En la figura 59 se observa que el recubrimiento con cera es el que presenta los mejores resultados, llegando a un grado de repelencia de 8 (siendo el máximo de este test un 12); este resultado es muy superior al del control de almidón y al resto de recubrimientos; aunque hay que destacar que todos los tratamientos, con excepción del 2 % de chitosán, mejoraron la repelencia a las grasas en comparación con el recubrimiento control.

Cabe destacar que, aunque se incremente la proporción de aditivo presente en la mezcla con almidón, el grado de repelencia a las grasas no aumenta ni se altera significativamente. En este estudio esta medida de repelencia depende del tipo de aditivo adicionado en la mezcla y no de su concentración.

La repelencia de la cera no era el resultado esperado ya que al ser un compuesto lipídico hidrofóbico se espera que tenga afinidad a grasas o aceites que también son lípidos; tal como se ha observado en otros trabajos como los ensayos de repelencia realizados por Sjöstrand (2019) donde la cera de carnauba no permite obtener valores superiores al 4 en el test KIT. Tampoco se le puede atribuir esta mejora a la presencia de Tween 80, ya que el control de almidón y Tween dio un valor de 3.

En cuanto al chitosán, tal como mostraban estudios previos como los de Gomes dos Santos et al. (2017), Zhang et al. (2014) y Kjeellgren (2007), se esperaba que proporcionara una mejora significativa en la propiedad barrera y repelencia a las grasas del papel. No obstante, en los ensayos no superó el valor de 4 de repelencia. Esto posiblemente se deba tanto a la falta de homogeneidad en la mezcla de almidón y chitosán, como en el recubrimiento sobre el papel, dejando muchas zonas expuestas que pueden conducir a errores en este ensayo.

## V. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos del estudio de las propiedades barrera desarrolladas en papeles para envase con contacto alimentario obtenidas con recubrimientos sostenibles elaborados a partir de la mezcla de los tres biopolímeros (cera de carnauba, chitosán, nanocelulosa carboximetilada) y la nanoarcilla montmorillonita con una solución de encolado de almidón catiónico comercial, las principales conclusiones obtenidas son las siguientes:

- Se estableció un procedimiento de preparación de dispersiones acuosas estables en el tiempo para cada uno de los aditivos estudiados, consiguiéndose una máxima concentración de 25 % para la cera de carnauba, 16 % para la nanoarcilla montmorillonita y 16 % también para el chitosán.
- Se obtuvieron mezclas estables entre el almidón catiónico base y los diferentes aditivos (cera de carnauba, nanoarcilla montmorillonita, chitosán, nanocelulosa carboximetilada). La observación al microscopio permitió apreciar la homogeneidad en la mezcla almidón-cera y almidón-nanocelulosa; mientras que al mezclarse el almidón con la nanoarcilla y el chitosán, se generan agregados de estos dos aditivos dando como resultado una matriz heterogénea.
- Todos los recubrimientos con los diferentes aditivos disminuyeron como mínimo 10 veces el valor inicial de permeancia al aire (Método Gurley) del papel de origen. El recubrimiento solo con almidón y el de almidón-chitosán fueron los que mejores resultados presentaron, logrando valores máximos de resistencia al paso del aire de más de 9000 s, pero con una elevada variabilidad. La adición de aditivos no consiguió disminuir la permeabilidad del almidón, de hecho, aumentó en casi todos los tratamientos. El recubrimiento con almidón-nanoarcilla al 4 % fue el que presentó los valores más bajos (entre 250 y 900 s) también con baja variabilidad.
- El recubrimiento con almidón-cera, a pesar de no poseer los mejores resultados de permeancia al aire por método Gurley, disminuye en tres veces la tasa de transmisión de vapor del papel de origen hasta valores de  $0,9 \times 10^{-6} \text{ g/m}\cdot\text{Pa}\cdot\text{h}$  en condiciones de 23 °C y 50 % de humedad relativa. Esto se debe a que la naturaleza hidrofóbica de la cera evita el paso del vapor de agua a través del papel. La disminución fue mucho menos significativa (aproximadamente del 10 %) en los ensayos al 90 % de humedad relativa.
- Los recubrimientos de almidón-cera consiguieron aumentar notablemente el ángulo de contacto estático y reducir de forma significativa la tasa de mojabilidad del papel de origen. El recubrimiento con la mezcla almidón-cera al 6 % presenta un valor medio de

112° en el ángulo de contacto estático y una tasa de mojabilidad de 2,36 %/min frente a la tasa de 6,42 %/min de su respectivo control de almidón-tween.

- Ninguno de los recubrimientos logró mejorar la resistencia a las grasas del papel de origen; no obstante, el recubrimiento con almidón-cera presentó buenos resultados en la repelencia a las grasas, alcanzando un valor de 8 por el método de aceite de ricino (ISO 16532-2), mientras que los demás recubrimientos que no superaron el valor de 5.

A la vista de las presentes conclusiones, es necesario continuar los estudios para mejorar la preparación de las dispersiones acuosas de chitosán y cera de carnauba, y las mezclas con almidón. La aplicación de elevadas temperaturas durante la preparación del chitosán podría ser beneficioso para conseguir la gelatinización de las partículas de este compuesto. En cuanto a la cera, debe estudiarse la preparación de dispersiones de elevada concentración sin necesidad del uso de surfactantes, ya que este último podría disminuir los efectos positivos de la cera.

Se sugiere que el estudio de recubrimientos multicapa podría conducir a mejores resultados que los obtenidos en este trabajo. Por ejemplo, una bicapa formada por un recubrimiento de chitosán, que mejoraría la barrera a los gases, seguida de un recubrimiento de cera, que mejoraría la barrera al agua.

