



Universidad de Concepción
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química



**Desarrollo de materiales compostables multicapa y
evaluación de sus propiedades de barrera a gases**

por

Esteban Eduardo Valenzuela García

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para
optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico

Profesor guía:

Dr. Óscar Valerio González

Profesor de comisión:

Dr. Miguel Ángel Pereira S.

Julio 2023

Concepción (Chile)

© 2023 Esteban Eduardo Valenzuela García

© 2023 Esteban Eduardo Valenzuela García

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Agradecimientos

En primer lugar, deseo agradecer a mi profesor guía por su excelente disposición y preocupación a lo largo de este trabajo. Y al resto de profesores que he tenido en mi etapa universitaria. Su dedicación y conocimiento han sido fundamentales para mi formación académica. Gracias por su apoyo, orientación y por compartir sus experiencias conmigo. Además, agradecer al personal de laboratorio LPF, por su paciencia, conocimiento y por crear un ambiente familiar que permitieron un buen trabajo día a día.

A mi familia, quiero expresar mi profundo agradecimiento por todo el apoyo incondicional que me han brindado a lo largo de todos estos años. Han estado a mi lado en cada paso del camino, especialmente durante los momentos complejos, los cuales me han permitido mejorar como persona. Su aliento ha sido mi motor para seguir adelante, a pesar de las dificultades.

También agradecer a mi polola, por su apoyo en los momentos difíciles y su compañía durante estos últimos años.

Agradezco a mis amigos de toda la vida, quienes me han acompañado desde antes de ingresar a esta etapa. Han estado conmigo en los buenos y malos momentos, brindándome su amistad sincera. También a mis grandes “panas” de trabajo, quienes lograron ser más que simples compañeros y se convirtieron en mis amigos del alma y prontamente futuros colegas. Son personas maravillosas que he tenido el privilegio de conocer, con las que he compartido trasnoches, interminables jornadas de trabajo, tardes de café y chismes, momentos de descanso y de esparcimiento. También quiero agradecer a aquellos amigos que he hecho fuera de la carrera en estos últimos años, mis compañeros de entrenamiento, arquería, esgrima y comunidad medieval, que han sido una parte esencial de mi vida. Su compañía, felicidad y disposición fueron de gran ayuda para desconectarme del estrés, disfrutar de la vida y sus momentos agradables.

Por último, pero no menos importante, quiero agradecer a la música, que ha sido mi refugio en los largos días de trabajo y estudio. Especialmente a Pitbull, MF DOOM y Kanye West, cuyas canciones me han inspirado y motivado a seguir adelante. Su música ha sido la banda sonora de mis logros y desafíos.

Sumario

Los empaques son esenciales para la preservación de variados productos, incluyendo alimentos. Actualmente, los plásticos son el material predilecto para la fabricación de empaques, pero el impacto ambiental de los plásticos no biodegradables ha generado preocupación a nivel global. En la busca de alternativas sostenibles, han destacado las nanofibras de celulosa (NFC) y el ácido poliláctico (PLA). Bajo este contexto, se desarrolló una metodología para fabricar películas NFC y PLA, las cuales fueron laminadas en estructuras multicapa con el objetivo de evaluar las capacidades de barrera a gases (oxígeno y vapor de agua) de estos materiales para sus posibles aplicaciones en empaques.

Se realizó un estudio bibliográfico con tal de establecer procedimientos piloto para la fabricación de películas de NFC por nebulización y películas de PLA mediante compresión en caliente. Estos procedimientos fueron refinados hasta llegar a metodologías confiables, culminando con la fabricación de estructuras multicapa laminadas. Se efectuó una caracterización visual y morfológica de los materiales fabricados y finalmente se evaluaron sus capacidades de barrera a gases. Para esto último, se montó un equipo piloto para medir la permeabilidad al oxígeno de las muestras, el cual además fue comparado con un equipo similar utilizado para medir porosidad mediante paso de aire (porosímetro).

La nebulización de NFC resultó ser un método rápido y consistente para fabricar películas de espesores en el rango de 10 a 30 μm . Por su parte, la compresión en caliente fue efectiva para formar películas de PLA, uniformes localmente y de menos de 100 μm de espesor, pero no permitió un control preciso del espesor final. Esta misma situación se vio reflejada en el espesor de la capa de PLA de las estructuras/películas multicapa. A pesar de esto, se apreció por microscopía óptica que la unión entre ambos materiales resultó ser fuerte y completa.

Aunque no se logró medir la permeabilidad al oxígeno, debido a la inadecuada sensibilidad del equipo montado, se demostró, al comparar con el porosímetro, que el equipo puede ser útil para evaluar paso de gases y porosidades en otros materiales. Por otra parte, se determinó utilizando este mismo equipo de medición de porosidad, que las películas fabricadas, incluyendo las de NFC, eran no porosas.

Finalmente, las películas multicapa presentaron una buena barrera contra el vapor de agua, sin observarse efectos negativos al combinar las películas de NFC con películas de PLA. Su velocidad de transmisión de vapor de agua promedio fue de 16,5 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{día}$, similar a la del PLA y superior al de la NFC, estando en un rango adecuado para el envasado de alimentos como frutas, verduras y carnes.

Summary

Packaging is essential for the preservation of various products, including food. Currently, plastics are the preferred material for packaging production, but the environmental impact of non-biodegradable plastics has raised global concern. In the search for sustainable alternatives, nanocellulose fibers (NFC) and polylactic acid (PLA) have stood out. In this context, a methodology was developed to manufacture NFC and PLA films, which were laminated into multilayer films with the aim of evaluating the gas barrier properties (oxygen and water vapor) of these materials for potential packaging applications.

A bibliographic study was conducted to establish pilot procedures for manufacturing NFC films through spraying, and PLA films through hot compression. These procedures were refined until reliable methodologies were achieved, culminating in the production of laminated multilayer films. A visual and morphological characterization of the films was performed, and their gas barrier properties were evaluated. For the latter, a custom-made equipment was set up to measure oxygen permeability, which was also compared with an equipment used to measure porosity, via air flow (porosimeter).

NFC spraying proved to be a fast and consistent method for manufacturing films with thicknesses ranging from 10 to 30 μm . On the other hand, hot compression was effective in forming locally uniform PLA films with a thickness of less than 100 μm , but it did not allow precise control of the final thickness. This same situation was reflected in the thickness of the PLA layer in the multilayer films. Despite this, optical microscopy showed that the bond between both materials was strong and complete.

Although oxygen permeability could not be measured due to the inadequate sensitivity of the assembled equipment, it was demonstrated, through comparison with the porosimeter, that the equipment can be useful for evaluating gas permeation and porosities in other types of materials. Furthermore, it was determined via the same porosimeter, that the manufactured films, including the NFC films, were non-porous.

Finally, the multilayer films showed good barrier properties against water vapor, with no negative effects observed when combining NFC films with PLA films. Their average water vapor transmission rate was 16.5 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$, like that of PLA and higher than that of NFC, falling within a suitable range for packaging food such as fruits, vegetables, and meats.

Índice

Agradecimientos.....	3
Sumario.....	4
Summary	5
Lista de tablas	9
Lista de figuras.....	11
1. Introducción	14
2. Objetivos.....	15
2.1. Objetivo general.....	15
2.2. Objetivos específicos.....	15
3. Marco Teórico.....	16
3.1. Películas plásticas	16
3.1.1. Películas multicapa	16
3.2. Propiedades de barrera a gases.....	17
3.2.1. Difusión de gases.....	19
3.2.2. Permeabilidad a gases.....	20
3.2.3. Velocidad de transmisión y permeancia a un gas.....	21
3.3. Celulosa	21
3.4. Nanocelulosa.....	23
3.5. Ácido Poliláctico.....	26
3.6. Películas compuestas de NFC y PLA.....	29
4. Metodología.....	31
4.1. Fabricación de las nanofibras de celulosa.....	31
4.2. Caracterización de la pulpa celulosa y de la NFC.....	33
4.2.1. Caracterización química de la pulpa de celulosa	33
4.2.2. Consistencia de la NFC.....	33
4.2.3. Viscosidad intrínseca y relación de aspecto de la NFC	33

4.2.4.	Distribución de longitudes y largo promedio de la NFC	34
4.2.5.	Diámetro promedio de la NFC	34
4.3.	Obtención de metodología para la fabricación rápida de películas de NFC.....	35
4.3.1.	Obtención de método preliminar para fabricación de películas de NFC	35
4.3.2.	Metodología resultante para la fabricación de películas de NFC.....	36
4.4.	Obtención de metodología para fabricación de películas de PLA y películas multicapa.....	39
4.4.1.	Obtención de método preliminar para fabricación de películas de PLA y multicapa.....	40
4.4.2.	Metodología resultante para la fabricación de películas de PLA.....	41
4.4.3.	Metodología resultante para la fabricación de películas multicapa	42
4.5.	Prueba de reproducibilidad de películas de NFC por nebulización	43
4.6.	Extracción de muestras para pruebas de barrera.	44
4.7.	Caracterización de películas producidas	45
4.7.1.	Espesores de muestras usadas en pruebas de barrera.....	45
4.7.2.	Gramaje de las películas de NFC y otros papeles	46
4.8.	Equipo para pruebas de barrera al oxígeno.....	46
4.8.1.	Montado del equipo	46
4.8.2.	Pruebas preliminares de permeabilidad de O ₂	47
4.8.3.	Comparación con equipo para medición de porosidad en papeles.....	48
4.9.	Pruebas de porosidad en películas	49
4.10.	Pruebas de barrera al vapor de agua	49
5.	Resultados y discusión	52
5.1.	Caracterización de la pulpa de celulosa y la NFC.....	52
5.1.1.	Caracterización química de la pulpa de celulosa	52
5.1.2.	Consistencia de la NFC.....	52
5.1.3.	Caracterización morfológica de la NFC.....	52

5.2.	Películas de NFC producidas	54
5.2.1.	Secado y apariencia de las películas	54
5.2.2.	Perfil de espesores	55
5.2.3.	Relación gramaje-espesor	57
5.3.	Películas de PLA producidas	60
5.3.1.	Apariencia de las películas de PLA	60
5.3.2.	Espesores de las películas de PLA	60
5.4.	Películas multicapa producidas	62
5.4.1.	Apariencia de las películas multicapa	62
5.4.2.	Espesores de las películas multicapa y adhesión	63
5.5.	Equipo montado para pruebas de permeabilidad al O₂	66
5.5.1.	Pruebas preliminares de permeabilidad	67
5.5.2.	Comparación con equipo para la medición de porosidad utilizando muestras de papeles 68	
5.6.	Porosidad de las películas fabricadas	70
5.7.	Barrera al vapor de agua	72
6.	Conclusiones	75
7.	Referencias	77
8.	Anexos	83
	Anexo A: Pruebas piloto realizadas al sistema de nebulización y resultados anómalos en películas de NFC.....	83
	Anexo B: Ensayos preliminares de formación de películas de PLA por compresión.....	91
	Anexo C: Procedimiento de operación de equipo montado para pruebas de barrera a oxígeno...92	
	Anexo D: Resultados pruebas preliminares de permeabilidad al O ₂ usando equipo montado.....	95
	Anexo E: Resultados numéricos de las pruebas realizadas	96
	Anexo F: Fotografías por microscopio óptico de las películas multicapa	101

Lista de tablas

Tabla 3.1: Permeabilidad al oxígeno y permeabilidad al vapor de agua reportadas para películas de PLA, NFC y EVOH.....	28
Tabla 3.2: Velocidad de transmisión de oxígeno para los diferentes materiales de barrera a condiciones distintas de humedad relativa y temperatura..	30
Tabla 3.3: Velocidad de transmisión de vapor de agua para los diferentes materiales de barrera a condiciones distintas de humedad relativa y temperatura.....	30
Tabla 4.1: Cantidad y tipo de película de NFC fabricadas a lo largo de las 5 semanas.	43
Tabla 4.2: Nomenclatura y cantidad de películas dispuestas para pruebas preliminares de permeabilidad, junto con las presiones de oxígeno aplicadas durante estas pruebas.	48
Tabla 4.3: Tipos de papeles evaluados y gramaje de estos.	48
Tabla 5.1: Contenido porcentual de celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en la pulpa usada como materia prima	52
Tabla 5.2: Caracterización morfológica para la NFC fabricada junto con resultados presentes en bibliografía.....	53
Tabla 5.3: Espesores de las muestras utilizadas en las pruebas de porosidad de películas.	70
Tabla 5.4: Espesores de las muestras utilizadas en las pruebas de barrera al vapor de agua.....	73
Tabla 8.1: Resultados preliminares de flujo promedio a través de muestras de PLA y la permeabilidad obtenida..	95
Tabla 8.2: Espesores promedio \pm desviaciones estándar de las películas de NFC de 15 segundos de nebulización.	96
Tabla 8.3: Espesores promedio \pm desviaciones estándar de las películas de NFC de 20 segundos de nebulización.	97
Tabla 8.4: Espesores promedio \pm desviaciones estándar de las películas de NFC de 25 segundos de nebulización.	97
Tabla 8.5: Gramajes y espesores promedio de un total de 26 muestras uniformes seleccionadas del conjunto total de muestras usadas para la construcción de los perfiles de espesores.....	98
Tabla 8.6: Espesores \pm desviaciones estándar de las muestras circulares de películas de PLA.....	99
Tabla 8.7: Espesores promedio \pm desviación estándar de las capas de PLA y NFC correspondientes a muestras circulares de películas multicapa.....	99

Tabla 8.8: Tiempo promedio \pm desviación estándar necesario para el paso de 100 mL de gas, a una presión de 1,22 kPa, obtenido para las diferentes muestras de papeles usando el equipo montado (Oxígeno) y el porosímetro Gurley-Hills S.P.S. (Aire).99

Tabla 8.9: Tiempo promedio \pm desviación estándar necesario para el desplazamiento de 100 mL de aire en el porosímetro Gurley-Hills S.P.S. para muestras de películas de NFC, PLA y MC.....100

Tabla 8.10: Espesores y resultados de velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR) y permeancia al vapor de agua (WVP) obtenidos para las películas de NFC, PLA y MC.....100

Lista de figuras

Figura 3.1: Representación simplificada del proceso de laminación continua de una película plástica con un sustrato.	16
Figura 3.2: Requerimientos de barrera en empaques para diferentes tipos de alimentos.	18
Figura 3.3: Permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua de diferentes materiales plásticos usados en la fabricación de películas, incluyendo diferentes tipos de nanoestructuras de celulosa.	18
Figura 3.4: Mecanismo de permeado de un gas a través de una película.	19
Figura 3.5: Estructura molecular de la celulosa.	22
Figura 3.6: Interacciones intramoleculares e intermoleculares de tipo puente de hidrógeno presentes en las estructuras de celulosa.	22
Figura 3.7: Tipos de nanocelulosa vegetal y sus rutas típicas de fabricación.	24
Figura 3.8: Cultivo de nanocelulosa bacteriana.	24
Figura 3.9: Representación tipo vista de corte de las rutas tortuosa por las que pasan las moléculas de gas a través de películas de NFC y películas de CNC.	25
Figura 3.10: Efecto de la humedad relativa (a 23 °C) sobre la permeabilidad al oxígeno de la NFC (CNF), el ácido poliláctico (PLA) y diferentes copolímeros de EVOH.	26
Figura 3.11: Enantiómeros del ácido láctico.	27
Figura 3.12: Esquema del proceso de formación de PLA.	27
Figura 4.1: Esquema general de la metodología realizada para la fabricación, obtención y caracterización de películas a lo largo del trabajo.	31
Figura 4.2: Configuración inicial sistema de nebulización para fabricación de películas de NFC.	36
Figura 4.3: Configuración final del sistema de nebulización montado y pistola de pintura utilizada para la fabricación de películas de NFC.	37
Figura 4.4: Elementos que forman el conjunto “bastidor con tela de serigrafía” que recibe la NFC nebulizada y tal conjunto ensamblado.	37
Figura 4.5: Gránulos de PLA usados como materia prima y piezas rectangulares de PLA de 1 mm de espesor usadas como precursoras para la fabricación de películas.	40
Figura 4.6: Esquema de muestras extraídas de las películas de NFC. Puntos de medición de espesor en las muestras extraídas.	44
Figura 4.7: Representación gráfica de los puntos de medición de espesor en las muestras circulares monocapa.	45

Figura 4.8: Representación de los puntos seleccionados para la medición de espesores en corte transversal de película multicapa.	45
Figura 4.9: Diseño preliminar del equipo montado para pruebas de barrera al oxígeno.....	47
Figura 4.10: Frasco de vidrio modificado y sellos de silicona usados para la prueba de WVTR.....	50
Figura 4.11: Vista de corte transversal del frasco con sello, muestra y el desecante.	50
Figura 5.1: Ejemplos de películas de NFC fabricadas con tiempos de 15, 20 y 25 segundos de nebulización.	54
Figura 5.2: Perfiles de espesores de películas fabricadas mediante nebulización durante 15 segundos, 20 segundos y 25 segundos.....	56
Figura 5.3: Relación entre el gramaje y espesor de la película de NFC.....	58
Figura 5.4: Relación entre el gramaje y el espesor de las películas de NFC bajo el efecto de cambios en la metodología usada en el estudio realizado por Shanmugam K., et al.	59
Figura 5.5: Datos obtenidos de gramaje y espesor junto con la línea tendencia extendida del trabajo referenciado.....	59
Figura 5.6: Ejemplos de película PLA fabricada por compresión y recorte usado para pruebas.....	60
Figura 5.7: Espesores promedio de las muestras circulares de películas de PLA..	61
Figura 5.8: Ejemplos de película multicapa, irregularidad común encontrada en las películas, película con microfisuras en la NFC por sobretensión y muestra circular extraída para pruebas.....	62
Figura 5.9: Imagen de microscopio de corte transversal a película multicapa donde se identifican claramente las capas de PLA y de NFC, junto con una representación del tipo de medición que se puede realizar con el programa computacional AxioVision 4.8.	63
Figura 5.10: Imágenes de microscopio a un acercamiento (zoom) de x40 para un corte transversal de película multicapa.	64
Figura 5.11: Espesores promedio \pm desviación estándar de las capas de PLA y NFC correspondientes a muestras circulares de películas multicapa.	65
Figura 5.12: Fotografías del equipo montado para pruebas de oxígeno.....	66
Figura 5.13: Ilustración de equipo montado para pruebas de barrera al oxígeno con manómetro en U incluido.	69
Figura 5.14: Permeancias obtenidas para las diferentes muestras de papeles usando el equipo montado (Oxígeno) y el porosímetro Gurley-Hills S.P.S. (Aire).	69
Figura 5.15: Tiempo necesario para el desplazamiento de 100 mL de aire en el porosímetro Gurley-Hills S.P.S. para muestras de películas de NFC, PLA y MC.....	71

Figura 5.16: Velocidad de transmisión del vapor de agua (WVTR) de las diferentes películas evaluadas.	72
Figura 5.17: Permeancia al vapor de agua (WVP) de las diferentes películas evaluadas.	73
Figura 5.18: Requerimientos de barrera en empaques para diferentes tipos de alimentos, incluyendo los resultados de WVTR obtenidos para las películas multicapa (MC) fabricadas.	74
Figura 8.1: Acercamiento al nebulizador, indicando marcas en las perillas reguladoras de flujo y ángulo de abanico de material.	84
Figura 8.2: Películas obtenidas de las pruebas de rotación y alineación del bastidor.	85
Figura 8.3: Representación gráfica del abanico de material nebulizado sobre el bastidor.	86
Figura 8.4: Películas obtenidas en pruebas piloto de tiempo de nebulización, donde “seg” son segundos de nebulización.	86
Figura 8.5: Películas de 15 y 20 segundos de nebulización secadas en estufa THU 60/60 a temperaturas de 30, 40 y 50 °C.	87
Figura 8.6: Ejemplos de películas de NFC fallidas a causa de aumento de temperatura ambiental.	89
Figura 8.7: Ejemplos de películas de NFC fallidas a causa de problemas de tensión en la tela.	90
Figura 8.8: Medidores de presión y válvulas en cilindro de oxígeno del equipo montado.	92
Figura 8.9: Cartucho para muestras cerrado y abierto junto con sus sellos de goma.	93
Figura 8.10: Manómetro de tipo U del equipo montado y pera de goma con agua jabonosa.	94
Figura 8.11: Flujómetros alternativos de menor volumen.	94
Figura 8.12: Fotografías y mediciones de espesor en los cinco puntos evaluados a lo largo del corte transversal realizado a la sección central de la película multicapa MC-20seg (a).	101
Figura 8.13: Fotografías y mediciones de espesor en los cinco puntos evaluados a lo largo del corte transversal realizado a la sección central de la película multicapa MC-20seg (b).	102
Figura 8.14: Fotografías y mediciones de espesor en los cinco puntos evaluados a lo largo del corte transversal realizado a la sección central de la película multicapa MC-25seg (a).	102
Figura 8.15: Fotografías y mediciones de espesor en los cinco puntos evaluados a lo largo del corte transversal realizado a la sección central de la película multicapa MC-25seg (b).	103
Figura 8.16: Fotografías y mediciones de espesor en los cinco puntos evaluados a lo largo del corte transversal realizado a la sección central de la película multicapa MC-25seg (c).	103

1. Introducción

Los empaques juegan un rol crucial en la vida moderna al ser usados por múltiples tipos de industrias, como las del sector médico, las farmacéuticas, las de electrónica, entre otras. Una de las industrias que más destaca por su uso de empaques es la de los alimentos, ya que la protección que estos brindan es una parte esencial de una correcta preservación de los productos alimenticios [1]. Diferentes categorías de alimentos poseen distintos requisitos con respecto a sus condiciones de almacenamiento, como son la temperatura, la humedad, cantidad de oxígeno atmosférico, entre otros [2]. Similarmente, los requisitos que debe cumplir un material apto para la fabricación de empaques también son variados, pero como base se requiere de una buena resistencia mecánica, transparencia, alta durabilidad y principalmente, buen efecto barrera a gases como oxígeno y vapor de agua [3].

Actualmente, los plásticos son el material predilecto para la fabricación de empaques debido a que son económicos, de bajo peso, fácil manufactura y poseen un alto rendimiento. Sin embargo, la gran mayoría de estos empaques son fabricados a partir de polímeros de fuente fósil teniendo en mente su durabilidad y efectividad, sin considerar su degradabilidad o capacidad de reutilización. El mayor problema de estos plásticos es la dinámica de su uso, ya que muchas veces se usan por cortos periodos de tiempo o incluso de uso único, originando desechos que tardan cientos de años en degradarse [3].

El impacto ambiental que han causado los plásticos no biodegradables se ha vuelto una de las principales preocupaciones globales durante los últimos años. La necesidad de encontrar nuevos materiales renovables, biodegradables y bio-basados que sean capaces de reemplazar los plásticos comúnmente usados para empaques se ha vuelto una prioridad. Uno de los biopolímeros más utilizado en la actualidad para la fabricación de empaques es el ácido poliláctico o PLA, el cual presenta dos limitantes importantes, su alto costo y su baja barrera al oxígeno comparado con otros plásticos tradicionales [1]. Otro biopolímero que es extremadamente abundante y ha ganado bastante atracción por sus posibles usos en la industria de empaques son los nanomateriales de celulosa. Debido a su naturaleza biodegradable, morfología y propiedades físico-mecánicas, estos nanomateriales son ideales para la modificación o combinación con otros polímeros [4], [5].

Por tanto, en esta investigación, se busca avanzar en las metodologías de fabricación de materiales laminados compuestos por nanomateriales de celulosa y ácido poliláctico, así como desarrollar formas de evaluar su capacidad para evitar el paso de gases como el oxígeno y el vapor de agua.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Desarrollar materiales multicapa en base a ácido poliláctico y celulosa nanofibrilada.

2.2. Objetivos específicos

Desarrollar una metodología para elaborar películas multicapa compuestas de ácido poliláctico y celulosa nanofibrilada.

Desarrollar una metodología para determinar la permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua de películas de celulosa nanofibrilada y películas multicapa.

3. Marco Teórico

3.1. Películas plásticas

Para el caso de empaques plásticos se define como película a cualquier lámina de material de espesor menor a 100 μm . Láminas de espesores superiores y de hasta las 200 μm son usadas para empaques de tipo semirrígido [6]. Para lograr películas de bajos espesores existen múltiples métodos de fabricación, donde uno de los más comunes es el de la extrusión de soplado, el cual consiste en la extrusión del material fundido a través de una boquilla anular por la cual además se inyecta aire, logrando la formación de una película plástica tubular, la cual se enfría y pasa por una serie de rodillos de apriete, para finalmente ser enrollada. Otro método popular en la industria es el de extrusión simple por boquilla rectangular, mediante este método se obtiene una “cinta” regular de material, la cual pasa por una serie de rodillos calientes que la presionan progresivamente, disminuyendo su espesor [7].

3.1.1. Películas multicapa

Para poder obtener la mejor combinación de propiedades en un empaque, manteniendo un bajo costo y una fácil manufactura, se recurre a la combinación de materiales. Para el caso de películas plásticas, es bastante común encontrarlas en forma de materiales compuestos multicapa, laminados con otros plásticos, papeles, o incluso metales, como el aluminio [7].

Dentro de los múltiples procesos usados para obtener películas multicapa, la laminación, es el que permite unir películas plásticas con materiales como el papel. Este consiste en el paso de las múltiples capas de material entre una serie de rodillo calientes, los cuales, aplicando presión, causan la unión de los materiales involucrados. Un diagrama simplificado de este proceso se presenta en la Figura 3.1.

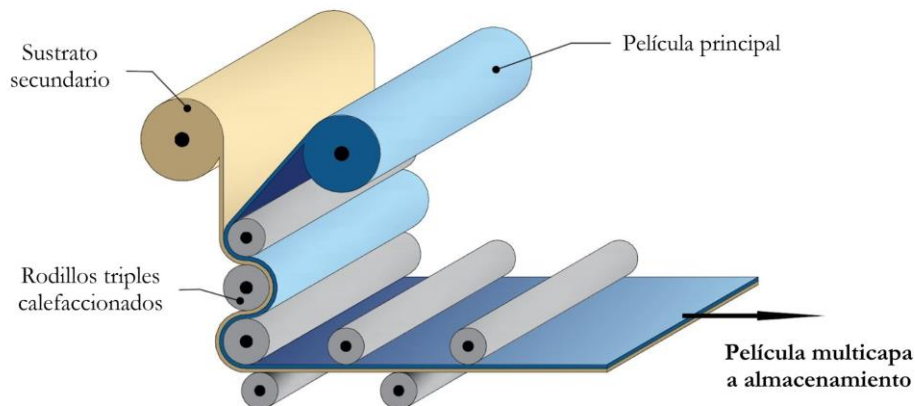


Figura 3.1: Representación simplificada del proceso de laminación continua de una película plástica con un sustrato [8].

3.2. Propiedades de barrera a gases

La protección que brinda un buen empaque es esencial para la correcta conservación de sustancias y productos. Existen múltiples factores que deben ser considerados al momento de elegir el material de empaque, como la resistencia mecánica del material, su transparencia, la resistencia a cambios de temperatura y de humedad, su impermeabilidad al agua u otras sustancias, el tiempo de almacenamiento estimado, entre otros.

Dentro de la protección química que puede ofrecer un empaque, se encuentra su capacidad para prevenir la entrada o salida de gases que puedan afectar la integridad de la sustancia almacenada. A esta propiedad de los materiales de empaque se le conoce como barrera a gases y se mide comúnmente en términos de permeabilidad al gas o velocidad de transmisión, conceptos que se detallan en la sección 3.2.2 y 3.2.3.

En el caso de alimentos, gases como el dióxido de carbono, el nitrógeno, el oxígeno y vapor de agua son de particular preocupación. Por ejemplo, prevenir el ingreso de oxígeno ayuda a retardar la oxidación de diferentes tipos de alimentos, mientras que un control adecuado de la entrada o salida de humedad (en forma de vapor de agua) es capaz de aplazar la descomposición y los cambios en las propiedades del producto almacenado [9].

No todos los alimentos cuentan con los mismos niveles permisibles de paso de oxígeno y paso de vapor de agua, variando significativamente incluso dentro de alimentos de similar categoría. Algunos ejemplos de estos rangos admisibles se encuentran en la Figura 3.2. Del mismo modo, no todos los materiales de empaque cuentan con las mismas capacidades de barrera a gases, situación que ilustra en la Figura 3.3. Por lo tanto, es de suma importancia tomar una decisión adecuada al elegir el material de empaque.

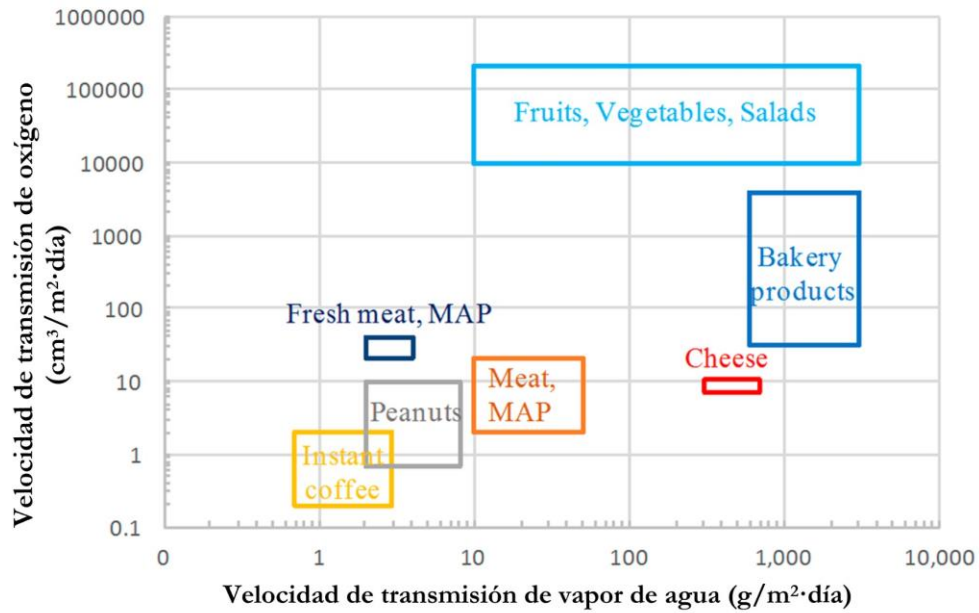


Figura 3.2: Requerimientos de barrera en empaques para diferentes tipos de alimentos [9].

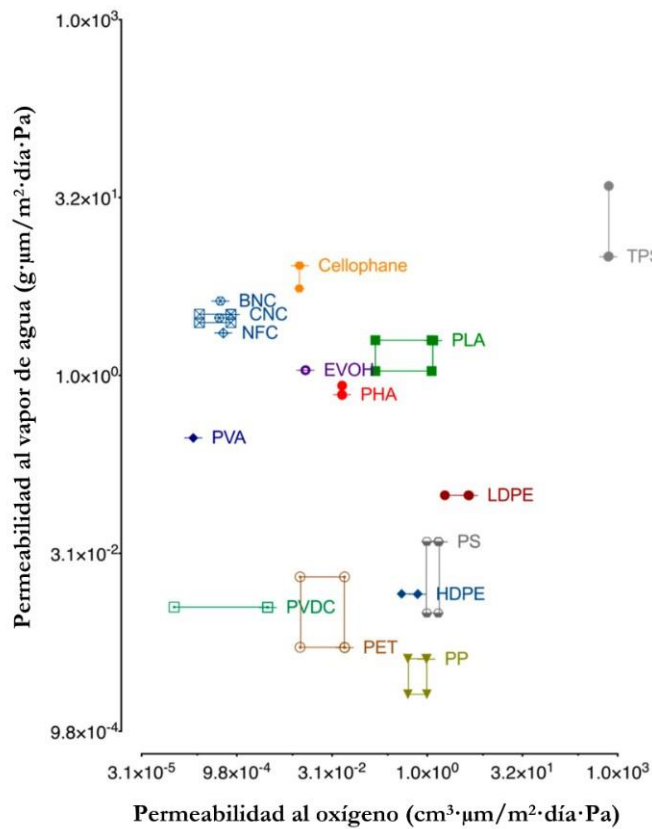


Figura 3.3: Permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua de diferentes materiales plásticos usados en la fabricación de películas, incluyendo diferentes tipos de nanoestructuras de celulosa (BNC; Nanocelulosa bacteriana, CNC; Nanocristales de celulosa y NFC; Nanofibras de celulosa) [1].

3.2.1. Difusión de gases

El paso de gases a través de materiales no porosos desde un medio de mayor concentración a uno de menor concentración corresponde a un proceso de transferencia de masa, el cual ocurre en tres etapas características: Adsorción desde el medio de mayor concentración hacia la superficie del material, difusión a través del material y finalmente, desorción desde la superficie opuesta del material hacia el medio de baja concentración (Figura 3.4)[10].

De forma general los procesos de adsorción y desorción son rápidos si se les compara con el de difusión, por tanto, cuando se trabaja con películas, solo considera la difusión [11].

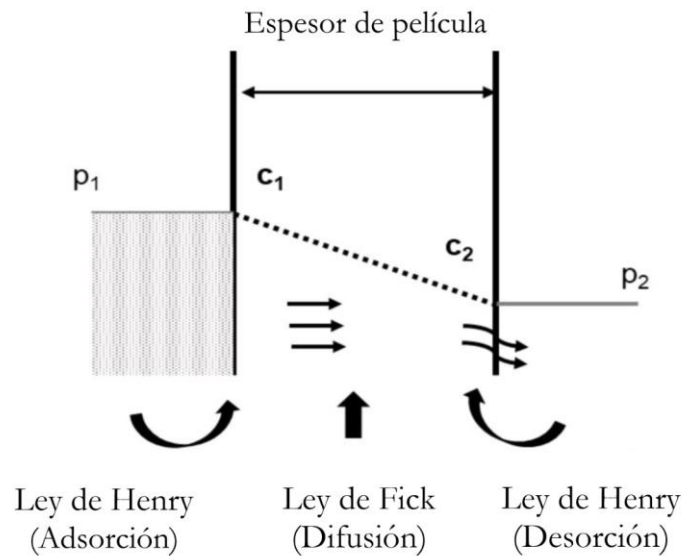


Figura 3.4: Mecanismo de permeado de un gas a través de una película. Donde p_1 es la presión parcial de las moléculas de gas de concentración c_1 , y p_2 la presión parcial de las moléculas de concentración c_2 [10].

La ley de Fick describe la difusión en un sistema ideal de estado estacionario. Para el caso de difusión unidimensional la ley de Fick toma la forma indicada por la ecuación 3.1 [12].

$$J = -D \frac{dC}{dx} = D \cdot S \frac{dp}{dx} \quad [3.1]$$

Donde:

J : Flujo difusivo; mol/m²·s.

D : Coeficiente de difusión; m²/s.

C : Concentración; mol/m³.

$\frac{dC}{dx}$: Gradiente de concentración.

S : Coeficiente de solubilidad; mol/Pa.

p : Presión; Pa.

$\frac{dp}{dx}$: Gradiente de presión.

3.2.2. Permeabilidad a gases

Al modificar la ecuación 3.1 es posible obtener la permeabilidad de gases a través de una película/barrera. Aplicando la ley de Henry de solubilidad se logra una expresión para la permeabilidad que se indica en la ecuación 3.2 [11].

$$Gpm = D \cdot S = \frac{q \cdot l}{A \cdot t \cdot \Delta p} \quad [3.2]$$

Donde:

Gpm : Permeabilidad; $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa}$.

q : Cantidad de material/gas que pasa por la barrera; cm^3 .

l : Espesor de la barrera, μm .

A : Área seccional de la barrera expuesta al gas, μm .

t : Tiempo en el que ocurre el paso del gas por la barrera, h.

Δp : Diferencia de presión del gas entre ambos lados de la barrera, Pa.

Las unidades indicadas anteriormente son las comúnmente usadas al trabajar permeabilidad de gases. Para el caso de la permeabilidad a vapor de agua, se trabaja en cantidades másicas, en otras palabras, los cm^3 son reemplazados por gramos (g).

Un punto importante para considerar es que, como lo indica la norma ASTM E96, la permeabilidad al vapor de agua solo puede ser determinada cuando el material de barrera evaluado posee un espesor igual o mayor a 1/2 pulgadas (12,7 mm). Sin embargo, otras métricas como la velocidad de transmisión y la permeancia no presentan esta limitación con relación al espesor [13].

3.2.3. Velocidad de transmisión y permeancia a un gas.

Existen otras métricas que denotan la capacidad de barrera que posee una película, estas son la velocidad de transmisión de gas y la permeancia de gas [9].

La velocidad de transmisión de un gas a través de un material barrera se puede expresar como lo indica la ecuación 3.3. Por otro lado, la permeancia a un gas puede ser calculada usando la ecuación 3.4.

$$GTR = \frac{q}{A \cdot t} \quad [3.3]$$

$$GP = \frac{GTR}{\Delta p} = \frac{q}{A \cdot t \cdot \Delta p} \quad [3.4]$$

Donde:

GTR: Velocidad de transmisión del gas a través de la barrera; $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$.

GP: Permeancia del gas a través de la barrera; $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa}$.

De manera similar a lo indicado para la permeabilidad, estas métricas se trabajan en unidades volumétricas (cm^3) cuando se trata de gases y en unidades másicas (g) cuando se refiere a vapor de agua.

3.3. Celulosa

La celulosa es el biopolímero de origen natural más abundante en la naturaleza. Es un material extremadamente versátil y por lo mismo puede ser encontrado en múltiples tipos de industrias [14]. Todo tipo de fibras vegetales, como lo son el algodón, el cáñamo, y por sobre todo la madera, son fuentes cruciales de este material, y dado este origen, la celulosa se considera como un material renovable [15].

La celulosa se caracteriza por ser un homopolímero de alto peso molecular, compuesto por múltiples unidades de disacáridos llamados celobiosas (Figura 3.5), los cuales consisten en dos moléculas D-glucosa, o para ser más específicos, de β -D-glucopiranosas unidas por enlaces de tipo β -1-4-glucosídico [15]. Estas cadenas cuentan con un alto grado de polimerización y pueden estar compuestas por cientos o por hasta 20,000 unidades de glucosa [16].



Figura 3.5: Estructura molecular de la celulosa [11].

La gran cantidad de grupos hidroxilos presentes a lo largo de la cadena de celulosa le brindan alta estabilidad, formando zonas cristalinas donde las moléculas están altamente ordenadas, y zonas amorfas de distribución irregular. Por otro lado, las fuertes interacciones de tipo puente de hidrógeno que ocurren entre los grupos hidroxilos de forma intra e intermolecular (Figura 3.4) son en gran parte responsables de la alta resistencia y durabilidad de las fibras de celulosa [17][18].

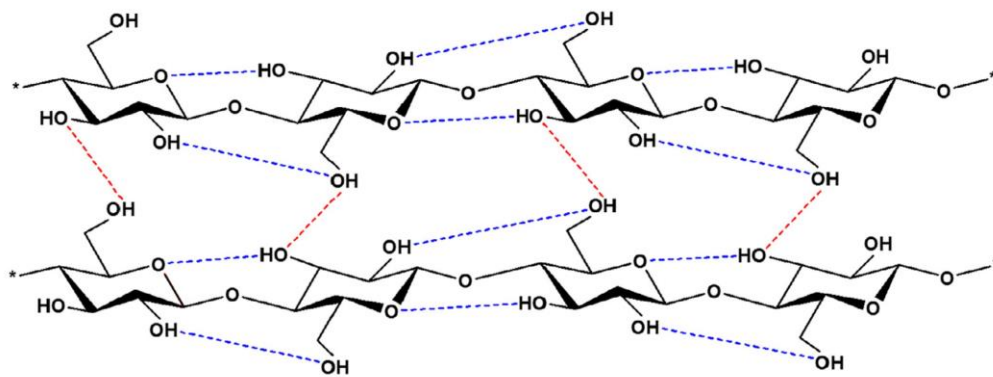


Figura 3.6: Interacciones intramoleculares (---) e intermoleculares (---) de tipo puente de hidrógeno presentes en las estructuras de celulosa [18].

Existen múltiples productos fabricados a partir de materiales celulósicos que son utilizados para la producción de empaques, como el papel, el cartón y el celofán. Sin embargo, papeles y cartones, poseen malas propiedades de barrera a gases y vapor de agua. Debido a esto, no son adecuados para el almacenamiento a largo plazo, y es muy común que se les combine con materiales no sustentables, como aluminio, plásticos o cera, con el fin de suplir estas propiedades. Por otro lado, el celofán cuenta con buenas propiedades de barrera, y es usado para producir películas y empaques efectivos, pero su proceso de fabricación requiere reactivos contaminantes, lo que genera subproductos dañinos para el medioambiente [11]. Bajo este contexto destacan los nuevos nanomateriales obtenidos a partir de celulosa, que durante los últimos años han demostrado un gran potencial en múltiples aplicaciones, incluyendo en la industria de empaques [19].

3.4. Nanocelulosa

Se refiere como nanocelulosa a los diferentes tipos de nanomateriales particulados basados en celulosa, que es posible obtener de variadas fuentes de biomasa lignocelulósica o incluso de fuentes bacterianas. Esta puede ser clasificada en diferentes tipos: Nanopartículas esféricas de celulosa, Nanocristales de celulosa (CNC; Cellulose nanocrystals), Nanofibras de celulosa (NFC; Nanofibrillated cellulose) y Nanocelulosa bacteriana (BC; Bacterial cellulose) [15].