También se recomienda el estudio de recubrimientos con otro tipo de almidón, que no posean naturaleza catiónica, para comprobar el efecto que puede tener la naturaleza química del almidón en la homogeneidad de la mezcla con aditivos.

Tras todos los resultados y conclusiones vistas, el empleo de ceras de origen vegetal como aditivos en las soluciones de encolado a base de almidón catiónico, utilizado normalmente en la size-press de las máquinas de fabricación de papel, parece ser una alternativa muy buena para obtener papeles de embalaje o envasado con propiedades barrera incrementadas, tanto al agua, como al vapor y las grasas.

## BIBLIOGRAFÍA

- Agarwal, S. (5 de Noviembre de 2021). Major factors affecting the characteristics of starch based biopolymer films. *European Polymer Journal*, 160, 110788. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110788>
- Ahankari, S., Subhedar, A., Bhadauria, S., & Dufresne, A. (2021). Nanocellulose in food packaging: A review. *Carbohydrate Polymers*, 255. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117479>
- Andersson, C. (18 de Septiembre de 2008). New Ways to Enhance the Functionality of Paperboard by Surface Treatment – a Review. (J. W. Sons, Ed.) *Packaging Technology and Science*, 21(6), 339-373. <https://doi.org/10.1002/pts.823>
- Andersson, C. (2008). New Ways to Enhance the Functionality of Paperboard by Surface Treatment – a Review. (J. W. Sons, Ed.) *Packaging Technology and Science*, 21(6), 339-373. <https://doi.org/10.1002/pts.823>
- Andrady, A. (2003). *Plastics and the Environment*. John Wiley & Sons.
- Arora, A., & Padua, G. (11 de Enero de 2010). Review: Nanocomposites in Food Packaging. *Journal of Food Science*, 75(1). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01456.x>
- Artaraz, M. (s.f.). *Universidad del País Vasco*. Retrieved 21 de Abril de 2022, from <http://www.vc.ehu.es/mirenartaraz/ACV%20lata%20de%20aluminio.pdf>
- Aulin, C., Gällstedt, M., & Lindström, T. (2010). Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose*, 17, 559-574. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9393-y>
- Babaei, M., Jonoobi, M., Hamzeh, Y., & Ashori, A. (5 de Noviembre de 2015). Biodegradability and mechanical properties of reinforced starch nanocomposites using cellulose nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, 132, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.043>
- Baghaei, B., & Skrifvars, M. (19 de Junio de 2020). All-Cellulose Composites: A Review of Recent Studies on Structure, Properties and Applications. *Molecules*, 25(12), 28-36. <https://doi.org/10.3390/molecules25122836>
- Bangyekan, C., Aht-Ong, D., & Srikulkit, K. (2006). Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. *Carbohydrate Polymers*, 63, 61-71. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.07.032>
- Batista, A., De Brito, E., Ricardo, N., & Neto, M. (2003). Perfil de ácidos graxos em cera de carnaúba por cromatografia gasosa - espectrometria de massas. *Embrapa Agroindústria Tropical - Resumo em anais de congresso (ALICE)*. Retrieved 29 de Abril de 2022, from [https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85063876165&origin=inward&featureToggles=FEATURE\\_NEW\\_DOC\\_DETAILS\\_EXPORT](https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85063876165&origin=inward&featureToggles=FEATURE_NEW_DOC_DETAILS_EXPORT):1

- Beltran, M., Tjahjono, B., Bogush, A., Juliao, J., & Teixeira, E. (2021). Food Plastic Packaging Transition towards Circular Bioeconomy: A Systematic Review of Literature. *Sustainability*, 13(7). <https://doi.org/10.3390/su13073896>
- Bourtoom, T., & Chinnan, M. S. (2008). Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. *Food Science and Technology*, 41, 1633-1641. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.10.014>
- Bumbudsanpharoke, N., & Ko, S. (29 de Enero de 2019). Nanoclays in Food and Beverage Packaging. *Journal of Nanomaterials*, 2019, 13. <https://doi.org/10.1155/2019/8927167>
- Bundy, W. M., & Ishley, J. N. (Marzo de 1991). Kaolin in paper filling and coating. *Applied Clay Science*, 5(5-6), 397-420. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0169-1317(91)90015-2)
- Caner, C., Hernandez, R., & Harte, B. (2004). High-pressure Processing Effects on the Mechanical, Barrier and Mass Transfer Properties of Food Packaging Flexible Structures: A Critical Review. *Packaging Technology and Science*, 17(1), 23-29. <https://doi.org/10.1002/pts.635>
- Chung, Y.-L., Ansari, S., Estevez, L., Hayrapetyan, S., Giannelis, E. P., & Lai, H.-M. (2010). Preparation and properties of biodegradable starch-clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 79, 391-396. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.08.021>
- Consejo Europeo de Reciclaje de Papel. (2020). *Confederation of European Paper Industries (CEPI)*. Retrieved 22 de Abril de 2022, from [https://www.cepi.org/wp-content/uploads/2021/07/WEB-PAGES\\_EPRC-Monitoring-Report-2020\\_20210716.pdf](https://www.cepi.org/wp-content/uploads/2021/07/WEB-PAGES_EPRC-Monitoring-Report-2020_20210716.pdf)
- Cruces, J. (2013). *Influencia del contenido de estuco en la reciclabilidad de los papeles de impresión*. Universidad Politécnica de Madrid, Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Forestal, Madrid.
- Dang, K., & Yoksan, R. (2015). Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 115, 575-581. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.09.005>
- Dehnad, D., Mirzaei, H., Emem-Djomeh, Z., Jafari, S.-M., & Dadashi, S. (30 de Agosto de 2014). Thermal and antimicrobial properties of chitosan-nanocellulose films for extending shelf life of ground meat. *Carbohydrate Polymers*, 109, 148-154. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.063>
- Directiva (UE) 2019/904 del Parlamento Europeo y del Consejo. (05 de Junio de 2019). Relativa a la reducción del impacto de determinados productos de plástico en el medio ambiente.
- Djafari, S. (2017). *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*. (M. Fan, & F. Fu, Edits.) Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-03942-1>
- Domínguez, M., García, C., & Arias, J. (2009). *ecomendaciones para la conservación y transporte de alimentos perecederos*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Instituto del Frío. Retrieved 05 de Mayo de 2022, from <https://digital.csic.es/bitstream/10261/15514/1/RECOMENDACIONES%20PARA%20LA>

- Ellen MacArthur Foundation. (2016). *The New Plastics Economy. Rethinking the future of plastics*. World Economic Forum.
- Escamilla, M., Reyes, A., García, B., Hernández, E., Calderón, G., Rossi, G., & Regalado, C. (2017). Modified Starch-Chitosan Edible Films: Physicochemical and Mechanical Characterization. (I. Coelho, Ed.) *Coatings*, 7(12), 224. <https://doi.org/doi:10.3390/coatings7120224>
- European Food Safety Authority. (4 de Octubre de 2012). Scientific Opinion on the re-evaluation of carnauba wax (E 903) as a food additive. *EFSA Journal*, 10(10), 2880. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2012.2880>
- Eurostat. (2019). *Eurostat*. Retrieved 10 de Marzo de 2022, from [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Packaging\\_waste\\_statistics#Waste\\_generation\\_by\\_packaging\\_material](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Packaging_waste_statistics#Waste_generation_by_packaging_material)
- Fabra, M. J., Talens, P., & Chiralt, A. (Mayo de 2009). Microstructure and optical properties of sodium caseinate films containing oleic acid-beeswax mixtures. *Food Hydrocolloids*, 23(3), 676-683. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.04.015>
- Feng, Y.-H., Cheng, T.-Y., Yang, W.-G., Ma, P.-T., He, H.-Z., Yin, X.-C., & Yu, X.-X. (Enero de 2018). Characteristics and environmentally friendly extraction of cellulose nanofibrils from sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, 111, 285-291. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.041>
- Forsman, N., Johansson, L.-S., Koivula, H., Tuure, M., Kääriäinen, P., & Österberg, M. (2020). Open coating with natural wax particles enables scalable, non-toxic hydrophobation of cellulose-based textiles. *Carbohydrate Polymers*, 227, 115363. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115363>
- Forsell, P., Lahtinen, R., Lahelin, M., & Myllärinen, P. (1 de Febrero de 2002). Oxygen permeability of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, 47(2), 125-129. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(01\)00175-8](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(01)00175-8)
- Galus, S., & Kadzinska, J. (2015). Food applications of emulsion-based edible films and coatings. *Trends in Food Science & Technology*, 45, 273-283. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.07.011>
- Galus, S., Gaouditz, M., Kowalska, H., & Debeaufort, F. (2020). Effects of Candelilla and Carnauba Wax Incorporation on the Functional Properties of Edible Sodium Caseinate Films. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(24), 9349. <https://doi.org/10.3390/ijms21249349>
- García, R. (09 de Enero de 2020). *Opciones*. Retrieved 10 de Marzo de 2020, from <https://opcions.org/es/consumo/residuos-distribucion/>

- Geueke, B., Groh, K., & Muncke, J. (20 de Agosto de 2018). Food packaging in the circular economy: Overview of chemical safety. *Journal of Cleaner Production*, *193*, 491-505. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.005>
- Gomes dos Santos, F. K., de Oliveira Silva, K. N., Noberto Xavier, T. D., de Lima Leite, R. H., & Mendes Aroucha, E. M. (2017). Effect of the Addition of Carnauba Wax on Physicochemical Properties of Chitosan Films. *Materials Research*, *20*(2), 479-484. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-1010>
- Gómez, N., Quintana, E., & Villar, J. (2014). Effect of Paper Surface Properties on Coated Paper Wettability with Different Fountain Solutions. *BioResources*, *9*(3), 4226-4241. <https://doi.org/10.15376/biores.9.3.4226-4241>
- Gonçalves de Oliveira, J., Cris de Oliveira, C., Regina, B., Alencar, F., Miranda, M., Buranelo, M., Cordeiro de Azeredo, H., & Ferreira, M. (2020). New approach in the development of edible films: The use of carnauba wax micro- or nanoemulsions in arrowroot starch-based films. *Food Packaging and Shelf Life*, *26*, 100589. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100589>
- Halden, R. (21 de Abril de 2010). Plastics and Health Risks. *Public Health*, *31*. <https://doi.org/10.1146/annurev.publhealth.012809.103714>
- Hawkins, G. (30 de Abril de 2018). The skin of commerce: governing through plastic food packaging. *Journal of Cultural Economy*, *11*(5). <https://doi.org/10.1080/17530350.2018.1463864>
- Hult, E.-L., Ropponen, J., Poppius-Levlin, K., Ohra-Aho, T., & Tamminen, T. (Octubre de 2013). Enhancing the barrier properties of paper board by a novel lignin coating. *Industrial Crops and Products*, *50*, 694-700. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.08.013>
- Humairah, A. N., & Zuraida, A. (Octubre de 2012). Properties of Sago Starch-Nanoclay Biocomposites Film. *Advanced Materials Research*, *576*, 480-483. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.576.480>
- Khwaldia, K., Linder, M., Banon, S., & Desobry, S. (31 de Mayo de 2006). Effects of Mica, Carnauba Wax, Glycerol, and Sodium Caseinate Concentrations on Water Vapor Barrier and Mechanical Properties of Coated Paper. *Journal of Food Science*, *70*(3), 192-197. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.tb07135.x>
- Kirwan, M. (2008). *Paper and Paperboard Packaging Technology*. Londres: John Wiley & Sons.
- Kjeellgren, H. (2007). *Influence of base paper on the barrier properties of chitosan-coated papers*. Tesis Doctoral, Universidad Karlstad. Retrieved 05 de Mayo de 2022, from <http://kau.diva-portal.org/smash/get/diva2:5074/FULLTEXT01.pdf>
- Krochta, J., & De Mulder-Johnston, C. (1997). Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technology*, *51*(2), 61-74. Retrieved 28 de Abril de 2022.
- Kumar, A. (2021). *What is Piping*. Retrieved 07 de Abril de 2022, from <https://whatispiping.com/tensile-strength/>