Los métodos de tratamiento y obtención son los que dictan el tipo de nanocelulosa resultante. Bajo condiciones de hidrólisis ácida, es posible degradar las zonas amorfas de las fibras de celulosa, obteniendo así nanocristales de celulosa (CNC) con una forma similar a varillas o agujas de dimensiones aproximadas de <100 nm de diámetro y entre 100 a 900 nm de longitud. Por otro lado, si se realizan tratamientos principalmente mecánicos, como homogenización, junto con pretratamientos, ya sea enzimáticos o de oxidación TEMPO [20], es posible obtener nanofibras de celulosa (NFC), las cuales se asemejan a hebras o fibrillas de solo 10 a 100 nm de diámetro y solo unos micrómetros de longitud. Estas cuentan tanto con partes amorfas como cristalinas de las fibras de celulosa. En general, las propiedades mecánicas y otras características de las CNC y NFC dependen mucho del material vegetal de origen y el tratamiento realizado [21].

Por su parte, la nanocelulosa bacteriana (BC) se obtiene a partir de cultivos bacterianos, ya sea estáticos, agitados o en bio-reactores, y generalmente se hace uso de bacterias de tipo *Acetobacter xylinum*, *Acetobacter pasteurianus* o *Komagataeibacter hansenii*. La BC producida mediante los distintos tipos de cultivos o bacterias poseen morfologías, estructuras y propiedades mecánicas diferentes [22].

Representaciones correspondientes de los tipos de nanocelulosa indicados se pueden encontrar en las Figuras 3.7 y 3.8.

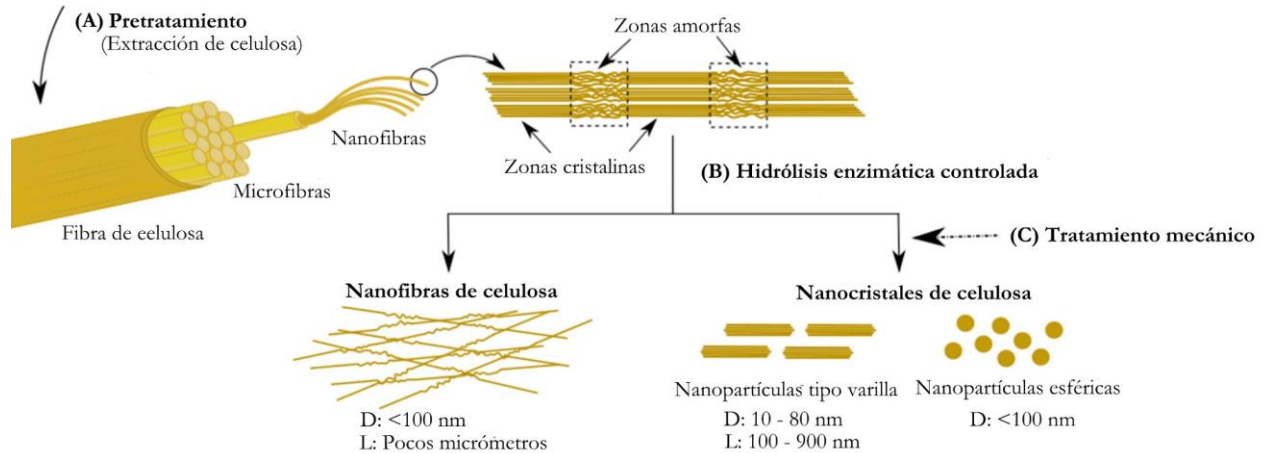


Figura 3.7: Tipos de nanocelulosa vegetal y sus rutas típicas de fabricación. **(A)** Pretratamiento para la extracción de celulosa a partir de biomasa de materiales lignocelulósicos, **(B)** Hidrólisis enzimática controlada para la producción de nanofibras y nanocristales de celulosa. **(C)** Alusión a un posible tratamiento mecánico luego de la hidrólisis enzimática, usualmente para obtener partículas más uniformes. Adaptado de [23].

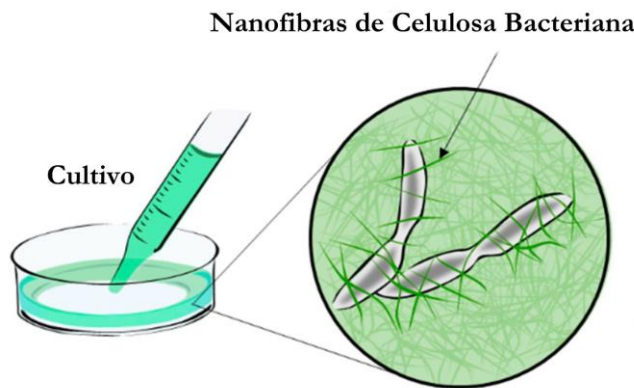


Figura 3.8: Cultivo de nanocelulosa bacteriana (BC). Adaptado de [24]

Las nanofibras de celulosa o NFC destacan como material por sobre los otros tipos indicados debido a su bajo costo comparativo de producción, baja densidad (1,6 g/mL), alta relación de aspecto, alta estabilidad térmica [21] y excelentes propiedades mecánicas, que incluso superan al Kevlar y al acero [18].

La NFC ha sido probada efectivamente como cobertura o como agregado en diferentes materiales, incluidos otros polímeros, formando materiales compuestos adecuados para empaques alimenticios o para otros fines [1].

Por si sola, la NFC cuenta con una alta capacidad de barrera al oxígeno, equiparándose a materiales sintéticos como el PVA (alcohol polivinílico) [11] o el EVOH (Etileno-vinil alcohol) [25]. La

efectividad de la NFC ante el paso de oxígeno puede explicarse por la “teoría de la tortuosidad” [26], donde se plantea que la red de caminos o “poros” que se forman entre las nanofibras a lo largo de una película de NFC son tan intrincados y tortuosos (Figura 3.9) que las moléculas de oxígeno no pueden difundir fácilmente [11]. Sumado a esto, se ha indicado que las diferencias en polaridad entre la NFC y el O_2 causan una baja solubilidad del gas en el material, solubilidad que se ve aún más disminuida a causa de la alta densidad de puentes de hidrógeno presentes entre las moléculas de celulosa [27].

No se puede afirmar lo mismo acerca del efecto de barrera a la humedad, ya que la NFC cae dentro de la categoría de materiales con bajo efecto de barrera al vapor de agua, siendo sólo levemente mejor que el papel para evitar el paso de vapor. Se ha señalado que la causa de esta mala barrera al vapor se debe a la presencia de puentes de hidrógeno, los cuales facilitan el ingreso de la humedad en la película y promueven la difusión de las moléculas de H_2O [9].

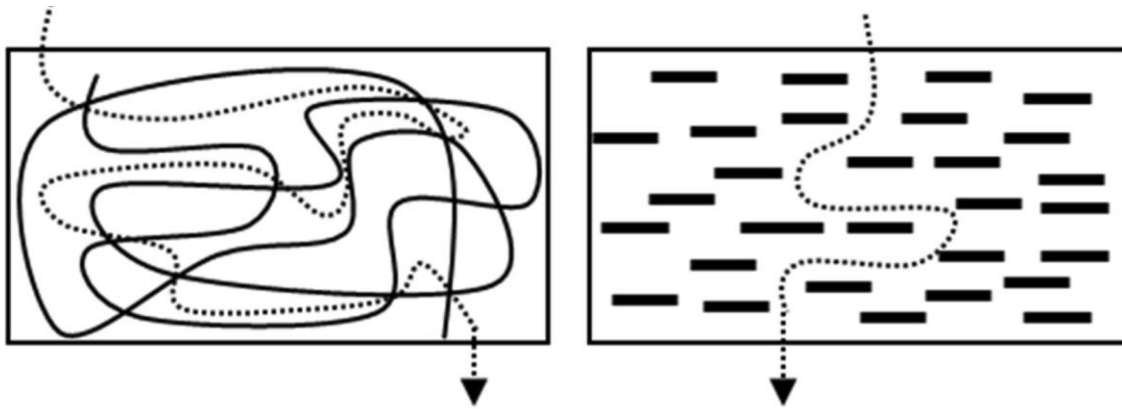


Figura 3.9: Representación tipo vista de corte de las rutas tortuosas por las que pasan las moléculas de gas (líneas punteadas) a través de películas de NFC (Izquierda) y películas de CNC (Derecha) [27].

Uno de los factores que impacta negativamente la capacidad barrera de las películas de NFC es la humedad ambiental. Las moléculas de agua son capaces de desestabilizar los puentes de hidrógeno entre las moléculas de celulosa, lo que causa una expansión en el material. Esta expansión daña de forma permanente las rígidas estructuras presentes en la película, lo que da origen a canales o "poros" de mayor tamaño. A través de estos poros, tanto el oxígeno como el vapor de agua pueden pasar con mayor facilidad, lo que empeora el efecto barrera [11][27]. El efecto de la humedad en la permeabilidad al oxígeno se ve ilustrado en la figura 3.10.

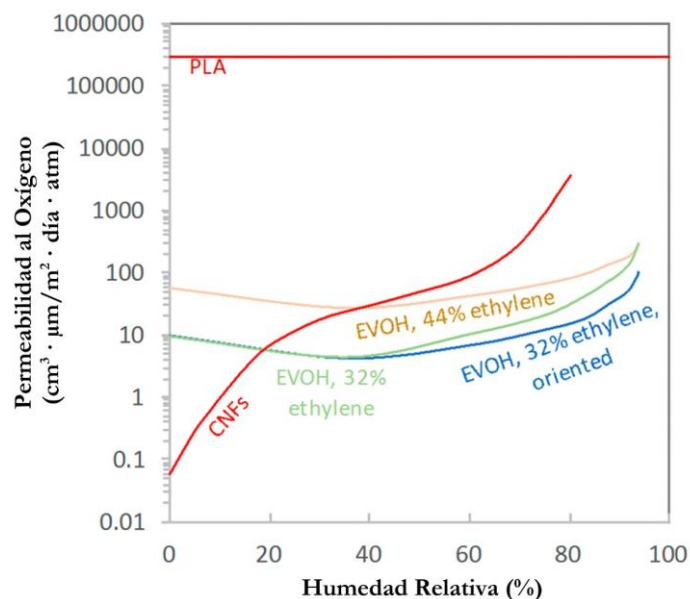


Figura 3.10: Efecto de la humedad relativa (a 23 °C) sobre la permeabilidad al oxígeno de la NFC (CNF), el ácido poliláctico (PLA) y diferentes copolímeros de EVOH. Adaptado de [9].

En busca de disminuir el efecto negativo de la humedad sobre las capacidades de la NFC se han realizado múltiples investigaciones; Por un lado, se ha modificado física y/o químicamente la superficie de las películas de NFC [28], o realizando recubrimientos hidrofóbicos, mientras que otro acercamiento ha sido combinar la nanocelulosa con otros materiales, como nanoarcillas, papeles, fibras de carbono e incluso otros polímeros [27], como el polipropileno (PP) [29], tereftalato de polietileno (PET) [30], ácido poliláctico (PLA) [31], [32] o PVA [33]. Para el caso de polímeros, la NFC puede ser ingresada directamente en la misma matriz polimérica [26], [34], o también, puede ser depositada sobre, o entre, películas plásticas formando materiales laminados [35].

De los anteriores mencionados, el PLA es el bio-polímero más prometedor. Este ha sido usado efectivamente para reducir el efecto negativo de la humedad sobre las propiedades de barrera de la NFC [18].

3.5. Ácido Poliláctico

El ácido poliláctico, también conocido como PLA por sus siglas en inglés, es un bio-polímero compostable perteneciente a la familia de poliésteres alifáticos [36]. Su monómero es el ácido láctico (LA), el cual puede ser obtenido mediante fermentación de fuentes vegetales renovables, como el maíz, el trigo o el arroz [37]. Por su parte el ácido láctico cuenta con un carbono quiral y presenta dos enantiómeros ácido L-láctico y ácido D-láctico. (Figura 3.11), esto en consecuencia implica que el PLA

puede presentarse en tres formas: Ácido poli-L-láctico (PLLA), ácido poli-D-láctico (PDLA) y ácido poli-D,L-láctico (PDLLA). Si bien existen diferencias entre estos enantiómeros, su mayor efecto es sobre la cristalinidad de la cadena de PLA [38].

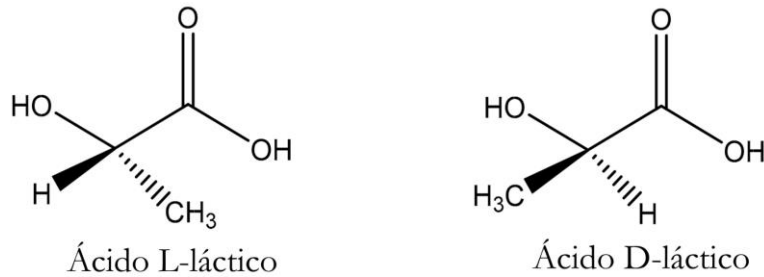


Figura 3.11: Enantiómeros del ácido láctico [38].

La fabricación de PLA a partir de LA puede ser tanto por: policondensación directa usando solventes, o sin solventes, mediante la formación de una molécula cíclica intermediaria, la cual, con ayuda de catalizadores, es abierta y polimerizada (Figura 3.12).

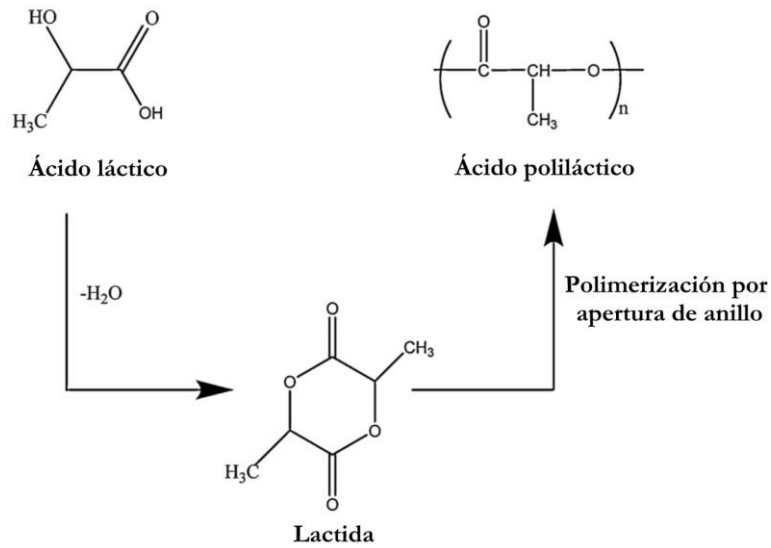


Figura 3.12: Esquema del proceso de formación de PLA [37].

El PLA posee propiedades mecánicas equiparables con otros polímeros basados en petróleo como el tereftalato de polietileno (PET) [39]. Posee alta resistencia mecánica, alto módulo de Young, es relativamente hidrofóbico y cae en la categoría de termoplástico. Su temperatura de transición vítrea es entre los 55 a 60 °C, su temperatura de fusión es de 175 °C, y comienza degradación térmica por sobre los 200 °C [40]. Comúnmente, el PLA se procesa a temperaturas de entre los 170 a 230 °C, y puede ser trabajado mediante extrusión, soplado, moldeo por inyección y otros [38][41].

Como polímero, el PLA es un material altamente versátil y de fácil procesabilidad. Puede ser usado para la fabricación de piezas rígidas, películas y fibras para vestuario, o incluso para usos médicos [38].

La fabricación y uso de PLA ha incrementado durante los últimos años, en gran medida debido a su introducción a la industria del empaquetado, donde es usado para fabricar bolsas plásticas, películas para envolver, bandejas para comida, vasos desechables, contenedores e incluso botellas [42].

Si bien el PLA cuenta con múltiples ventajas sobre otros plásticos tradicionales, como su reciclabilidad, buena barrera a luz ultravioleta, resistencia al agua, hidrofobicidad [42] y mejor barrea al oxígeno que plásticos como el poliestireno (PS) y el PET [43], esta barrera al oxígeno sigue siendo baja en comparación a otros polímeros de uso común en la industria de empaques, como se ilustra arriba en la figura 3.10. Por otro lado, su barrera al vapor de agua es regular, siendo, mayor que la de la NFC, pero menor que la de otros plásticos de uso común, como el PP [9]. A modo de comparación, se presenta en la Tabla 3.1, las permeabilidades para películas de PLA, NFC, EVOH y el PP.

Tabla 3.1: Permeabilidad al oxígeno y permeabilidad al vapor de agua reportadas para películas de PLA, NFC y EVOH.

Permeabilidad al oxígeno ($\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$)			
Material	Valor	Condiciones	Referencia
PLA	305.005	23-25 °C; N.R.	[9]
PLA	10.000	23 °C; 50% HR	[44]
NFC (Refinada + homogenizada)	35 - 43	23 °C; 50% HR	[9]
NFC	20	23 °C; 50% HR	[9]
NFC	60,8	23 °C; 65% HR	[11]
EVOH (seco)	3,93	23-25 °C; N.R.	[26]
EVOH (húmedo)	787	23-25 °C; N.R.	[26]
PP	50 – 100	23 °C; 50% HR	[44]
Permeabilidad al vapor de agua ($\text{g} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{kPa}$)			
Material	Valor	Condiciones	Referencia
PLA	898	20 °C; 50/0% HR	[26]
PLA	1.642	25 °C; 74/0% HR	[9]
PLA	11.602	38 °C; 90% HR	[26]
NFC (Pulpa fibra larga kraft)	6.826	23 °C; 50/0% HR	[9]
NFC (Refinada + homogenizada)	6.993	23 °C; 50/0% HR	[9]
NFC	27.750	23 °C; 50/100% HR	[9]
EVOH	1.468	38 °C; 90/0% HR	[9]
PP	7 – 20	38 °C; 90/0% HR	[9]

3.6. Películas compuestas de NFC y PLA

Para lograr combinar nanomateriales de celulosa con plásticos como el PLA, existen dos caminos principales. El primero consiste en ingresar la NFC, CNC o BNC directamente a la matriz polimérica formando un material compuesto, y la segunda, en fabricar un material multicapa o tipo laminado [1].

Para la formación de compuestos, es necesario mejorar la compatibilidad entre la NFC y el PLA, debido a que poseen hidrofobicidades diferentes [1]. Por ejemplo, en los trabajos realizados por Arrieta M., Fortunati E., et al [34] y por Fortunati E., Peltezz M., et al [45] se logró una buena dispersión de cargas pequeñas de CNC en la matriz de PLA con ayuda de citrato de tributilo acetilado (ATBC), y por su parte, las películas mejoraron sus propiedades mecánicas, su barrera al vapor de agua y levemente su barrera al oxígeno.

Respecto a los materiales multicapa, también se ha reportado la obtención de películas con mejores propiedades de barrera. Por ejemplo, en el estudio realizado por Fukuzumi H., Saito T. y Isogai A. [46] se llevó a cabo la deposición de dispersiones de NFC de oxidación TEMPO sobre películas de PLA, así obteniendo películas multicapa con una capacidad de barrera al oxígeno significativamente mayor que la del PLA individual, incluso en humedades relativas elevadas. Además, estas películas presentaron una capacidad de barrera al vapor de agua ligeramente superior a la del PLA. Por otro lado, en el estudio realizado por Wu B., Geng B., et al [31] donde se fabricaron películas multicapa de manera similar a Fukuzumi H., se obtuvo que estos materiales laminados poseían buena transparencia y barreras al oxígeno excepcionales, incluso tan altas como la del EVOH. Los autores mencionados no profundizan en la adhesión que existe entre la capa de PLA y la de NFC, aspecto que es relevante al considerar la integridad física del material multicapa.

Un trabajo destacable es el realizado por Koppolu R., Lahti J., et al [35], donde los autores establecieron una metodología de producción continua de material multicapa que incluía PLA y NFC. Usaron como sustrato base una capa de papel pigmentado, sobre el cual se depositaba una solución de NFC. Esta capa era luego secada al pasar el conjunto bajo distintos sets de secadores infrarrojos y de aire caliente. Luego, el conjunto era laminado con una capa delgada de PLA, esto por método de cobertura por extrusión. De esta forma, la línea de producción montada era similar a las utilizadas al trabajar con películas plásticas tradicionales. Las películas obtenidas presentaron una capacidad de barrera al oxígeno mucho más alta que la del PLA individual, mientras que la capacidad de barrera al vapor de agua mejoró levemente. Junto con lo anterior, los autores indicaron que se logró una fuerte

adhesión entre las capas. En las tablas 3.2 y 3.3 se presentan los resultados barrera al oxígeno y al vapor de agua que reportaron los autores.

Tabla 3.2: Velocidad de transmisión de oxígeno para los diferentes materiales de barrera a condiciones distintas de humedad relativa y temperatura. Los espesores son: PLA = $18,7 \pm 1,0 \mu\text{m}$, NFC_L = $4,1 \pm 0,5 \mu\text{m}$ y NFC_H = $7,8 \pm 0,3 \mu\text{m}$. Dos valores para cada caso. Extraído de [35].

Condición Material		Velocidad de transmisión de oxígeno; OTR ($\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{día}$)		
		23 °C; 50% HR	25 °C; 75% HR	38 °C; 90% HR
PLA		302 – 366	468 – 550	704 – 838
NFC_L + PLA		13 – 21	108 – 120	790 – 795
NFC_H + PLA		9 – 12	79 – 91	645 – 775

Tabla 3.3: Velocidad de transmisión de vapor de agua para los diferentes materiales de barrera a condiciones distintas de humedad relativa y temperatura. Los espesores son: PLA = $18,7 \pm 1,0 \mu\text{m}$, NFC_L = $4,1 \pm 0,5 \mu\text{m}$ y NFC_H = $7,8 \pm 0,3 \mu\text{m}$. Extraído de [35].

Condición Material		Velocidad de transmisión de vapor de agua; WVTR ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{día}$)	
		23 °C; 50% HR	38 °C; 90% HR
PLA		$57 \pm 1,0$	$231 \pm 6,0$
NFC_L + PLA		$41 \pm 0,2$	$191 \pm 5,0$
NFC_H + PLA		$43 \pm 0,4$	$188 \pm 5,0$

En vista de los antecedentes expuestos, el objetivo propuesto de este trabajo es establecer metodologías que permitan fabricar películas compuestas laminadas utilizando gránulos de PLA y NFC obtenida a partir de pulpas comerciales chilenas, y además establecer procedimientos adecuados para la caracterización de las propiedades de barrera a gases de estos materiales fabricados. Todo esto considerando el potencial que poseen los materiales mencionados para reemplazar otros polímeros no compostables.

4. Metodología

En líneas generales, y como se ilustra en la Figura 4.1, este trabajo se dividió en varias etapas. Primero, se llevó a cabo la fabricación y caracterización de nanofibras de celulosa (NFC). A continuación, se establecieron metodologías para lograr una fabricación consistente de películas de NFC, películas de ácido poliláctico (PLA) y películas multicapa que combinaran ambos materiales. Todas las películas fabricadas fueron sometidas a una caracterización visual y morfológica. Posteriormente, se llevaron a cabo pruebas de barrera al vapor de agua y al oxígeno en las películas fabricadas. Para ello, se implementaron sistemas de medición de barrera específicos, siendo el caso del oxígeno el que requirió de la confección de un sistema más complejo.

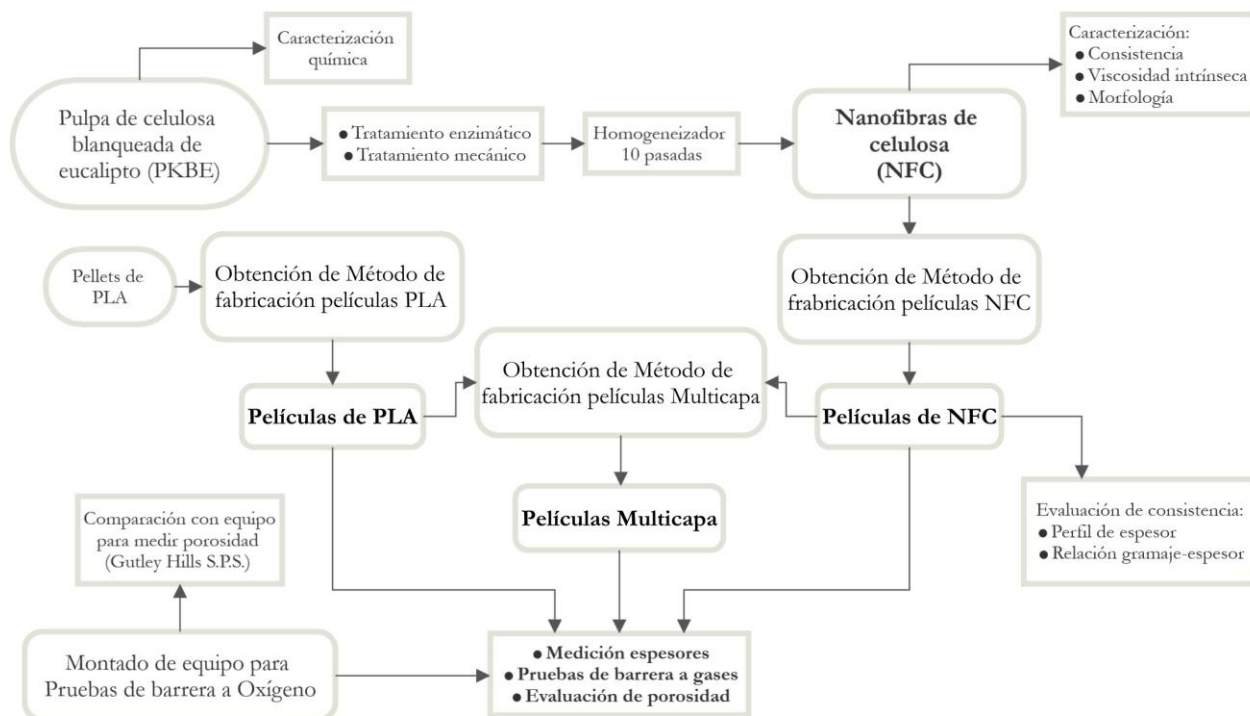


Figura 4.1: Esquema general de la metodología realizada para la fabricación, obtención y caracterización de películas a lo largo del trabajo.

4.1. Fabricación de las nanofibras de celulosa

Para elaborar la dispersión de NFC se utilizó como materia prima pellets de celulosa de pulpa Kraft blanqueada de eucalipto (PKBE), la cual fue suministrada por CMPC Planta Santa Fe. La humedad de la pulpa fue medida por medio de una termobalanza (Shimadzu, modelo MOC63u), obteniendo un valor de 54,56%.

El tratamiento realizado para obtener las nanofibras de celulosa consistió en una combinación de procesos mecánicos y un tratamiento enzimático.

Los tratamientos realizados se detallan a continuación:

1) Primera refinación mecánica:

Se masaron 35 gramos secos de pulpa, equivalente a 77,03 gramos húmedos, los cuales fueron mezclados con agua destilada formando una mezcla al 10% de consistencia (p/p). Luego, esta pasta fue ingresada al molino refinador PFI (Modelo P.F.I.-MILL N°205, Hamjern A/S) siendo esparcida de manera uniforme a lo largo del perímetro interior del equipo, donde se realizaron 4.000 revoluciones.

2) Tratamiento enzimático:

El material extraído del molino PFI fue diluido con agua destilada hasta alcanzar una consistencia del 5% (p/p). A continuación, el material se ingresó a un baño termostático (Type T50, Heidolph) y se mantuvo con agitación mecánica (Stirrer Type BS, Velp Scientifica) a aproximadamente 50°C, temperatura ideal para la correcta acción de la enzima.

Para el tratamiento enzimático se utilizó la enzima Quimizine B (CHT Brasil), de la cual se adicionó 17,5 μ L, equivalente a 0,05% con respecto a la masa de pulpa seca. La reacción se mantuvo durante una hora.

Terminada la reacción, se procedió con la desnaturalización de la enzima. Esto se logró precalentando rápidamente la pulpa con ayuda de un microondas hasta una temperatura de \sim 80 °C, acto seguido, se llevó a baño térmico por 30 minutos. Finalmente, la pulpa enzimática se filtró hasta llevarla al 10% de consistencia.

3) Segunda refinación mecánica:

El procedimiento fue idéntico al usado en la primera etapa de refinación mecánica, pero se realizaron un total de 46.000 revoluciones en el molino P.F.I.

De esta manera se obtuvo fibras de celulosa refinadas a una consistencia del 10% (p/p), la cual fue almacenada refrigerada al interior de una bolsa plástica sellada.

4) Homogeneización a alta presión:

Para poder realizar la homogeneización fue primero necesario disminuir la consistencia de la muestra, para este caso se trabajó a 1% (p/p).

Se prepararon 3L de suspensión al 1% de consistencia usando 300 gramos de la celulosa fibrilada previamente fabricada (equivalente a 30 gramos secos). Luego esta solución fue pasada 10 veces por el equipo homogeneizador (Panda Plus 2000, GEA Niro Soavi). La presión de operación del equipo se mantuvo entre los 600 a 700 bar.

4.2. Caracterización de la pulpa celulosa y de la NFC

4.2.1. Caracterización química de la pulpa de celulosa

Para determinar la cantidad de lignina y carbohidratos (glucanos y xilanos) presentes en la pulpa blanqueada, que fue usada como materia prima, se siguió el procedimiento usado en el Laboratorio de Productos Forestales (LPF) de la Universidad de Concepción.

Se inició con el secado de aproximadamente 300 cc de pellets de celulosa en estufa (Modelo OV-500C-2, Blue M) a una temperatura de 105°C durante 4 horas, obteniéndose una humedad menor al 10%. Luego se le realizó la caracterización química correspondiente.

4.2.2. Consistencia de la NFC

Para asegurarse de que la consistencia de la NFC fuese de aproximadamente 1% (p/p), se tomaron tres muestras pequeñas de no más de 5 gramos cada una. Se midió la masa húmeda de estas muestras en una balanza analítica (Modelo BBC32 Semi-Micro Analytical Balance, BOECO), luego se secaron en una estufa (Modelo OV-500C-2, Blue M) a 105°C durante 4 horas. Después de enfriar en desecador, se midió la masa seca de las muestras.

4.2.3. Viscosidad intrínseca y relación de aspecto de la NFC

Para determinar la viscosidad intrínseca, se siguió la metodología propuesta por Albornoz-Palma G, Betancourt F, et al [47]

Se prepararon cuatro muestras de NFC a diferentes concentraciones en matraces aforados de 100 mL: 0,02%, 0,04%, 0,06%, y 0,08% en peso de fibra seca/volumen de suspensión. Una hora antes de la medición, las muestras se colocaron en un baño termostático con agitación a 23°C (Modelo SW 22, Julabo). Se midió por triplicado la viscosidad de las dispersiones utilizando el viscosímetro Premium Series de Fungilab a una velocidad de 60 RPM durante 90 segundos. Con estas mediciones, se determinó la viscosidad intrínseca de la NFC.

Fue posible calcular la relación de aspecto (AR) de las nanofibras mediante la ecuación 4.1 [47].

$$\rho \cdot \eta = 0,051 \cdot AR^{1,85} \quad [4.1]$$

Donde:

ρ : Densidad de las nanofibras de celulosa, la cual es 1,6 g/mL.

η : Viscosidad intrínseca; mL/g.

4.2.4. Distribución de longitudes y largo promedio de la NFC

Para determinar distribución de longitudes y largo promedio se preparó una suspensión de NFC al 0,05% en peso de fibra seca/volumen de suspensión en un matraz aforado de 100 mL. Para su análisis se hizo uso del equipo analizador de tamaños de partículas por difracción laser Microtrac S3500. El equipo se configuró para partículas irregulares y se fijó un índice de refracción de 1,54. Para evitar la formación de aglomerados en la suspensión, esta se sonicó durante 60 segundos en el mismo equipo antes de la medición. La medición se realizó en triplicado para asegurar la precisión de los resultados.

4.2.5. Diámetro promedio de la NFC

Conocidas la relación de aspecto (AR) y el largo promedio de las nanofibras, fue posible obtener su diámetro promedio mediante la ecuación 4.2.

$$D_p = \frac{L_p}{AR} \quad [4.2]$$

Donde:

D_p : Diámetro promedio de las nanofibras; μm .

L_p : Largo promedio de las nanofibras; μm .

4.3. Obtención de metodología para la fabricación rápida de películas de NFC

Para facilitar la lectura del trabajo y mantener continuidad en la sección de metodología, en este punto se proporciona tanto el contexto que condujo a un procedimiento preliminar, y la metodología final obtenida.

4.3.1. Obtención de método preliminar para fabricación de películas de NFC

El método utilizado para la fabricación de películas en el laboratorio LPF hasta la fecha consistía en el de evaporación, proceso por el cual se deposita una cantidad determinada de dispersión acuosa de NFC sobre una placa de Petri y se deja secar a temperatura ambiente encima de una superficie nivelada. Esta metodología permite la formación de películas uniformes y consistentes, pero demuestra ser de alto consumo de tiempo, tomando varios días o hasta más de una semana en producir películas de NFC.

Con el contexto de algunas pruebas de concepto, y a lo demostrado en otras investigaciones, se optó por un procedimiento diferente, el de nebulización. Este método probó ser rápido, conveniente e incluso escalable. Además, como indican otros autores, podría permitir la formación de películas uniformes de forma consistente y reproducible [48], [49].

Para este trabajo se usó como base conceptual la investigación realizada por Shanmugam K., Varanasi S., *et al.* [50], en la cual formaron películas de NFC sobre placas de acero pulido, las cuales se mantenían en movimiento mediante una cinta transportadora, y como equipo nebulizador se contaba con un sistema comercial para pintura, el cual se mantenía adosado a una estructura fija. Similarmente, en este trabajo se usó como nebulizador un equipo tipo pistola de pintura con aire comprimido de boquilla de 1,4 mm (Modelo Tat10601 600cc, Total), mientras que la película se formó sobre tela de serigrafía malla 140 montada en un bastidor plástico de 15 cm de diámetro. Bajo esta tela de serigrafía se encontraba una esponja absorbente, la cual en teoría permitiría absorber el exceso de agua presente en la dispersión nebulizada.

En la Figura 4.2 se encuentra un diagrama simplificado de la configuración base del sistema de formación de películas de NFC por nebulización.

Para llegar a la metodología objetivo fue necesario acotar una serie de parámetros de funcionamiento del sistema montado, tales como; la presión del aire en el nebulizador, su posición, el flujo de material,

las condiciones de secado y el tiempo de nebulización. Para lograrlo, se llevaron a cabo diversas pruebas piloto que se detallan en el Anexo A.1.

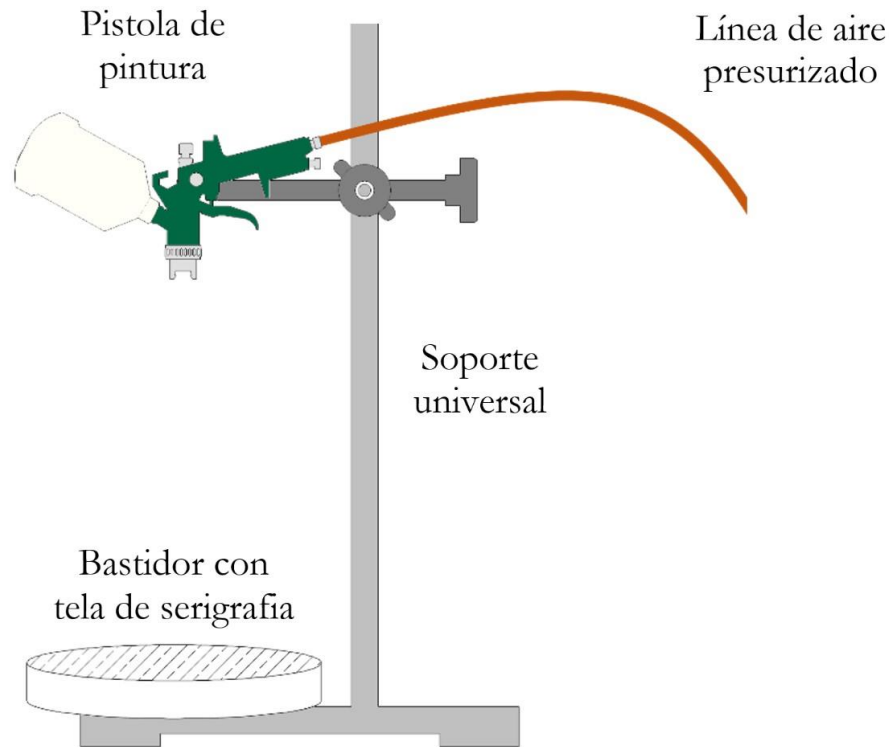


Figura 4.2: Configuración inicial del sistema de nebulización para la fabricación de películas de NFC.

4.3.2. Metodología resultante para la fabricación de películas de NFC

Luego del montaje preliminar del sistema y de acotar las variables de funcionamiento a raíz de las pruebas piloto realizadas, se logró establecer un diseño final para el sistema de nebulización, junto con una metodología a seguir para efectuar una producción exitosa de películas de NFC por nebulización.

Una visualización detallada y rotulada de la configuración final de equipo de nebulización montado, y de la pistola de nebulización utilizada, se pueden observar en la Figura 4.3. Por otro lado, los elementos específicos que componen el conjunto “bastidor con tela de serigrafía” se presentan en la Figura 4.4.

En base a la optimización y mejora del proceso se establecieron los siguientes parámetros para el sistema de nebulización: presión de aire del nebulizador a 3 kg/cm^2 ; distancia de 40 cm entre la boquilla del nebulizador y la tela de serigrafía; base rotatoria manual para mejorar la uniformidad de la película formada; desalineación de aproximadamente 5 cm entre el eje de rotación de la base y la boquilla del

nebulizador; ángulo de abanico moderado (posición marcada en la perilla de regulación de abanico) y finalmente, uso de medios absorbentes reutilizables ubicados bajo la tela de serigrafía para acelerar el secado inicial.

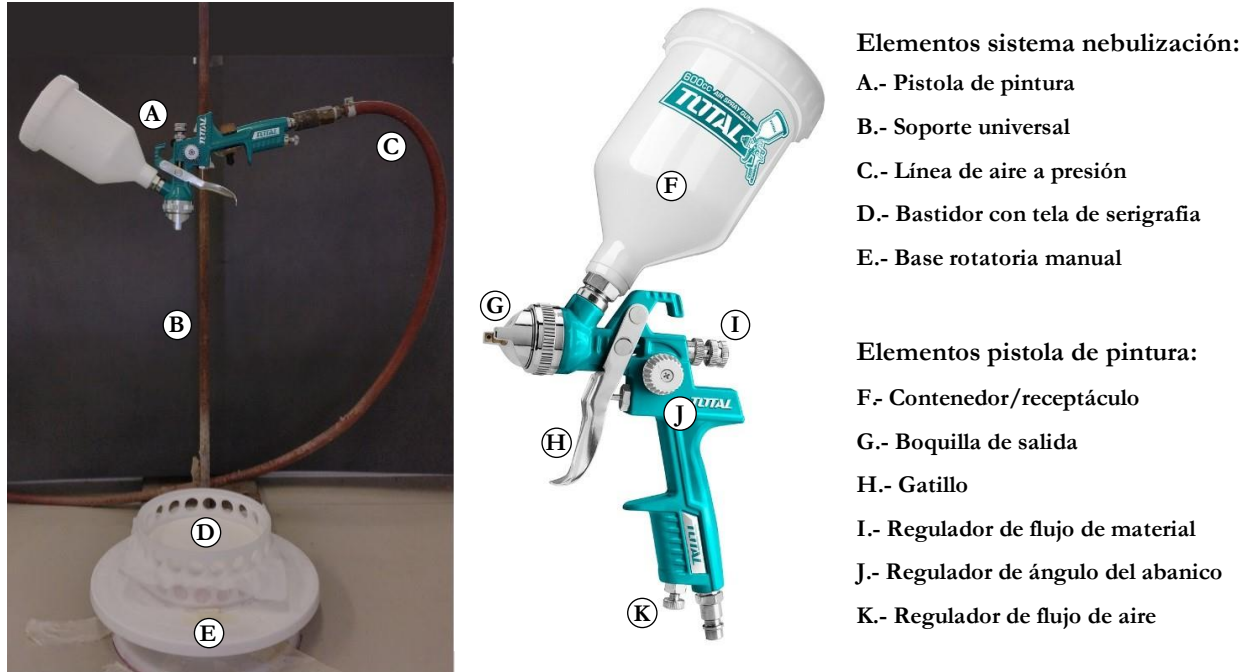


Figura 4.3: Configuración final del sistema de nebulización montado (Izquierda) y pistola de pintura utilizada (Derecha) para la fabricación de películas de NFC

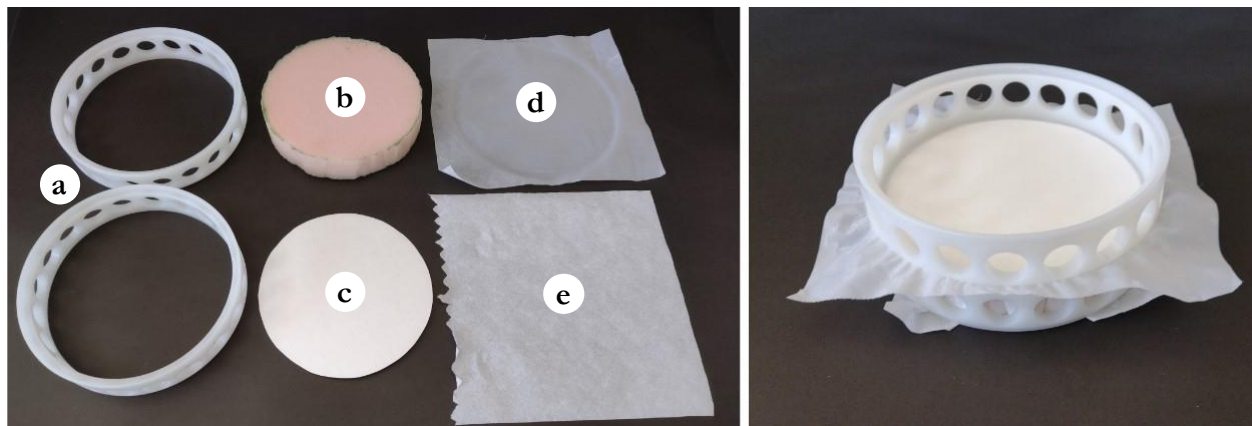


Figura 4.4: Elementos que forman el conjunto “bastidor con tela de serigrafía” (Izquierda) que recibe la NFC nebulizada y tal conjunto ensamblado (Derecha). Donde: (a) Bastidores plásticos, (b) Esponja de soporte, (c) Celulosa FLUF, (d) Tela de Serigrafía y (e) Papel Absorbente.