- Kumar, V., & Samyn, P. (2015). Bio-Based Coatings for Paper Applications. (R. Quirino, Ed.) *Coatings*, 5(4). <https://doi.org/10.3390/coatings5040887>
- Lahme, V., Radha, D., Marsh, P., & Molteno, S. (2020). *A report on the recycling rates of beverage cartons in Germany, Spain, Sweden and the UK*. Zero Waste Europe.
- Lange, J., & Wyser, Y. (15 de Septiembre de 2003). Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging—a review. *Packaging Technology and Science*, 16(4). <https://doi.org/10.1002/pts.621>
- Liu, Y., Ahmed, S., Sameen, D., Wang, Y., Lu, R., Dai, J., Li, S., & Qin, W. (2021). A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application. *Trends in Food Science & Technology*, 112, 532-546. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.04.016>
- Long, Z., Wu, M., Peng, H., Dai, L., Zhang, D., & Wang, J. (Octubre de 2015). Preparation and Oil-Resistant Mechanism of Chitosan/Cationic Starch Oil-Proof Paper. *Bioresources*, 10(4), 7907-7920. <https://doi.org/10.15376/biores.10.4.7907-7920>
- Lozhechnikova, A., Bellanger, H., Michen, B., Burgert, I., & Österberg, M. (28 de Febrero de 2017). Surfactant-free carnauba wax dispersion and its use for layer-by-layer assembled protective surface coatings on wood. *Applied Surface Science*, 396, 1273-1281. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.132>
- Majdzadeh-Ardakani, K., Navarchian, A. H., & Sadeghi, F. (2010). Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 79, 547-554. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.09.001>
- Marichelvam, M., Jawaid, M., & Asim, M. (9 de Abril de 2019). Corn and Rice Starch-Based Bio-Plastics as Alternative Packaging Materials. *Fibers*, 7(4), 32. <https://doi.org/10.3390/fib7040032>
- Marsh, K., & Bugusu, B. (Mayo de 2007). Food Packaging - Roles, Materials and Environmental Issues. *Journal of Food Science*, 72(3). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x>
- Matthews, C., Moran, F., & Jaiswal, A. (10 de Febrero de 2021). A review on European Union's strategy for plastics in a circular economy and its impact on food safety. *Journal of Cleaner Production*, 283. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125263>
- Miller, K., & Krochta, J. (Julio de 1997). Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 8(7), 228-237. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(97\)01051-0](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(97)01051-0)
- MITECO. (2019). *MITECO*. Retrieved 10 de Marzo de 2022, from [https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/publicaciones/tabladatosenvasesyresiduosdeenvases2019\\_tcm30-529105.pdf](https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/publicaciones/tabladatosenvasesyresiduosdeenvases2019_tcm30-529105.pdf)

- Mondragon, G., Peña-Rodríguez, C., González, A., Eceiza, A., & Arbelaiz, A. (Enero de 2015). Bionanocomposites based on gelatin matrix and nanocellulose. *European Polymer Journal*, *62*, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.003>
- Muscat, D., Adhikari, R., McKnight, S., Guo, Q., & Adhikari, B. (2013). The physicochemical characteristics and hydrophobicity of high amylose starch–glycerol films in the presence of three natural waxes. *Journal of Food Engineering*, *119*, 205-219. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.05.033>
- Muscat, D., Tobin, M. J., Guo, Q., & Adhikari, B. (15 de Febrero de 2014). Understanding the distribution of natural wax in starch–wax films using synchrotron-based FTIR (S-FTIR). *Carbohydrate Polymers*, *102*, 125-135. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.004>
- Nagel, C., Günther-Schade, K., Fritsch, D., Strunskus, T., & Faupel, F. (7 de Febrero de 2022). Free Volume and Transport Properties in Highly Selective Polymer Membranes. *Macromolecules*, *35*(6), 2071-2077. <https://doi.org/10.1021/ma011028d>
- Nasrollahzadeh, M., Nezafat, Z., Shafiei, N., & Sadat, N. (2021). *Biopolymer-Based Metal Nanoparticle Chemistry for Sustainable Applications* (Vol. 2). Qom, Irán: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2020-0-03104-X>
- Olsson, E., Johansson, C., Larsson, J., & Järnström, L. (2014). Montmorillonite for starch-based barrier dispersion coating — Part 2: Pilot trials and PE-lamination. *Applied Clay Science*, *97-98*, 167-173. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.04.039>
- Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. (2020). *Evaluación de los Recursos Forestales Mundiales*. Roma. <https://doi.org/10.4060/ca8753en>
- Paine, F., & Paine, H. (1992). *A Handbook of Food Packaging* (Segunda ed.). Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2810-4>
- Quezada, J.-A., Debaufort, F., Callegarin, F., & Voilley, A. (1 de Diciembre de 2000). Lipid hydrophobicity, physical state and distribution effects on the properties of emulsion-based edible films. *Journal of Membrane Science*, *180*(1), 37-46. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00531-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00531-7)
- Quiñones Jurado, Z. V. (Octubre de 2009). *Centro de Investigación en Química Aplicada*. CIQA: <https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/79/1/Zoe%20Vineth%20Quiñones%20Jurado.pdf>
- Ren, L., Yan, X., Zhou, J., Tong, J., & Su, X. (2017). Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films. *International Journal of Biological Macromolecules*, *105*, 1636-1643. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.008>
- Rodionova, G., Lenes, M., Eriksen, O., & Gregersen, O. (2 de Diciembre de 2011). Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: improvement of barrier properties for packaging applications. *Cellulose*, *18*, 127-134. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9474-y>