A continuación, se describe el procedimiento a realizar para fabricar películas de NFC por nebulización utilizando el sistema montado.

1) Montado del bastidor y preparación de la NFC

Se inicia con la aclimatación de la dispersión de NFC a utilizar. Esta se posiciona sobre una placa calefactora con agitación mecánica hasta alcanzar una temperatura de alrededor de 23 °C.

Los bastidores se ensamblan ubicando la tela de serigrafía entre cada marco plástico, es importante que el conjunto encaje con cierta resistencia y que la tela quede bien estirada. Bajo la tela, y al interior del bastidor plástico inferior, se posiciona una capa papel absorbente seguida de una capa de celulosa FLUF, las cuales se presionan contra la tela ingresando finalmente la esponja de soporte, tal como se aprecia en la parte derecha de la Figura 4.4.

2) Cebado del sistema de nebulización

Abrir la línea presurizada de aire usando la llave ubicada al costado del regulador de presión. Asegurarse que la presión de este sea de 2,5 kg/cm²

Limpiar el contenedor de material y la pistola de pintura con agua potable y luego con agua destilada. Mantener un poco de agua destilada en el contenedor, conectar la pistola a la línea presurizada, abrir la llave de paso de aire y realizar nebulización del agua destilada para limpiar completamente el interior de la pistola. Finalmente, ingresar una pequeña cantidad de NFC al contenedor y nebulizar durante unos segundos para cebar el sistema interno de la pistola.

3) Formación de película por nebulización

Cargar el contenedor de la pistola de pintura con aproximadamente 250 mL de NFC, sujetarlo firmemente en el soporte universal y abrir la línea de aire. Luego, posicionar el bastidor sobre el centro de la base rotatoria y comenzar rotación manual. Nebulizar el bastidor durante el tiempo requerido manteniendo una rotación constante de media revolución por segundo.

Finalizada la nebulización, se retira, sin desarmar, el bastidor húmedo de la base giratoria, se recarga el contenedor hasta equiparar el nivel original y se posiciona el siguiente bastidor para continuar la producción. En caso contrario, se termina el proceso y se cierra la línea de aire.

4) Secado de la película

Una vez finalizada la producción, se deja reposar el (o los) bastidor(es) húmedos durante unos 15 minutos. Pasado este tiempo, se retiran los elementos absorbentes (esponja, papel y celulosa FLUF), se tapa la parte superior del bastidor con una placa circular de acero con la finalidad de proteger la película en formación y se deja secar la película en un lugar fijo (donde no sea perturbada) a condiciones ambiente por unos días.

5) Limpieza del sistema

Después de cada tanda de nebulización es importante limpiar el equipo para evitar obstrucciones. Esto se realiza mediante un lavado del contenedor y partes internas de la pistola de pintura usando primero agua potable tibia (~50 °C) y luego agua destilada. Es recomendable conectar nuevamente la pistola a la línea de aire y nebulizar el agua para forzar la limpieza.

La nomenclatura utilizada para referirse a las películas de NFC preparados mediante la metodología obtenida fue en referencia al tiempo de nebulización, con un formato similar al siguiente:

NFC-“Tiempo de nebulización”

A modo de ejemplo, si se dispone de una película fabricada con 20 segundo de nebulización, a esta se le refiere como; **NFC-20seg**.

Finalmente, en el Anexo A.2 se encuentran algunos comentarios y recomendaciones que pueden resultar útiles al momento de fabricar películas de NFC por nebulización utilizando el procedimiento y sistema montado.

4.4. Obtención de metodología para fabricación de películas de PLA y películas multicapa

De manera idéntica que la sección anterior, para facilitar la lectura, en este punto se indican tanto el contexto condujo a un procedimiento preliminar de fabricación, y la metodología final obtenida.

4.4.1. Obtención de método preliminar para fabricación de películas de PLA y multicapa

Para la fabricación de películas de PLA se optó por el método de formación por compresión caliente.

De manera inicial se disponía de piezas rectangulares de PLA de aproximadamente 1 mm de espesor. Estas fueron fabricadas a partir de gránulos (ver Figura 4.5), los cuales fueron calentados hasta 190 °C y comprimidos entre dos placas de aluminio recubiertas con teflón al interior de una prensa de tornillo manual.

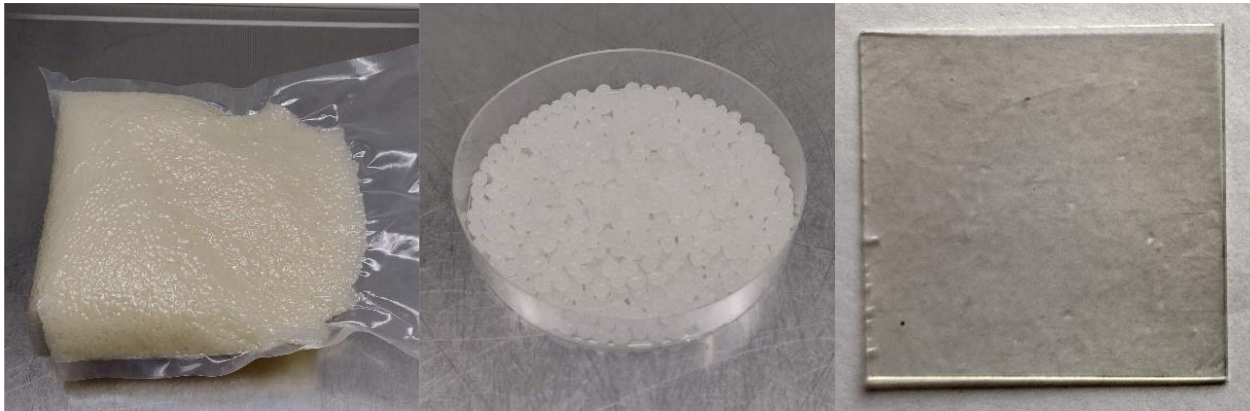


Figura 4.5: Gránulos de PLA usados como materia prima y piezas rectangulares de PLA de 1 mm de espesor usadas como precursoras para la fabricación de películas.

Para continuar con el adelgazamiento de las piezas rectangulares, y lograr películas de espesores cercanos a lo usado en empaques y en otros estudios (alrededor de 25 a 100 μm) [32][51], se usó como base los trabajos realizados por Kiran G., Suman K., et al [52] y por Tharazi I., Sulong A., et al [53].

Se dispuso de una prensa hidráulica calefaccionada facilitada por el Laboratorio de Silvicultura de la Facultad de Ciencias Forestales de la Universidad de Concepción. Con esta prensa se llevó a cabo una serie de ensayos piloto, detallados en el Anexo B. Durante estos ensayos se fijó la temperatura de la prensa a 190 °C y se varió la presión de compresión desde los 5 hasta los 8 MPa.

Por su parte, la metodología de fabricación de películas multicapa se estructuró siguiendo el principio de laminación por compresión en caliente implementado por Koppolu R., Lahti J., et al [35], los cuales lograron establecer un proceso continuo para la fabricación de películas multicapa de PLA y NFC.

4.4.2. Metodología resultante para la fabricación de películas de PLA

Para la fabricación de películas de PLA se dispuso de un procedimiento conformado por dos ciclos de compresión, cada uno incluyendo una respectiva precompresión. Como principal equipo utilizado se dispuso de una prensa hidráulica calefaccionada facilitada por el Laboratorio de Silvicultura de la Facultad de Ciencias Forestales de la Universidad de Concepción. Junto con la prensa fueron utilizadas dos planchas de acero tipo espejo de 60x60 cm entre las cuales se formó la película de PLA.

En los puntos siguientes se describe la metodología establecida para la formación de películas de PLA.

1) Preparaciones previas

Es de suma importancia secar exhaustivamente el material previo a su utilización. En este caso las piezas rectangulares de PLA fueron secadas durante un mínimo de 12 horas en horno (Modelo JSVO-60T, JSR) a una temperatura de 80 °C.

Se configura la prensa a una temperatura de operación de 190 °C y se precalienta unas horas antes. Cinco minutos antes de realizar cualquier operación de compresión, se enciende el compresor del sistema hidráulico.

2) Primer ciclo de compresión

Ajustar la presión mínima y máxima de la prensa a 1 y 5 MPa respectivamente. Luego, ingresar a la prensa una de las planchas de acero espejo. Una vez caliente, extraerla del interior de la prensa, para poder ubicar de forma segura el PLA. Sobre este conjunto colocar la segunda plancha de acero espejo y reingresar todo a la prensa.

Realizar precompresión a 1 MPa durante 40 segundos, acto seguido, abrir la prensa por 15 segundos para permitir el escape de humedad residual. Proceder con la compresión completa a 5 MPa por 45 segundos y finalizar con la apertura de la prensa por 15 segundos antes de dar inicio al segundo ciclo de compresión.

3) Segundo ciclo de compresión

Aumentar la presión máxima hasta los 8 MPa y mantener la mínima. De manera análoga al primer ciclo, realizar precompresión a 1 MPa durante 40 segundos, seguido de la apertura de la prensa por 15 segundos, para concluir con compresión completa a 8 MPa durante 45 segundos.

4) Enfriamiento y extracción de PLA

Retirar las planchas de acero espejo de la prensa y enfriar rápidamente usando paños mojados. Una vez frío, separar las planchas de acero y usando una espátula, despegar la película formada.

Dado que las películas de PLA fabricadas mediante la metodología obtenida presentan composición heterogénea y no hay diferencias en su proceso de fabricación, se utiliza una simple enumeración para referirse a ellas. Por lo tanto, se les asigna una nomenclatura del tipo PLA (a), PLA (b), PLA (c), y así sucesivamente.

4.4.3. Metodología resultante para la fabricación de películas multicapa

Este procedimiento se estableció como un símil al principio de laminación en caliente, utilizado para la fabricación de materiales multicapas de forma continua [35]. Debido a las limitaciones técnicas y de equipos, la metodología establecida es de tipo “batch” o por lotes. En cuanto a equipos e implementos, se hace uso de los mismos indicados en la sección anterior.

A grandes rasgos, la metodología para la fabricación de películas multicapa es como sigue.

1) Preparaciones previas

Realizar un secado completo de los materiales a utilizar. En este caso las películas de NFC y de PLA fueron secadas en horno (Modelo JSVO-60T, JSR) a una temperatura de 80 °C durante un mínimo de 12 horas.

Configurar y precalentar la prensa hasta los 190 °C con un par horas de anterioridad. Unos minutos antes de realizar cualquier operación de compresión, encender el compresor del sistema hidráulico.

2) Laminación por compresión

Ajustar a 1 MPa tanto la presión mínima y máxima de compresión, ingresar a la prensa caliente una de las planchas de acero espejo. Extraer la plancha de la prensa una vez esta se encuentre caliente, ubicar la película de NFC y sobre este un trozo de película de PLA de por lo menos 5 cm de diámetro. Finalmente, ubicar sobre el conjunto la segunda plancha de acero espejo y reingresar a la prensa.

Realizar un único ciclo de compresión a 1 MPa durante 20 a 25 segundos y luego abrir la prensa.

3) Enfriamiento y extracción de la película

Retirar las planchas de acero espejo de la prensa y enfriarlas rápidamente usando paños mojados. Una vez frío, separar las planchas de acero y desprender la película multicapa formada usando una espátula plástica.

Finalmente, dada la naturaleza del material multicapa, la nomenclatura para referirse a este tipo de películas es como sigue:

MC-“Tiempo de nebulización de la película de NFC usada”

Por tanto, a una película multicapa (MC) fabricada en parte por una película de NFC-15seg, se le refiere como **MC-15seg**.

4.5. Prueba de reproducibilidad de películas de NFC por nebulización

Se evaluó la uniformidad visual, perfil de espesores y relación gramaje-espesor, para determinar si las películas de NFC producidas mediante nebulización eran consistentes y uniformes entre sí al ser fabricadas en condiciones similares.

Se fabricaron un total de 27 películas de diferentes tiempos de nebulización, específicamente de 15, 20 y 25 segundos. Estas se hicieron en 9 lotes de 3 películas cada uno distribuidos a lo largo de 5 semanas diferentes. La distribución de fabricación se presenta en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Cantidad y tipo de película de NFC fabricadas a lo largo de las 5 semanas.

Tipo de película	Semana 1 (27/09/22- 02/10/22)	Semana 2 (03/10/22- 09/10/22)	Semana 3 (10/10/22- 16/10/22)	Semana 4 (17/10/22- 23/10/22)	Semana 5 (24/10/22- 30/10/22)
NFC-15seg	0	3	0	3	3
NFC-20seg	3	3	3	0	0
NFC-25seg	3	3	3	0	0

Luego de fabricados las películas, fueron ingresadas a sala climatizada, la cual se mantiene a 25 °C y 50% de humedad relativa (HR)

De cada película se extrajo un total de cinco muestras de 15 mm de ancho y longitudes distintas como se indica en la Figura 4.6 a). A estas se les realizaron mediciones de espesor en 3 puntos equidistantes como se indica en la Figura 4.6 b). La medición de espesores fue realizada utilizando un micrómetro

electrónico marca Schut, con resolución de 0,001 mm. Luego, se determinó el gramaje de las muestras siguiendo la metodología indicada más adelante en la sección 4.7.2.

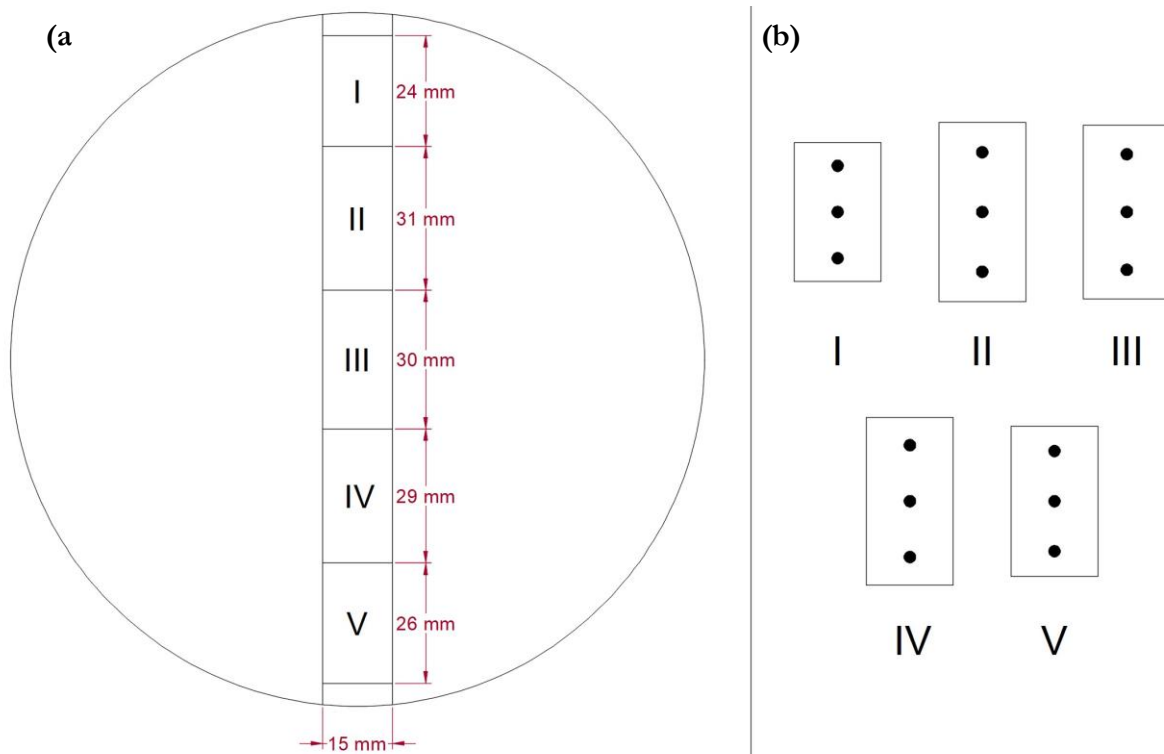


Figura 4.6: (a) Esquema de muestras extraídas de las películas de NFC. (b) Puntos de medición de espesor en las muestras extraídas.

Es de importancia destacar que las diferentes longitudes en las muestras fueron para poder diferenciarlas visualmente sin la necesidad de contaminarlas con alguna marca.

4.6. Extracción de muestras para pruebas de barrera.

Se recortaron muestras circulares de los diferentes materiales utilizados, de aproximadamente 49 mm de diámetro. Para las películas de NFC y las de tipo multicapa, se extrajo solo una muestra central por cada película, mientras que para el PLA se extrajeron múltiples muestras de cada película fabricada. Antes de cualquier prueba, las muestras fueron ingresadas a sala climatizada; a 25 °C y 50% de HR, durante un mínimo de tres días. Esto se hizo con el fin de estandarizar las condiciones de las muestras y garantizar que la temperatura y, especialmente, la humedad no fueran variables que pudieran afectar la consistencia de los resultados de las pruebas. La cantidad de muestras utilizadas para cada prueba se detalla en la metodología correspondiente.

4.7. Caracterización de películas producidas

4.7.1. Espesores de muestras usadas en pruebas de barrera.

El espesor promedio de las muestras circulares se determinó de manera distinta según si eran monocapa o multicapa. En el caso de los materiales monocapa, se midieron los espesores en los puntos indicados en la Figura 4.7 utilizando un micrómetro electrónico de la marca Schut. Estas mediciones se ponderaron proporcionalmente al área de la sección de circunferencia correspondiente.

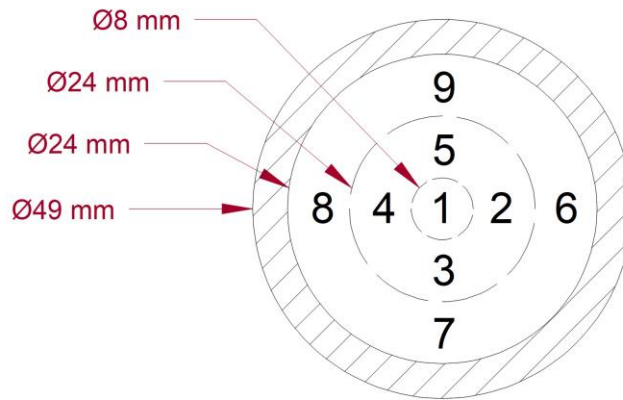


Figura 4.7: Representación gráfica de los puntos de medición de espesor en las muestras circulares monocapa.

El espesor de las películas multicapa presentó un desafío diferente. Fue necesario encontrar una forma de medir el espesor de cada capa independiente. Finalmente, se optó por cortar las películas MC de forma transversal y, utilizando un microscopio óptico (Primo Star, ZEISS) con sistema de cámara digital (AxionCam ERc5s, ZEISS) y su correspondiente programa computacional AxioVision 4.8, se identificó visualmente el espesor de cada capa. Estas mediciones se llevaron a cabo en cinco puntos a lo largo del perfil central de la muestra de película multicapa, tal como se representa en la Figura 4.8.

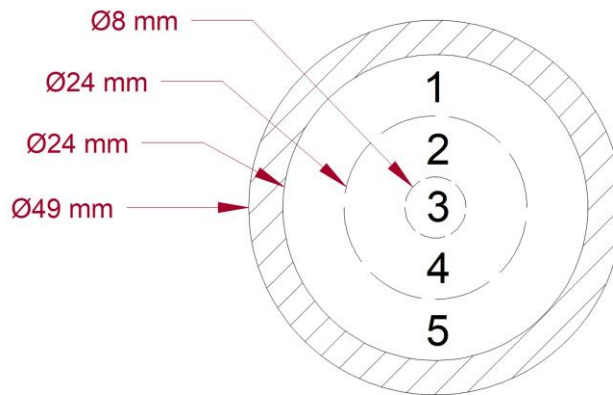


Figura 4.8: Representación de los puntos seleccionados para la medición de espesores en corte transversal de película multicapa.

4.7.2. Gramaje de las películas de NFC y otros papeles

Después de haber utilizado las muestras en las pruebas correspondientes, se determinó su gramaje. En primer lugar, se midieron sus dimensiones de largo y ancho, para luego ser secadas en una estufa (Modelo OV-500C-2, Blue M) a una temperatura de 105 °C durante un mínimo de 2 horas. Una vez que estuvieron completamente secas, se midió su masa utilizando una balanza analítica (Modelo BBC32 Semi-Micro Analytical Balance, BOECO).

El gramaje se calculó como indica la ecuación 4.3.

$$\text{Gramaje} \left[\frac{g}{m^2} \right] = \frac{\text{Masa de muestra seca} [g]}{\text{Área} [m^2]} \quad [4.3]$$

4.8. Equipo para pruebas de barrera al oxígeno

4.8.1. Montado del equipo

El laboratorio no contaba con un equipo adecuado para realizar pruebas de permeabilidad al oxígeno en películas. En consecuencia, fue necesario montar un equipo que en teoría permitiría medir el paso de oxígeno a través de distintos materiales.

Se realizó una búsqueda bibliográfica de la cual se rescató el diseño montado por Shorey R. y Mekonnen T. [54]. Este consistía en un cartucho de dos recámaras en el cual era posible asegurar las muestras a medir. Un lado de esta recámara estaba conectada directamente a un cilindro de oxígeno, mientras que el otro extremo estaba conectado a un flujómetro de burbuja. Para realizar las mediciones, se sometía la muestra a una presión determinada de oxígeno y se medía el tiempo necesario para que una burbuja se desplazara 100 mL.

De esta forma, el equipo a montar debía tener una estructura como la que se ilustra en la Figura 4.9.

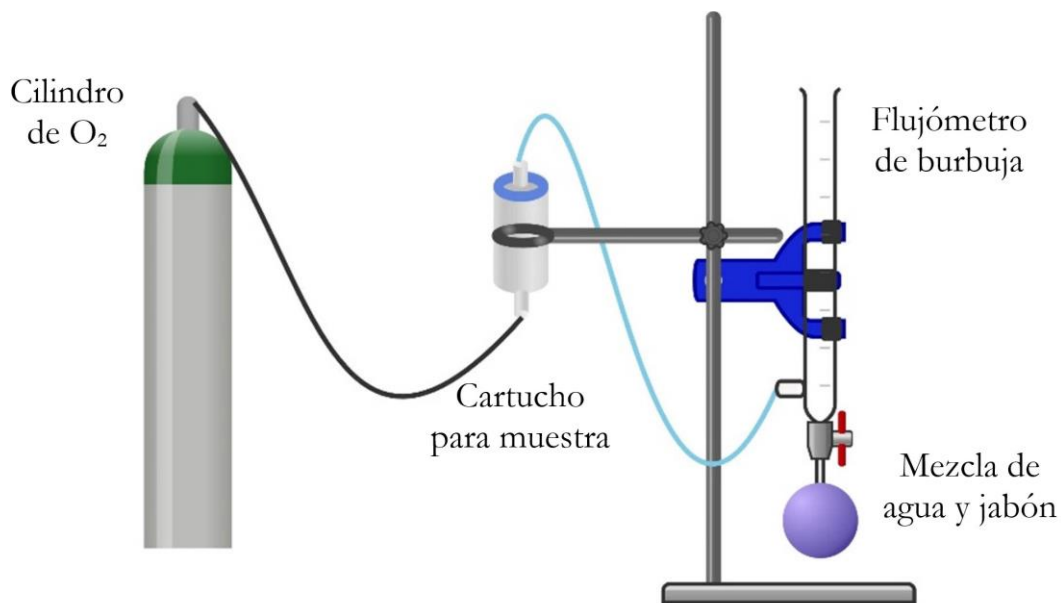


Figura 4.9: Diseño preliminar del equipo montado para pruebas de barrera al oxígeno [54].

Los elementos para el montaje del equipo se obtuvieron de distintas fuentes. El flujómetro de burbuja fue adquirido en el laboratorio LPF, pero carecía de graduación volumétrica, así que esta tuvo que realizarse antes del montaje. Por otra parte, se adquirió un cilindro de 9 m³ de oxígeno a Air Liquide Chile S.A. como fuente de este gas. A este cilindro se le adosó una válvula manual de paso y manómetros correspondientes, con los cuales se podía regular el flujo y presión de O₂. Como cartucho contenedor de muestra, se usó una unión americana de PVC de 40 mm de diámetro. Finalmente, todas las partes fueron unidas usando mangueras de goma y accesorios adecuados.

Se tomó la decisión de montar el equipo en sala climatizada, con tal de mantener estables las condiciones de 25 °C y 50% de HR durante las pruebas. Luego del montaje, se realizaron inspecciones generales, búsqueda de fugas, evaluaciones de sellos y algunas pruebas piloto de presión. Finalmente, el procedimiento de operación para la versión final del equipo se indica en el Anexo C.

4.8.2. Pruebas preliminares de permeabilidad de O₂

Se prepararon especímenes circulares de los diferentes tipos de películas producidas, específicamente tres muestras de NFC, tres de PLA y dos de multicapa. Estas muestras fueron sometidas a distintas presiones de oxígeno durante un intervalo máximo de 24 horas. El tipo de muestras, cantidades y presiones de O₂ usadas en las pruebas se encuentran en la Tabla 4.2. Por otro lado, en las pruebas

preliminares realizadas en películas de NFC, se determinó que la presión máxima a la que es posible someter las películas durante las mediciones sin romperlas es de aproximadamente 85-90 kPa.

Tabla 4.2: Nomenclatura y cantidad de películas dispuestas para pruebas preliminares de permeabilidad, junto con las presiones de oxígeno aplicadas durante estas pruebas.

Nomenclatura	Cantidad	Presión de O ₂ aplicada (kPa)
NFC-15seg	1	10 – 25 – 50
NFC-20seg	1	25 – 50– 80
NFC-25seg	1	25 – 50– 80
PLA	3	25 – 50 – 80
MC-20seg	1	25 – 50 – 80
MC-25seg	1	25 – 50 – 80

4.8.3. Comparación con equipo para medición de porosidad en papeles

Se llevó a cabo una comparación entre el equipo montado y el porosímetro Gurley-Hills S.P.S. (W. & L. E. GURLEY), equipo que permite medir porosidad, dureza y tersura en papeles.

Se evaluó usando ambos equipos la porosidad de 4 tipos de papeles comerciales, específicamente de papel de impresión común y tres papeles cafés tipo Kraft de diferentes gramajes. Para el porosímetro Gurley-Hills S.P.S. se siguió el procedimiento indicado por el método de Gurley, el cual se rige por la norma TAPPI 460 om-02 [55]. En esta se mide la resistencia al paso de aire, expresado como el tiempo que tarda en pasar 100 mL de aire a través de una sección circular de papel de 6,45 cm² (1 inch²) usando una diferencia de presión de 1,22 kPa. Por otro lado, para el equipo montado, se midió el tiempo necesario para el paso de 100 mL de O₂ utilizando también una diferencia de presión de 1,22 kPa, pero a través de una sección circular de papel de 14,52 cm².

Se evaluaron 3 muestras de cada tipo de papel y se realizaron mediciones por triplicado. Con estos resultados, se calcularon las permeancias respectivas para cada tipo de muestra. En la Tabla 4.3 se encuentra las características de las muestras utilizadas.

Tabla 4.3: Tipos de papeles evaluados y gramaje de estos.

Nomenclatura	Tipo de papel	Gramaje (g/m ²)
P. Impresión	Blanco/Impresión	75
P. Kraft (a)	Kraft	60
P. Kraft (b)	Kraft	175
P. Kraft (c)	Kraft	230

4.9. Pruebas de porosidad en películas

Se evaluó la porosidad en los tres tipos de películas fabricadas. Para ello se utilizó el porosímetro Gurley-Hills S.P.S. (W. & L. E. GURLEY). Se prepararon tres muestras de películas NFC de diferentes tiempos de nebulización (NFC-15seg, NFC-20seg y NFC-25seg), una muestra de película PLA y una de película MC (MC-25seg). Es de importancia recordar que las películas MC cuentan con dos fases, o caras, diferentes, una de NFC y la otra de PLA, por tanto, se le realizaron mediciones a cada una.

Para las películas de NFC y la cara de NFC de la película MC, se llevaron a cabo mediciones por triplicado. En cambio, para el PLA y la cara de PLA de la película MC, se realizó una sola medición, debido al alto tiempo necesario en cada una de estas.

4.10. Pruebas de barrera al vapor de agua

La permeancia al vapor de agua de las películas fabricadas se determinó siguiendo la metodología indicada por la norma ASTM E96M-22 de [13], la cual consiste en métodos de prueba estándar para la determinación gravimétrica de la velocidad de transmisión de vapor de agua en variados materiales barrera, o WVTR por sus siglas en inglés.

En la norma existen dos métodos diferentes, el método húmedo o de agua y el método del desecante. El primero consiste en una copa llena de agua sellada por el material barrera, este permite medir el escape de vapor de agua a través de la barrera. El segundo método consiste en una copa llena de desecante sellada por el material barrera, permitiendo medir la velocidad de ingreso de vapor de agua a través de la barrera.

Se trabajó siguiendo el método de desecante, el cual se modificó levemente debido a las limitaciones presentes en el laboratorio. Se fabricaron copas adecuadas para las pruebas utilizando frascos de conserva de vidrio de 150 mL. A sus tapas se les realizó un agujero concéntrico de 40 mm de diámetro y se fabricaron o-rings de silicona adecuados para proveer un sello positivo entre la película y el borde del frasco. Estos materiales se presentan en la Figura 4.10.



Figura 4.10: Frasco de vidrio modificado y sellos de silicona usados para la prueba de WVTR.

Se dispuso de 12 frascos modificados y se prepararon 4 muestras de cada material, tres a evaluar y una de control. A cada frasco, excepto los de control, se les ingresó 32 gramos de desecante tipo silica gel, el cual fue previamente secado en estufa (Modelo OV-500C-2, Blue M) durante 24 horas a 110 °C. Se posicionó el sello de silicona sobre la boca del frasco y sobre este se ubicó la muestra de película de 49 mm de diámetro, se montó la tapa con agujero y se cerró firmemente el conjunto. En la Figura 4.11 se entrega una representación gráfica del conjunto frasco-muestra.

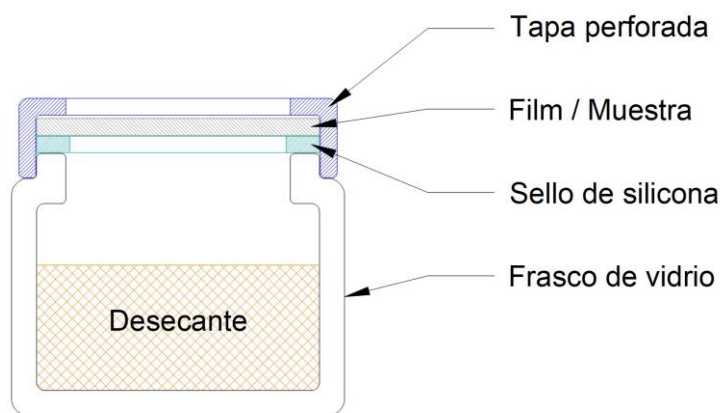


Figura 4.11: Vista de corte transversal del frasco con sello, muestra y el desecante.

Se registró la masa de frascos preparados a lo largo de dos semanas en intervalos de 24 horas \pm 15 minutos (diferencia de tiempo de medición menor al 1%). Además de la masa, también se registraron las condiciones de temperatura y humedad de la sala climatizada donde se realizó la prueba.

Luego de recopilada las mediciones se procedió con graficar la información de tiempo transcurrido (en horas), versus el aumento de masa (en gramos) de los frascos. Para los cálculos correspondientes se seleccionó un total de 8 puntos en estado estacionario (puntos donde el cambio de masa era constante en el tiempo), y mediante una regresión lineal, se obtuvo la pendiente de la recta formada.

La velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR) de las diferentes muestras se obtuvo mediante la ecuación 4.4.

$$WVTR = \frac{(G/t)}{A} \quad [4.4]$$

Donde:

G: Cambio de masa en estado estacionario (de la línea recta); g.

t: Tiempo en donde ocurre *G*; h.

G/t: Pendiente de la línea recta obtenida con los puntos en estado estacionario; g/h.

A: Área de prueba, en este caso, área de la boca del frasco; m².

WVTR: Velocidad de transmisión de vapor de agua; g/h·m².

Conocida la WVTR, es posible calcular la permeancia al vapor de agua del material mediante la ecuación 4.5.

$$WVP = \frac{WVTR}{\Delta p} = \frac{WVTR}{S \cdot (R_1 - R_2)} \quad [4.5]$$

Donde:

Δp : Diferencia en la presión de vapor; Pa.

S: Presión de saturación del vapor a la temperatura que se realizó la prueba; Pa.

*R*₁: Humedad relativa de la fuente, para el método del desecante, es la de la cámara en que se realizó la prueba; Expresada como fracción.

*R*₂: Humedad relativa al interior de la copa/frasco que sostiene la muestra; valor de 0% en método del desecante.

WVP: Permeancia al vapor de agua; g/(h·m²·Pa).

En total se evaluaron nueve muestras, estas fueron tres de PLA, tres de NFC-20seg y tres de multicapa, específicamente dos MC-20seg y un MC-25seg.

5. Resultados y discusión

5.1. Caracterización de la pulpa de celulosa y la NFC

5.1.1. Caracterización química de la pulpa de celulosa

De la caracterización química realizada la materia prima (pulpa tipo PKBE) se obtuvo la cantidad de glucanos (celulosa), xilanos (hemicelulosa) y ligninas presentes. La composición obtenida se presenta en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1: Contenido porcentual de celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en la pulpa usada como materia prima

Tipo de pulpa	Glucanos %	Xilanos %	Lignina %
Pulpa de celulosa blanqueada de eucalipto (PKBE)	75,1	19,0	1,50

Los resultados de composición química obtenidos para la materia prima utilizada son cercanos a lo reportado en literatura para este tipo de pulpa, donde se indica que para una pulpa de tipo PKBE la distribución porcentual es: glucanos 73,7%, xilanos 19,4% y lignina 1,00% [56].

5.1.2. Consistencia de la NFC

La consistencia de la dispersión de NFC producida fue del 1,04% (p/p). Este resultado se consideró suficientemente cercano al 1,0% (p/p) como para continuar con el desarrollo de este trabajo sin realizar modificaciones/ajustes a la dispersión.

5.1.3. Caracterización morfológica de la NFC

Las características morfológicas de las nanopartículas de celulosa constituyen un conjunto útil de parámetros dimensionales. Si bien estas métricas corresponden a medidas promedios de las diferentes dimensiones de la distribución heterogénea de nanopartículas, aun así, estas permiten evaluar la condición del material nanométrico, y resultan útiles al momento de comparar distintas dispersiones acuosas de NFC, junto con facilitar la reproducibilidad general de pruebas y propiedades.

Para la dispersión NFC fabricada se obtuvo una viscosidad intrínseca (η) de 1439,6 ml/g y una relación de aspecto (AR) de 328. En cuanto a los resultados entregados por el equipo Microtrac S3500 se

obtuvo que la longitud promedio (L_p) de las nanofibras era de 7,66 μm . Con los resultados anteriores se determinó el diámetro promedio de las partículas (D_p), el cual resultó ser de 23,3 nm.

A modo de comparación, en la Tabla 5.2 se contrastan los resultados obtenidos en este trabajo con los reportados en otros estudios que utilizaron metodologías y equipos similares en la producción de NFC, como los realizados por Andrade A., Henríquez-Gallegos S., et al. [57] y Albornoz-Palma G., Betancourt F., et al. [47].

Tabla 5.2: Caracterización morfológica para la NFC fabricada junto con resultados presentes en bibliografía.

Nº pasadas por homogeneizador	Viscosidad intrínseca (ml/g)	Relación de aspecto	L_p (μm)	D_p (nm)	Fuente/Referencia
10	1439,6	328,2	7,66	23,3	NFC fabricada
10	1554,6	342,2	6,4	18,7	[57]
5	1256,1	302,9	8,3	27,4	
7	1481,6	325,4	$5,9 \pm 0,3$	$18,2 \pm 0,2$	[47]

Para comenzar, la NFC de 10 pasadas fabricada presenta una viscosidad intrínseca menor y dimensiones mayores a una de cantidad similar de pasadas reportada en el primer trabajo referenciado [57]. Por otro lado, si se compara la NFC fabricada con una de 5 pasadas, es posible ver que la situación es inversa, la viscosidad intrínseca es mayor y las dimensiones menores. Si bien, las dispersiones preparadas en el trabajo [57] presentan un doble tratamiento enzimático, y esto puede ser la causa de algunas discrepancias en la comparación, sigue siendo posible confirmar que la NFC fabricada corresponde a una dispersión de celulosa nanofibrilada, y que presenta características morfológicas esperadas para una NFC de un poco menos de 10 pasadas por el homogeneizador.

Por su parte, en el trabajo de Albornoz-Palma G. [47] se trabaja dispersiones de NFC de 7 pasadas por homogeneizador y de solo un tratamiento enzimático, similar a lo realizado en el trabajo actual. Si se contrastan las características de la NFC de 7 pasadas referenciada con la NFC fabricada, es posible identificar una similitud en viscosidad intrínseca y AR, y solo una leve diferencia en sus dimensiones. A pesar de esta pequeña diferencia, sigue siendo posible confirmar que las características morfológicas de la NFC fabricada corresponden a lo esperado para una dispersión de celulosa nanofibrilada.

5.2. Películas de NFC producidas

5.2.1. Secado y apariencia de las películas

Llegar a un conjunto de condiciones adecuadas para el correcto secado de las películas de NFC por nebulización tomo algunos intentos, situación que se indica en el anexo A.1. Finalmente se optó por el uso de elementos absorbentes durante la nebulización, seguido de secado a condiciones ambiente, las cuales variaron entre 13 – 28 °C y 55 – 65% de HR a lo largo de los meses de trabajo. De esta manera se logró tiempos de secado que rondaban las 24 a 48 horas, dependiendo del grosor de la película formada. Estos tiempos de secado son considerablemente más cortos que lo obtenido mediante la metodología de evaporación, lo que facilita a una mayor escala de producción. Estos resultados concuerdan con lo indicado por Shanmugam K. [50].

Por su parte, la apariencia visual general de las películas obtenidas se presenta en la Figura 5.1, con un ejemplo de cada tipo película de NFC fabricada.

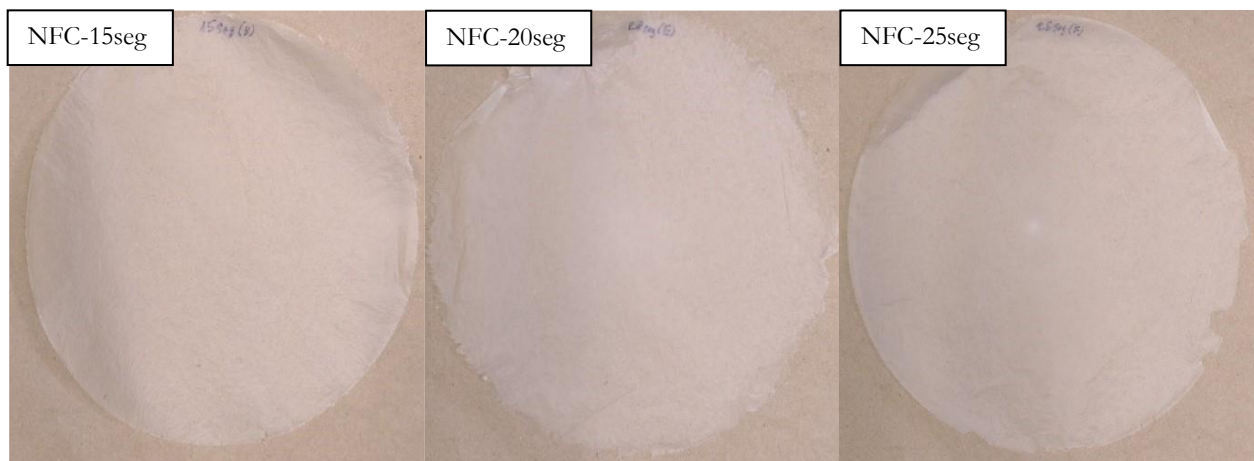


Figura 5.1: Ejemplos de películas de NFC fabricadas con tiempos de 15, 20 y 25 segundos de nebulización.

Directamente fue posible observar que las películas de 15 segundos de nebulización eran más delgadas, frágiles y translúcidas en comparación al resto. También, se identificaron cúmulos en las zonas centrales de algunas de las películas, los cuales se manifestaron como círculos blancos opacos, y eran causadas por una mala distribución de material sobre la tela de serigrafía.