- Rodrigues, D. C., Caceres, C. A., Ribeiro, H. L., de Abreu, R. F., Cunha, A. P., & Azeredo, H. M. (2014). Influence of cassava starch and carnauba wax on physical properties of cashew tree gum-based films. *Food Hydrocolloids*, *38*, 147-151. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.12.010>
- Santos, T. M., Pinto, A. M., de Oliveira, A. V., Ribeiro, H. L., Caceres, C. A., Ito, E. N., & Azeredo, H. M. (2014). Physical properties of cassava starch–carnauba wax emulsion films as affected by component proportions. *International Journal of Food Science and Technology*, *49*, 2045-2051. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12499>
- Shotyk, W., & Krachler, M. (2007). Lead in Bottled Waters: Contamination from Glass and Comparison with Pristine Groundwater. *Environmental Science & Technology*, *41*(10), 3508-3513. <https://doi.org/10.1021/es062964h>
- Silva, C., Machado, P., Josino, D., Gomes, J., Rathinaraj, S., & Florindo, M. (1 de Septiembre de 2019). Carnauba wax uses in food – A review. *Food Chemistry*, *291*, 38-48. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.03.133>
- Singh, P., Saengerlaub, S., Wani, A., & Langowski, H.-C. (02 de Noviembre de 2012). Role of plastics additives for food packaging. *Pigment & Resin Technology*, *41*(6). <https://www.emerald.com/insight/content/doi/10.1108/03699421211274306/full/html>
- Sistema Español de Inventario de Emisiones. (2018). *Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico*. Retrieved 21 de Abril de 2022, from [https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-/040301-fabric-aluminio\\_tcm30-502319.pdf](https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-/040301-fabric-aluminio_tcm30-502319.pdf)
- Sjöstrand, S. (2019). *Renewable Barriers for Paper Packaging. Evaluation of barrier coatings consisting of modified potato starch, platy kaolin and carnauba wax*. Tesis, Universidad Tecnológica Chalmers.
- Slavutsky, A. M., Bertuzzi, M. A., & Armada, M. (Septiembre de 2012). Water barrier properties of starch-clay nanocomposite films. *Brazilian Journal of Food Technology*, *15*(3). <https://doi.org/10.1590/S1981-67232012005000014>
- Smook, G. (1990). *Manual para técnicos de pulpa y papel*. Atlanta: Tapi Press.
- Song, Z., Xiao, H., & Zhao, Y. (13 de Octubre de 2014). Hydrophobic-modified nano-cellulose fiber/PLA biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (WVTR) of paper. *Carbohydrate Polymers*, *111*, 442-448. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.049>
- Steeg, H. (1992). *Cationic starches on cellulose surfaces : a study of polyelectrolyte adsorption*. Wageningen. Retrieved 08 de Abril de 2022, from <https://edepot.wur.nl/201587>
- Sun, Q., Schork, F. J., & Deng, Y. (2007). Water-based polymer/clay nanocomposite suspension for improving water and moisture barrier in coating. *Composites Science and Technology*, *67*, 1823-1829. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.10.022>

- Tadeu de Souza, E. (Septiembre de 2020). *AFCPARG*. Retrieved 26 de Abril de 2020, from <http://www.afcparg.org.ar/cursos/La%20Qu%C3%ADmica%20en%20la%20Industria%20del%20Papel/Solenis%20-%20Encolado%20superficial%20y%20control%20de%20espuma.%20Resistencia%20en%20seco.%20Parte%202.pdf>
- Turner, A. (Agosto de 2018). Black plastics: Linear and circular economies, hazardous additives and marine pollution. *Environmental International*, 117. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.04.036>
- Uddin, F. (2017). Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization. En M. Zoveidavianpoor, *Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications* (pág. 202). Intechopen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.77987>
- UNE-EN 20187:1994. Papel, cartón y pastas. Atmósfera normal de acondicionamiento y ensayo y procedimiento para controlar la atmósfera y el acondicionamiento de muestras.
- UNE-EN 57080-2:1988. Papel y cartón. Determinación del espesor, densidad y volumen específico.
- UNE-EN 20187:1994. Papel y cartón. Determinación de la rugosidad o lisura. Parte 2: método Bendtsen.
- UNE-EN ISO 8254-1:2009. Papel y cartón. Medición del brillo especular. Parte 1: Brillo a 75 grados con un haz convergente, método TAPPI (ISO 8254-1:2009).
- UNE-EN ISO 5636-3:2015. Papel y cartón. Determinación de la permeancia al aire (rango medio). Parte 3: Método Bendtsen.
- UNE-EN ISO 5636-5:2015. Papel y cartón. Determinación de la permeancia al aire (rango medio). Parte 5: Método Gurley.
- Universidad Politécnica de Cataluña. (s.f.). *UPCommons*. Retrieved 21 de Abril de 2022, from <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/3319/55868-7.pdf?sequence=7&isAllowed=y>
- Vaezi, K., Asadpour, G., & Sharifi, H. (2019). Effect of ZnO nanoparticles on the mechanical, barrier and optical properties of thermoplastic cationic starch/montmorillonite biodegradable films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, 519-529. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.142>
- Valentas, K., Rotstein, E., & Singh, P. (1997). *Handbook of Food Engineering Practice*. Nueva York: CRC Press.
- Van Crevel, R. (2016). *Bio-based food packaging in Sustainable Development*. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), Equipo de Productos Forestales. Retrieved 28 de Abril de 2022.

- Vartiainen, J., Vähä-Nissi, M., & Harlin, A. (2014). Biopolymer Films and Coatings in Packaging Applications—A Review of Recent Developments. *Materials Sciences and Applications*, 5(10), 708-718. <https://doi.org/10.4236/msa.2014.510072>
- Zhang, W., Xiao, H., & Qian, L. (2014). Enhanced water vapour barrier and grease resistance of paperbilayer-coated with chitosan and beeswax. *Carbohydrate Polymers*, 101, 401-406. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.097>
- Zhao, G., Du, J., Chen, W., Pan, M., & Chen, D. (19 de Agosto de 2019). Preparation and thermostability of cellulose nanocrystals and nanofibrils from two sources of biomass: rice straw and poplar wood . *Cellulose*, 26, 8625-8643. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02683-8>

## ANEXO I – Informe del Estudio

### 1. Condiciones técnicas específicas del estudio

El presente trabajo de fin de grado (TFG) presenta una posible condición especial que es que la realización del mismo se ha llevado a cabo dentro del marco de prácticas de empresa curriculares realizadas a través de la Universidad Politécnica de Madrid. Estas fueron realizadas en las instalaciones del Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), concretamente en el departamento de Celulosa, Papel y Cartón (CIFOR).

Los conocimientos y habilidades que fueron requeridas en la elaboración del presente TFG fueron:

- Conocimientos en materia de papel y cartón (fabricación, características y propiedades, tratamientos superficiales).
- Conocimientos en materia de química orgánica y biopolímeros.
- Conocimientos básicos de manejo de materiales y equipo de laboratorio.
- Conocimientos básicos de estadística y manejo de paquete Microsoft Office.

### 2. Fases para la realización del estudio

El presente estudio se llevó a cabo a través de las siguientes fases generales:

- Planificación de la estructura y metodología del TFG.
- Elaboración de ensayos previos de laboratorio para el establecimiento de procedimientos.
- Elaboración de ensayos para la medición de propiedades del papel base y recubierto.
- Análisis, manejo y organización de los datos de ensayo.
- Elaboración de las conclusiones.
- Elaboración del documento escrito del TFG.

### 3. Descripción de tareas

Las principales tareas realizadas durante la elaboración del trabajo de fin de grado fueron:

- Búsqueda y consulta de información bibliográfica.
- Planificación de los productos a usar, ensayos a realizar y métodos estadísticos.
- Preparación de las muestras, realización de los ensayos previos de laboratorio y ensayos de caracterización.
- Obtención de datos y análisis estadístico de los resultados obtenidos.
- Redacción y elaboración del documento escrito del TFG.

#### 4. Cronograma

Fases	2021				2022					
	Sep	Oct	Nov	Dic	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun
Planificación del TFG	X									
Establecimiento de la metodología	X									
Ensayos previos de procedimientos	X	X								
Ensayos para la medición de propiedades		X	X	X						
Organización y análisis de datos				X	X					
Redacción del documento						X	X	X	X	
Preparación de la defensa										X

#### 5. Costes del estudio

##### Costes de personal

Trabajo realizado por una persona perteneciente al Grupo Profesional E2 (estudios de Bachiller/Grado Medio) durante 4 meses, desde setiembre hasta diciembre del 2021. El sueldo en este grupo profesional es de 1995,05 €/mes, por lo que el coste asciende a 7980,20 € en total.

Asesoramiento en el desarrollo del estudio a cargo de dos Técnicos Superiores Especializados de los Organismos Públicos de Investigación con un coste de 35,62 €/h. Se requirieron 10 h de asesoramiento al mes, teniendo un coste total de 11398,40 €.

##### Uso de instalaciones

Según resolución de 15 de junio de 2011, del Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria, por la que se establecen los precios públicos correspondientes a la realización de trabajos de carácter científico o de asesoramiento técnico y otras actividades del organismo, los costes del uso de las instalaciones de laboratorio son de 2000 €/mes. El coste total del uso de instalaciones durante los 4 meses de desarrollo del estudio es de 8000 €.