El aumento en el grosor de la película facilitaba su extracción del bastidor, pero en algunos casos, este aumento de grosor traía como consecuencia un secado irregular, lo que promovía la aparición de arrugas en la superficie de la película. Por esta razón, fue de suma importancia mantener una buena

tensión en la tela de serigrafía mediante un ajuste firme del bastidor, lo cual evitaba o reducía el desplazamiento y acumulación de material por gravedad.

Además, fue crucial trabajar con condiciones de secado estables, sin corrientes de aire y a temperaturas de alrededor de los 18 a 23 °C. Durante los días de mayores temperaturas, entre los 25-30 °C, se obtuvo una mayor frecuencia de películas con contracciones y arrugas.

En el Anexo A.2 se entregan algunos ejemplos de películas fallidas y sus posibles causas.

5.2.2. Perfil de espesores

El perfil de espesores de las películas fabricadas con respecto a sus diferentes tiempos de nebulización se presenta en la Figura 5.2, donde cada curva representa el espesor promedio de cada lote de películas.

Dentro de la totalidad de películas evaluadas se logró obtener espesores en el rango de 9 a 33 μm . Las películas fabricadas contaban con un perfil similar a una “meseta”, donde el centro era más grueso y los bordes delgados, estos resultados eran esperables debido a que el extremo del abanico de material se sobreponía levemente al centro de rotación del bastidor (situación que se detalla en el Anexo A.1 d)). Por otro lado, la sección central de cada película (5 cm de diámetro) se mantuvo en un rango relativamente uniforme, presentando diferencias de espesor de no más de 4 μm entre sus puntos más altos y bajos.

Con respecto a los tiempos de nebulización, las películas más delgadas fueron las de 15 segundos de nebulización, denominadas NFC-15seg, mientras que las fabricadas con tiempos de 20 a 25 segundos contaban con espesores superiores, estas últimas, NFC-20seg y NFC-25seg, resultaron similares en espesores a pesar de la diferencia en tiempo de nebulización.

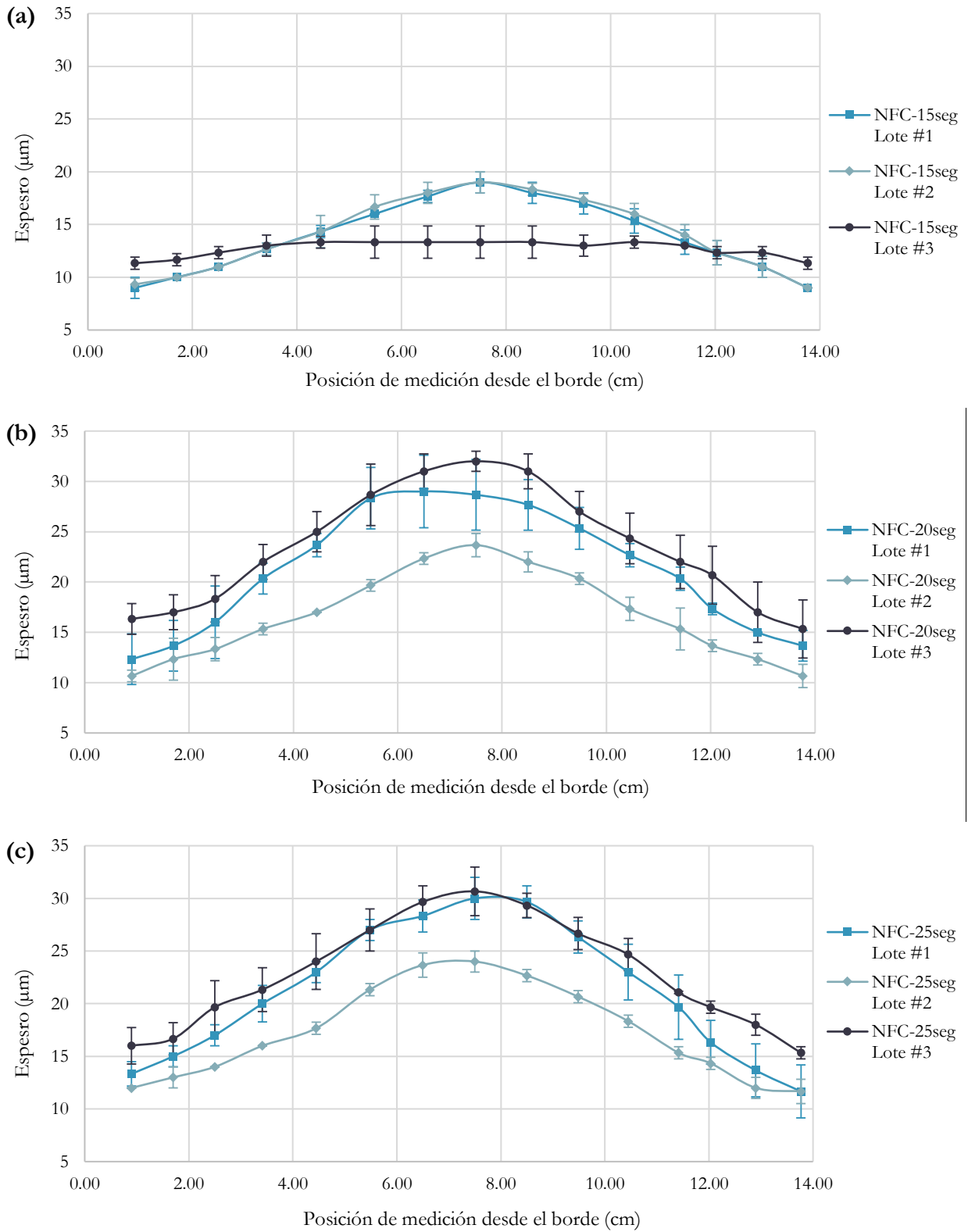


Figura 5.2: Perfiles de espesores de películas fabricadas mediante nebulización durante (a) 15 segundos, (b) 20 segundos y (c) 25 segundos. Estos valores representan el promedio \pm desviación estándar.

Dos situaciones anómalas se hicieron presentes. Primero, de forma puntual en los lotes #2 de las películas de NFC-20seg y NFC-25seg se obtuvo un espesor promedio menor comparado con el resto de las películas de estos tiempos, y segundo, el lote #3 de las NFC-15seg fue considerablemente más delgado y uniforme que sus pares. No está claro cuál fue la causa específica de estas discrepancias recién indicadas, pero se pueden atribuir a problemas en el flujo de material a través de la boquilla del nebulizador. Esto podría deberse a varios factores, como la temperatura ambiental al nebulizar, que afecta ligeramente la viscosidad de la dispersión de NFC, la presencia de pequeños cúmulos de fibra que pueden obstruir momentáneamente la boquilla y la limpieza de esta misma boquilla. Es importante recordad que la boquilla tiene un diámetro de tan solo 1,4 mm, por lo que una pequeña capa de material en su interior podría ser suficiente para causar una variación drástica en el flujo de material que sale del nebulizador.

En general, las películas fabricadas mediante nebulización en un mismo día bajo condiciones similares y con tiempos de nebulización idénticos mostraron similitudes entre sí, a pesar de las anomalías mencionadas. Esto se evidencia en las bajas desviaciones estándar obtenidas en los lotes de películas. Sin embargo, es importante destacar que las desviaciones estándar aumentan ligeramente a medida que se incrementa el tiempo de nebulización y, por lo tanto, el grosor de la película.

Por otro lado, no es posible afirmar con certeza que las películas fabricadas en diferentes días o semanas sean similares entre sí al mismo grado que ocurre con las películas fabricadas en un mismo día y lote.

5.2.3. Relación gramaje-espesor

Se determinó el gramaje de los trozos utilizados para montar las curvas de espesores. De estos trozos, se seleccionaron los más uniformes y se graficó la relación entre el gramaje y el espesor, con la inclusión de la línea de tendencia correspondiente, como se presenta en la Figura 5.3.

La relación entre el gramaje de la película y su espesor resultó seguir un comportamiento lineal, lo que puede indicar una buena distribución del material en la capa formada. Estos resultados coinciden con los reportados por Shanmugam K., et al [48] (ver Figura 5.4), donde, independientemente de la configuración utilizada para la fabricación de las películas, se observó una tendencia lineal entre el gramaje y su espesor.

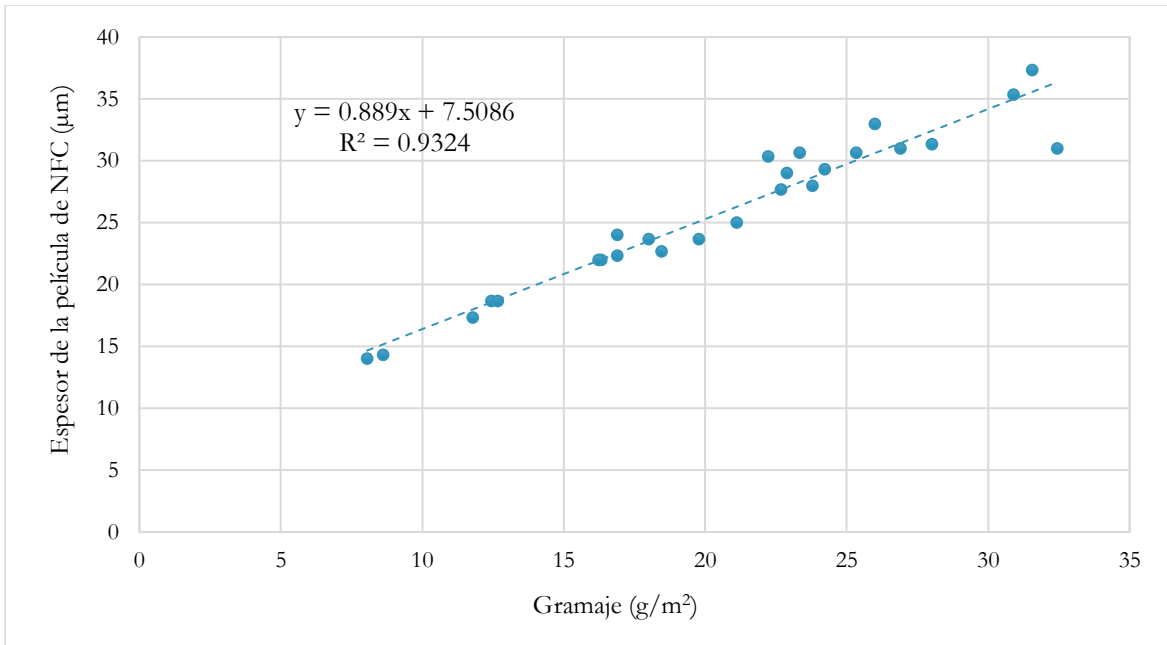


Figura 5.3: Relación entre el gramaje y espesor de la película de NFC, donde puntos representan los resultados obtenidos y la línea punteada corresponde a la tendencia lineal.

En la Figura 5.5 se presentan nuevamente los resultados obtenidos y se los compara con una versión extendida de la línea de tendencia reportada en [48]. Se puede apreciar que la tendencia de resultados obtenida con las películas fabricadas coincide casi por completo con lo reportado, aunque se sitúa ligeramente por debajo de la línea de tendencia. Esto sugiere que las películas obtenidas fueron ligeramente más densas o "compactas" que los fabricadas en el estudio referenciado. Una posible causa de esta diferencia en la densidad del material puede ser una diferencia en morfología de las nanofibras utilizadas en este estudio en comparación con las utilizadas en la investigación referenciada. En efecto, los autores indicaron que su NFC tenía una relación de aspecto (RA) de 142 ± 28 y un diámetro de partícula de aproximadamente 70 nm, lo que difiere a lo utilizado en este estudio, donde la NFC tenía una RA de 328,2 y un diámetro de partícula de 23,3 nm.

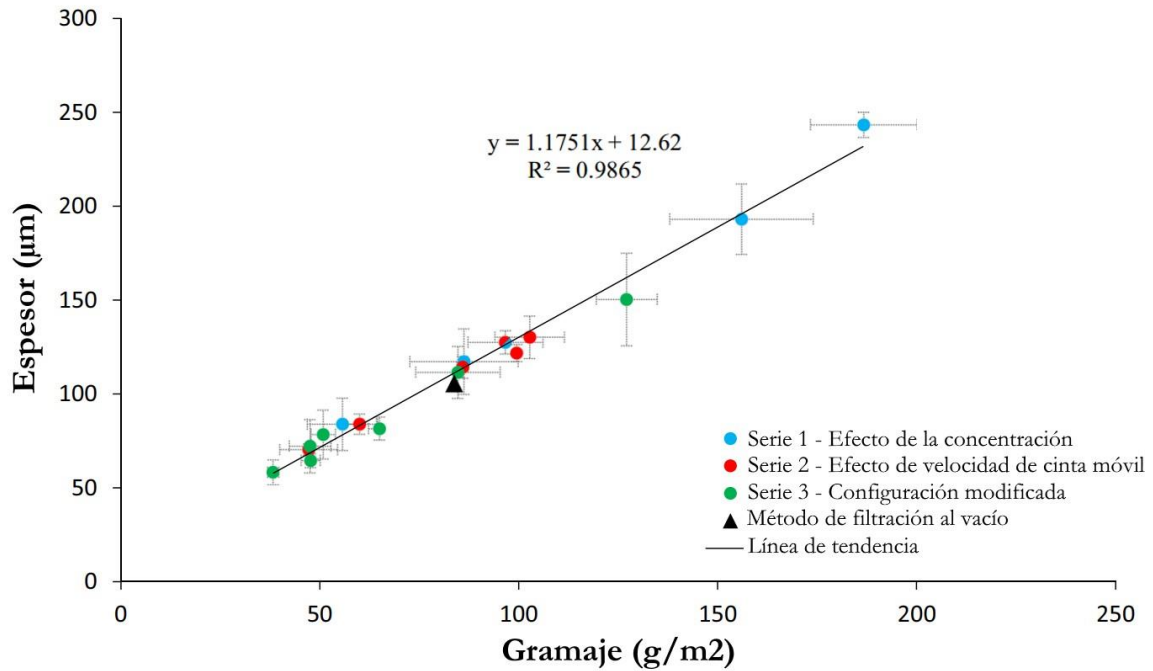


Figura 5.4: Relación entre el gramaje y el espesor de las películas de NFC bajo el efecto de cambios en la metodología usada en el estudio realizado por Shanmugam K., et al [48].

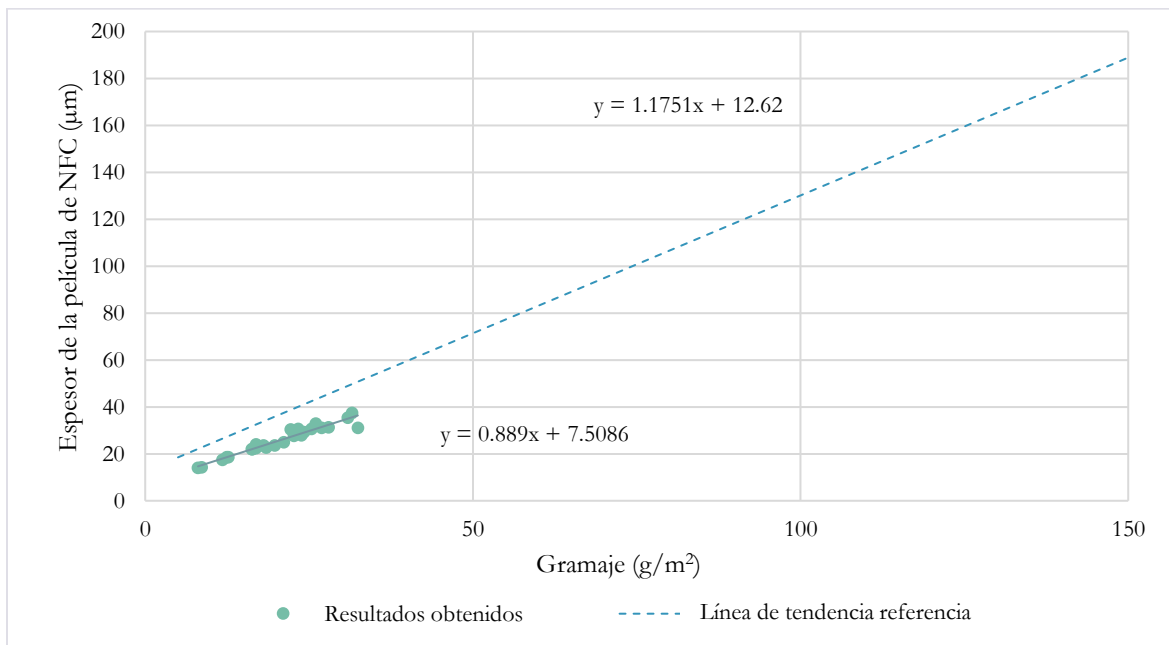


Figura 5.5: Datos obtenidos de gramaje y espesor junto con la línea tendencia extendida del trabajo referenciado [48]

5.3. Películas de PLA producidas

5.3.1. Apariencia de las películas de PLA

Una vez establecida una metodología adecuada para la fabricación de películas de PLA, se logró obtener películas con características similares de forma confiable y reproducible. A modo de ejemplo, en la Figura 5.6 se muestra una película arquetipo de las fabricadas, así como uno de los recortes circulares extraído como muestra para pruebas.

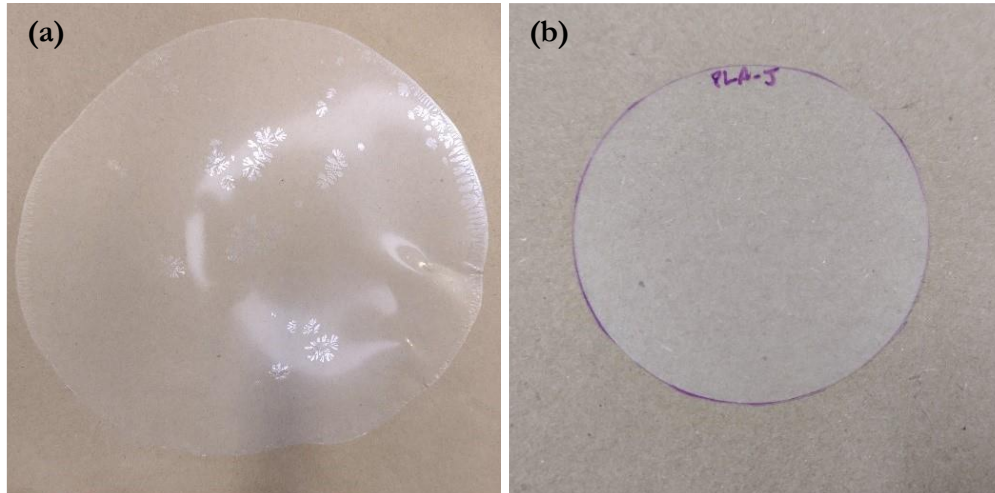


Figura 5.6: Ejemplos de (a) película de PLA fabricada por compresión y de (b) recorte usado para pruebas.

A simple vista, las películas de PLA presentaron una apariencia lisa y transparente, aunque con una ligera opacidad. Aunque existían algunas imperfecciones superficiales, como arrugas y dobleces por la contracción térmica, estas no supusieron un problema al extraer muestras adecuadas para la realización de pruebas. Asimismo, a pesar de la presencia de algunas burbujas de aire distribuidas a lo largo de la superficie, estas eran escasas y no afectaron la calidad de la película resultante.

Bajo inspección táctil fue posible identificar que las películas grandes fabricadas presentaban zonas de mayor y menor espesor, situación en la que se profundiza en la sección siguiente.

5.3.2. Espesores de las películas de PLA

La medición de espesores de este tipo de películas se llevó a cabo siguiendo la metodología indicada en la sección 4.7.1. Es importante destacar que estas mediciones no se realizaron en las películas grandes, como la presentada en la Figura 5.6 (a), sino que, en muestras las circulares de 5 cm de diámetro extraídas de las películas grandes, similares a la de la Figura 5.6 (b). Estas muestras se

seleccionaron de zonas visualmente uniformes, sin conocer completamente su espesor, lo que significa que estos no necesariamente se encontraban libres de variaciones.

A continuación, en la Figura 5.7 se presentan los espesores promedio medidos en las diferentes muestras de películas de PLA.