### Costes de bienes fungibles

Dentro de los bienes fungibles empleados se encuentran los siguientes:

Cera de carnauba ACROS Organics™ (250 g)	27,81 €
Chitosán en polvo ACROS Organics™ (100 g)	74,97 €
Montmorillonita K10 Alfa Aesar (250 g)	21,80 €
Nanocelulosa Carboximetilada CelluloseLAB (250 g)	85,32 €
Otros bienes fungibles varios	450,00 €

### Total

CUADRO RESUMEN DE COSTES DEL ESTUDIO		
Categoría	Descripción	Coste
Personal	Personal Laboral	7980,20 €
	Personal Asesor	11398,40 €
Uso de Instalaciones	Laboratorio	8000,00 €
Bienes Fungibles	Cera de Carnauba	27,81 €
	Chitosán	74,97 €
	Nanoarcilla Montmorillonita	21,80 €
	Nanocelulosa Carboximetilada	85,32 €
	Otros bienes varios	450,00 €
<b>TOTAL</b>		<b>28038,50 €</b>

El coste total del estudio asciende a la cantidad de **VEINTIOCHO MIL CON TREINTA Y OCHO EUROS CON CINCUENTA CÉNTIMOS (28038,50 €)**.

# ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS SOSTENIBLES PARA EL DESARROLLO DE PROPIEDADES BARRERA EN PAPELES PARA ENVASE DESTINADOS AL CONTACTO ALIMENTARIO

STUDY OF SUSTAINABLE COATINGS FOR THE DEVELOPMENT OF BARRIER PROPERTIES IN PACKAGING PAPERS INTENDED TO COME INTO CONTACT WITH FOODSTUFF

Departamento de Sistemas y Recursos Naturales (SIRENA) – Grado en Ingeniería en Tecnologías Ambientales (GITA)



Boris Sebastián Landívar del Castillo <sup>1</sup>, Nuria Gómez <sup>2</sup>, Úrsula Fillat <sup>2</sup>, Ana San José Fernández <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Grado en Ingeniería en Tecnologías Ambientales. [bs.landivar@alumnos.upm.es](mailto:bs.landivar@alumnos.upm.es)

<sup>2</sup> Grupo de Celulosa y Papel, Centro de Investigación Forestal (INIA-CSIC). Ctra. De la Coruña Km 7,5. 28040 Madrid, España.

<sup>3</sup> Departamento de Sistemas y Recursos Naturales, Unidad Docente de Química. [ana.san-jose.fernandez@upm.es](mailto:ana.san-jose.fernandez@upm.es)



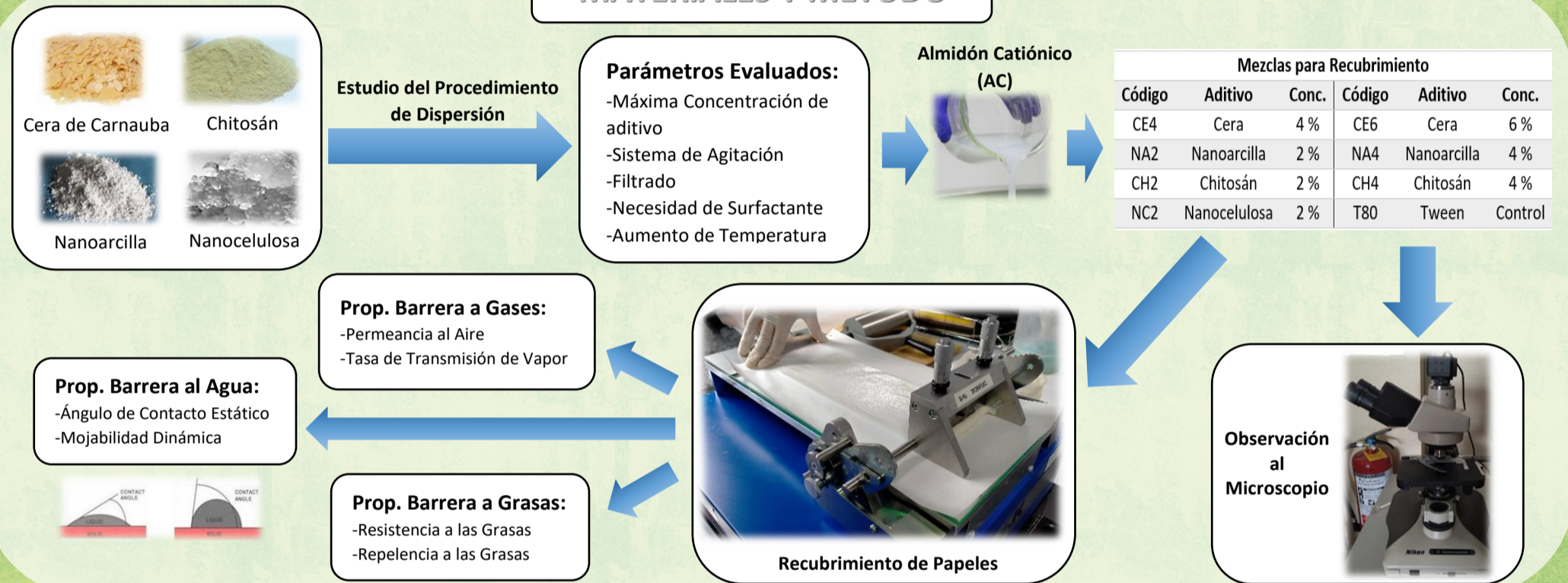
## INTRODUCCIÓN

El papel es un material renovable, reciclable y biodegradable muy flexible y versátil por lo que puede llegar a ser un buen reemplazo para el plástico de envases destinados al contacto alimentario ya que estos representan un gran problema ambiental; no obstante, para ello debe superar un gran inconveniente que es la capacidad de poseer propiedades barrera ante gases, agua y grasas. Recubrimientos sostenibles hechos a base de biopolímeros y nanoarcillas pueden ser una alternativa al laminado con plástico del papel para desarrollar propiedades barreras.

## OBJETIVO

El objetivo principal del estudio fue desarrollar recubrimientos sostenibles capaces de proporcionar propiedades barrera en papeles para envases destinados al contacto con alimentos. Para ello se estudió el efecto de la adición de tres biopolímeros (cera de carnauba, chitosán, nanocelulosa carboximetilada) y una nanoarcilla en una solución de encolado compuesta por un almidón comercial, utilizado comúnmente en mezclas para recubrimientos en la fabricación de papel.

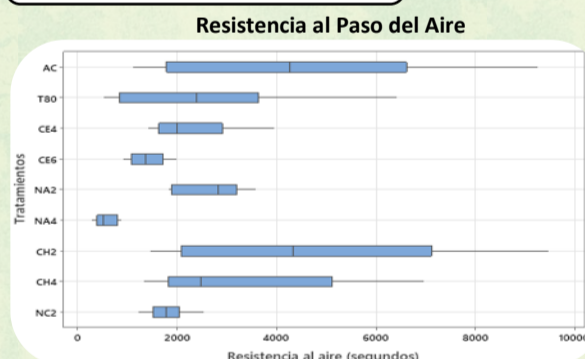
## MATERIALES Y MÉTODO



## RESULTADOS

Humedad Relativa (HR)	Recubrimiento	Tasa de Transmisión de vapor (g/m <sup>2</sup> ·h)	Permeabilidad al vapor (g/m·Pa·h)
50 %	Origen	34,9	3,1 x 10 <sup>-6</sup>
	AC	13,9	1,4 x 10 <sup>-6</sup>
	CE4	13,4	1,5 x 10 <sup>-6</sup>
	CE6	8,7	0,9 x 10 <sup>-6</sup>
90 %	Origen	64,0	3,1 x 10 <sup>-6</sup>
	AC	54,1	3,1 x 10 <sup>-6</sup>
	T80	52,9	3,0 x 10 <sup>-6</sup>
	CE4	50,0	3,0 x 10 <sup>-6</sup>
	CE6	43,9	2,8 x 10 <sup>-6</sup>
	NA2	53,6	4,8 x 10 <sup>-6</sup>
	NA4	60,1	5,8 x 10 <sup>-6</sup>
	CH2	55,0	4,0 x 10 <sup>-6</sup>
CH4	56,1	4,5 x 10 <sup>-6</sup>	
CC2	57,1	3,5 x 10 <sup>-6</sup>	

La transmisión de vapor del recubrimiento con cera al 6 % es de 43,9 g/m<sup>2</sup>·h siendo este el menor valor de transmisión conseguido y reduciendo hasta en casi 20 g/m<sup>2</sup>·h la transmisión de vapor del papel de origen al 90 % de humedad relativa. En valores de permeabilidad esto representa una disminución del 9,7 %. Al realizar el ensayo a 50 % de humedad relativa se consigue una disminución del 67,5 %, reduciendo en mucho más de la mitad la permeabilidad al vapor de agua del papel de origen.



Todos los tratamientos mejoran la resistencia al paso del aire del papel de origen; como mínimo se incrementó en 10 veces el valor inicial de 22 segundos. Siendo el Chitosán al 2 % el recubrimiento que mejores valores obtuvo (por encima de 9000 segundos).



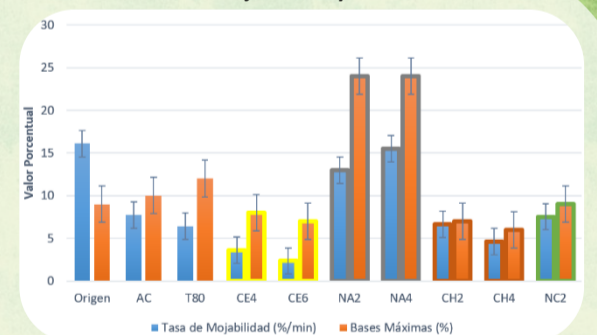
## CONCLUSIONES

El recubrimiento con almidón-cera presenta los mejores resultados respecto a la mejora de las propiedades barrera a la transmisión de vapor, a la mojabilidad e incluso a la repelencia a las grasas.

El chitosán es el biopolímero más adecuado para la disminución de la resistencia al paso del aire a través del papel, además de presentar ligeras mejoras respecto a la mojabilidad.

Tanto la nanoarcilla montmorillonita como la nanocelulosa carboximetilada no lograron mejorar significativamente ninguna de las propiedades barrera en comparación al control de almidón, por lo que el efecto de mejora respecto al papel se puede atribuir enteramente al almidón y no a los aditivos.

Tasa de Mojabilidad y Base Máxima



El recubrimiento con cera presenta las menores tasas de mojabilidad, inferiores a 4 %/min, con cambios en la base de hasta casi 10 %. La nanoarcilla presenta mucha mojabilidad (15 %/min) y dispersión (base de casi 25 %). El chitosán y la nanocelulosa no presentan cambios significativos respecto al control de almidón.

El recubrimiento con cera es el que presenta los mejores resultados de repelencia a las grasas, llegando a un valor de repelencia de 8 (siendo el máximo de este test un 12).

Es destacable también que todos los tratamientos, con excepción del 2 % de chitosán, mejoraron la repelencia a las grasas en comparación con el recubrimiento control en al menos 1 punto.