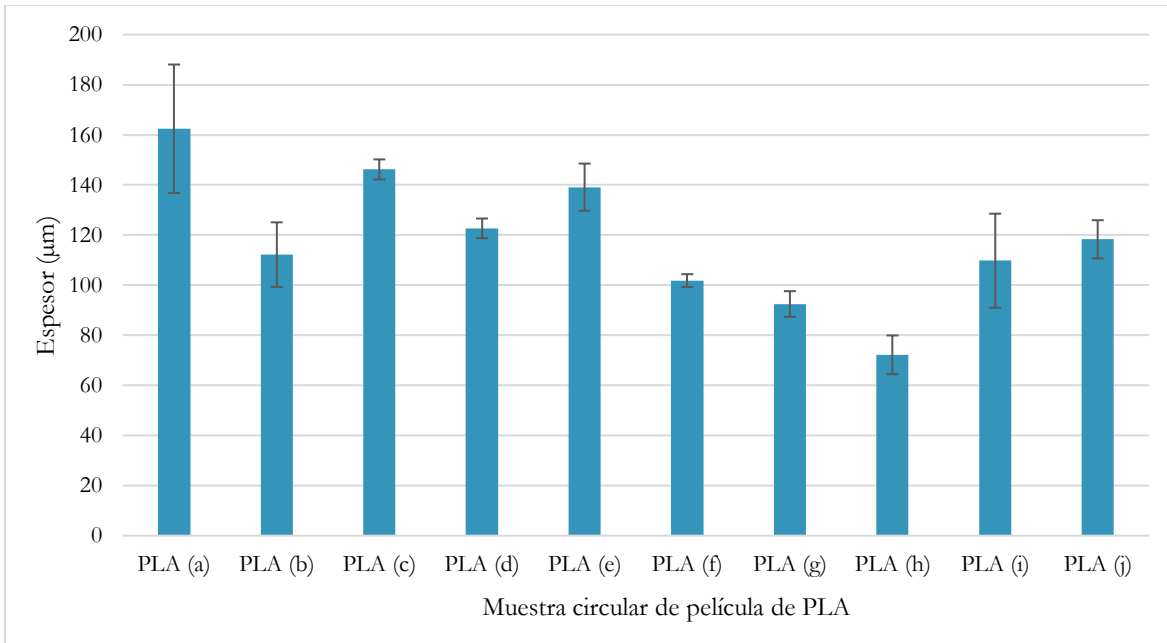


Figura 5.7: Espesores promedio \pm desviación estándar de las muestras circulares de películas de PLA. Las letras indicadas en paréntesis solo cumplen la función de listar las diferentes muestras.

Los espesores máximos obtenidos fueron de alrededor de 190 μm , mientras que, en las zonas más delgadas de la película, se lograron espesores un poco superiores a las 60 μm . Como se ve ilustrado en las desviaciones estándar de múltiples muestras, si resultó posible obtener secciones de alta uniformidad, pero de igual manera, se podía dar el caso contrario, de secciones pequeñas de alta variación de espesores, como lo ocurrido en las muestras PLA (a) y PLA (i).

Si bien la metodología de fabricación establecida puede ser considerada suficiente, lo rudimentario y manual de esta, claramente da cabida a movimientos en los implementos utilizados, lo cual ingresa un nivel de variabilidad en el proceso de formación por compresión. A pesar de esto, si es posible tener éxito y lograr muestras de 100 μm o incluso menos, lo cual, como lo indica la literatura [7], [8], es el punto de requisito para considerar a un material como película plástica.

5.4. Películas multicapa producidas

5.4.1. Apariencia de las películas multicapa

Al momento de realizar la adhesión por compresión en caliente, se notó instantáneamente que el PLA se adelgazaba debido a la presión aplicada y se esparcía sobre la superficie de la NFC. Esto causó que las películas de NFC de espesores bajos ($<20\ \mu\text{m}$) tendieran a rasgarse en algunas partes o completamente. Una vez que se sorteó este inconveniente realizando cortes de curvas más suaves en la película de PLA y usando películas de NFC de mayor espesor, quedó bien asentado el proceso y las películas obtenidas fueron consistentes y similares en cuanto a sus características visuales. En consecuencia, en la Figura 5.8 solo se muestra un ejemplo de este tipo de película multicapa junto con un par de anomalías comunes y una de las muestras circulares extraídas.

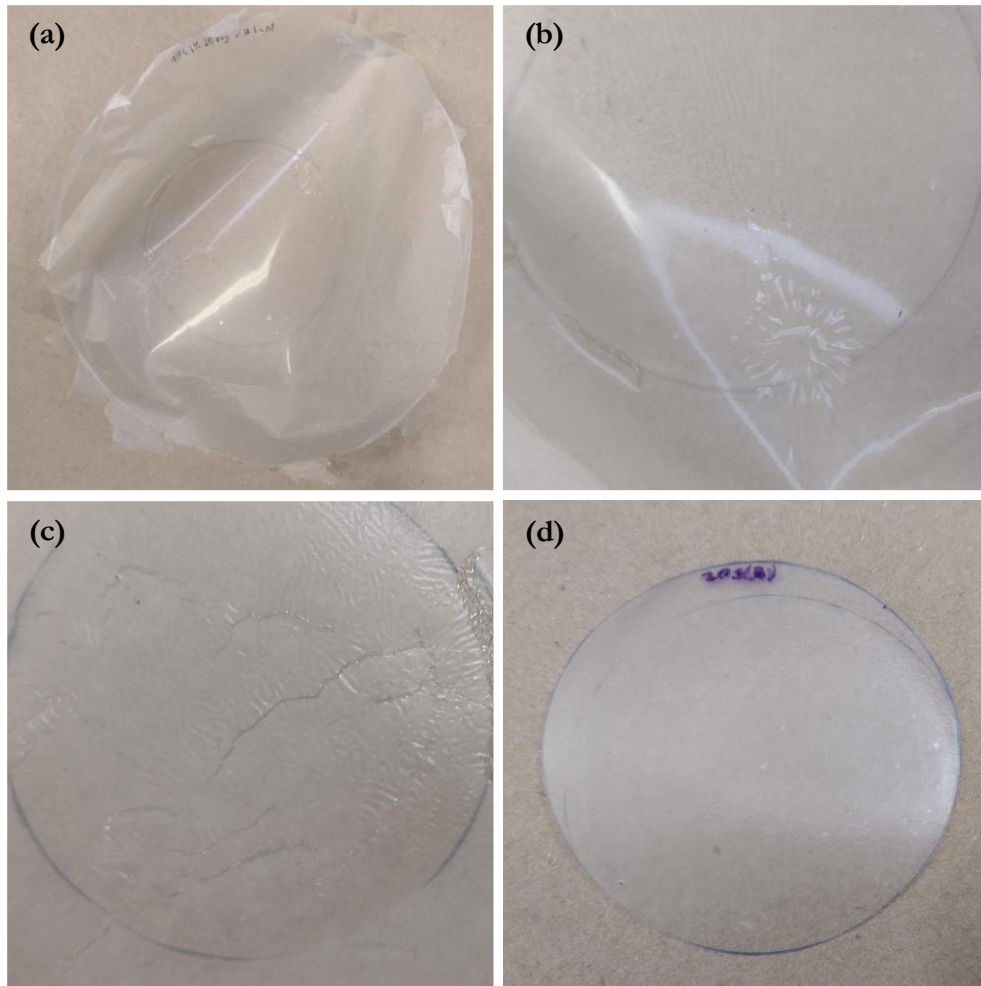


Figura 5.8: Ejemplos de (a) película multicapa, (b) irregularidad común encontrada en las películas, (c) película con microfisuras en la NFC por sobretensión y (d) muestra circular extraída para pruebas.

Como se ve ilustrado en la Figura 5.8 (a), una característica constante que presentaban todas las películas multicapa era su concavidad o doblez hacia la cara de PLA. Esto se debía a la contracción térmica del PLA luego de la compresión. Esta morfología peculiar provocaba una tensión constante sobre la cara de NFC, que era propensa a agrietarse si se doblaba demasiado el material. Estas microfisuras se pueden apreciar en la película mostrada en la Figura 5.8 (c).

Por otro lado, un gran porcentaje de las películas mostraban una correcta adhesión entre capas en toda su superficie de contacto, al menos visualmente. Sin embargo, varias presentaron pequeñas burbujas o secciones donde no había adhesión entre las capas, como se observa en la parte (b) de la Figura 5.8. Dado que ambos materiales son higroscópicos [9][58], es altamente probable que la presencia de humedad residual sea la causa de estas burbujas.

5.4.2. Espesores de las películas multicapa y adhesión

Las mediciones mediante microscopía óptica resultaron ser una buena aproximación del espesor real de las capas, aunque no eran exactas debido a que se realizaban manualmente en el programa AxioVision 4.8 seleccionando los puntos de inicio y término de cada medición.

En la Figura 5.9 se muestra una fotografía de microscopio de la sección transversal de una película multicapa, donde es posible identificar claramente las diferentes capas de material, las cuales se encuentran rotuladas. Además, en la Figura 5.10 se presentan una imagen extra a un x40 de acercamiento.

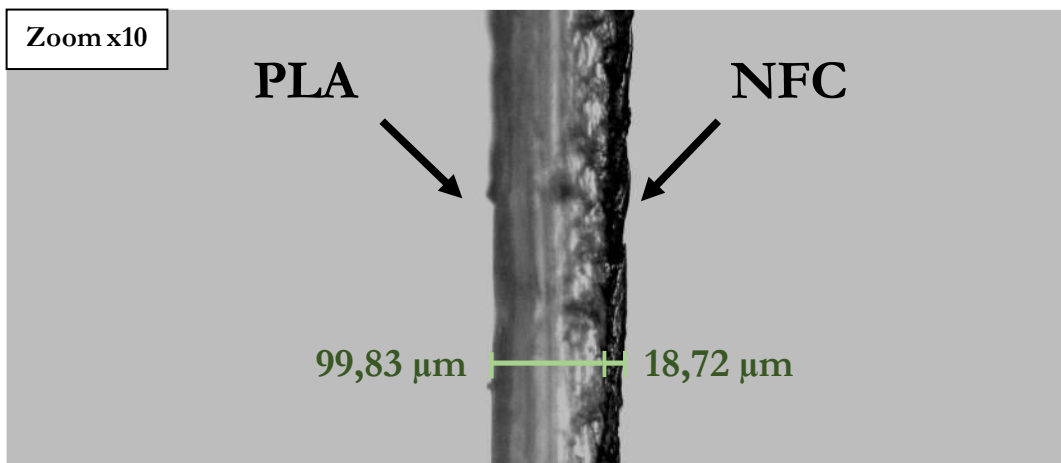


Figura 5.9: Imagen de microscopio de corte transversal a película multicapa donde se identifican claramente las capas de PLA y de NFC, junto con una representación del tipo de medición que se puede realizar con el programa computacional AxioVision 4.8.

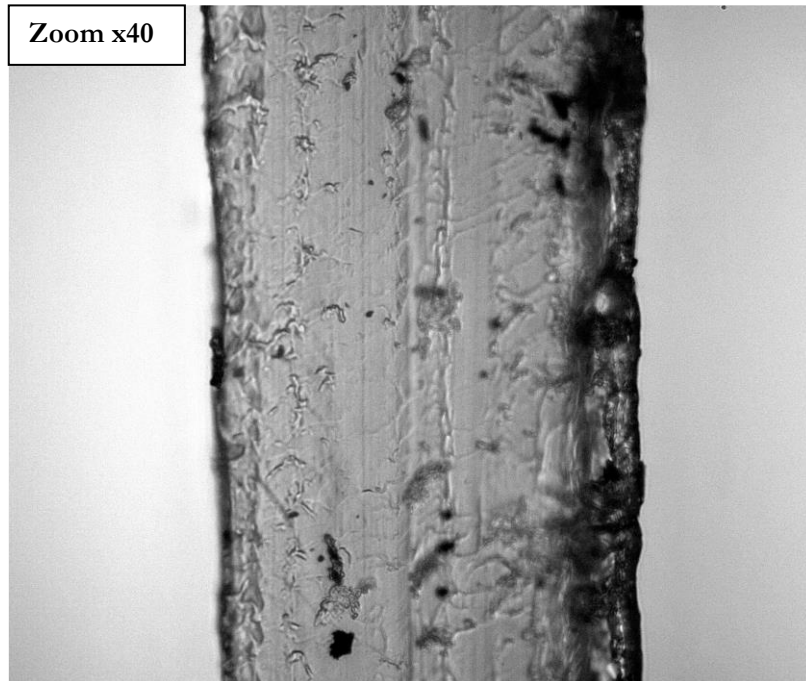


Figura 5.10: Imágenes de microscopio a un acercamiento (zoom) de x40 para un corte transversal de película multicapa.

Lo primero que destaca al observar las vistas transversales de los materiales multicapa (ver Figura 5.9 y 5.10) es la clara diferencia de apariencia que existe entre el PLA, que se ve semi-transparente con algunas irregularidades o “partículas/grumos” en su interior, y la NFC, que es oscura, por su baja transparencia.

Al observar la imagen con un aumento de x40 en la Figura 5.10, se puede apreciar la carencia de espacios vacíos entre las capas, lo que indica una buena adhesión entre los materiales. Como se esperaba, hasta cierto punto, se puede identificar que el PLA fundido se ajustó a la superficie irregular de la película de NFC e ingresó en estas cavidades y rugosidades, proporcionando una alta resistencia en la unión. Este hecho fue corroborado cualitativamente al tratar de separar las capas de forma manual, lo que siempre llevaba a una ruptura de la NFC en los bordes, sin crear ningún tipo de espacio entre las capas del material.

Se midió el espesor de un total de 5 muestras circulares, dos de MC-20seg y tres de MC-25seg. Los resultados de espesores promedio obtenidos se presentan en la Figura 5.11.

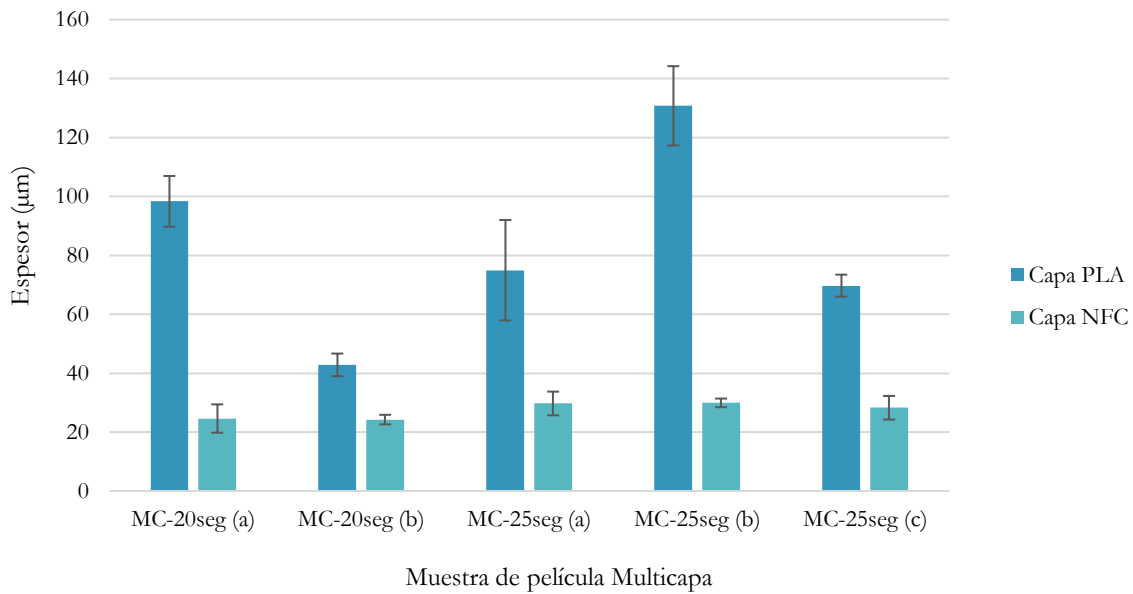


Figura 5.11: Espesores promedio \pm desviación estándar de las capas de PLA y NFC correspondientes a muestras circulares de películas multicapa.

Como era esperable, los espesores de las capas de NFC seguían la tendencia previamente identificada en la sección 5.3.2, con las capas de tipo NFC-25seg siendo más gruesas que las de NFC-20seg y con bajas desviaciones estándar. En cuanto a las capas de PLA, se mantuvieron dentro de los rangos obtenidos para este tipo de material, y como se mencionó en la sección 5.4.1, el proceso de adhesión pudo haber comprimido ligeramente las capas de PLA, no obstante, se mantuvo la irregularidad en sus grosores.

En el caso particular de la muestra MC-20seg (b), se observó una situación interesante donde el espesor promedio de su capa de PLA fue de aproximadamente 40 μm , considerablemente menor al obtenido en las otras muestras. La causa más probable es que el material de origen utilizado para esta muestra fuera una película de PLA con un espesor inicial comparativamente bajo, lo cual resultó en una capa aún más delgada después del ciclo de compresión realizado en la laminación de los materiales.

Con todo lo anterior mencionado, se hace evidente que el poder controlar el grosor de la capa de PLA sería ideal, ya que es la parte del proceso con mayor variabilidad. De hecho, un estudio previo realizado por Koppolu R., Lahti J., et al [35] sugiere que un método de procesamiento utilizando rodillos calientes para la etapa de adhesión podría proporcionar mayor estabilidad y control al proceso.

5.5. Equipo montado para pruebas de permeabilidad al O₂

La configuración final del equipo montado se presenta en la Figura 5.12, Además, en el Anexo C se proporciona una descripción detallada del procedimiento de operación del equipo, incluyendo imágenes de cada uno de sus componentes.

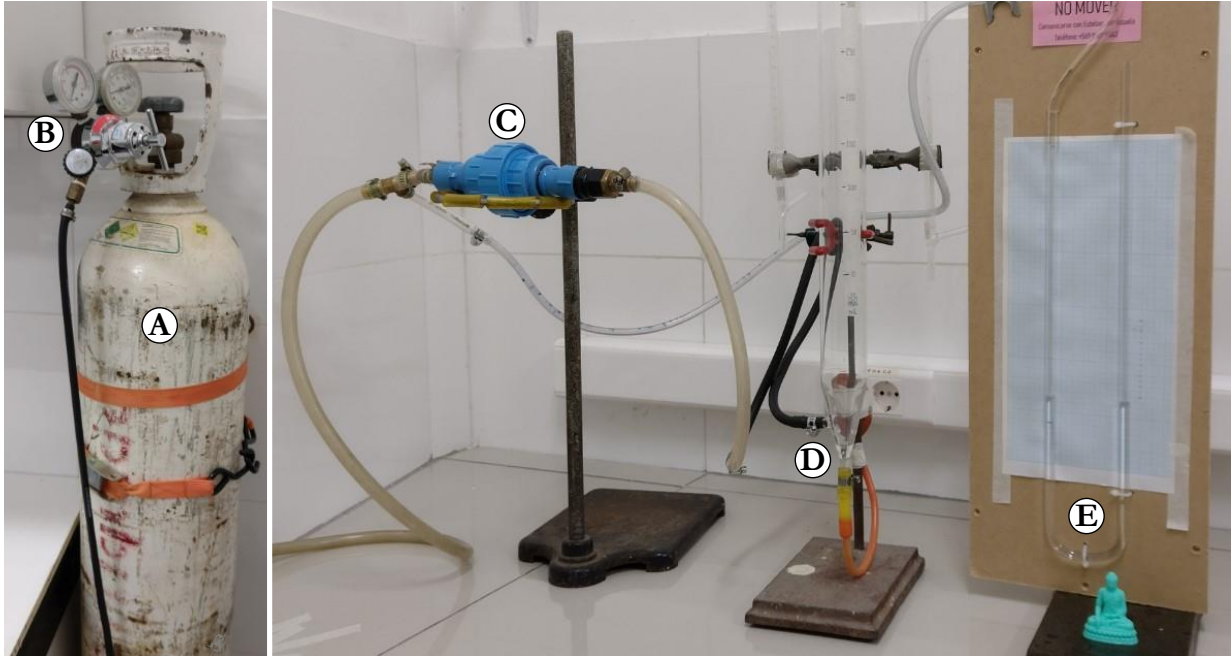


Figura 5.12: Fotografías del equipo montado para pruebas de oxígeno. Donde; (A) Cilindro de oxígeno, (B) válvulas de regulación de paso, (C) cartucho/adaptador para muestra, (D) flujómetro de burbuja y (E) manómetro en U.

Como se muestra en la Figura 5.12, el cilindro de oxígeno está equipado con válvulas de control e indicadores de presión locales. Sin embargo, se decidió montar un manómetro U para lograr una medición y control más precisos de la presión que llegaba a la muestra. La explicación completa de esta decisión se encuentra en la sección 5.6.2.

Antes de proceder, es relevante indicar que el flujómetro (D) presentado en la Figura 5.12 corresponde al de mayor volumen utilizado durante el trabajo. Junto con este, se contó con dos flujómetros adicionales de dimensiones menores, con volúmenes de 13 y 28 mL respectivamente. Estos se utilizaron en las pruebas donde se esperaba poco paso de gas a través del material evaluado, siendo este el caso de las películas fabricadas. Una fotografía detallada de estos flujómetros se proporciona en la sección de Anexo C, en la Figura 8.11.

5.5.1. Pruebas preliminares de permeabilidad

La primera película evaluada fue la NFC-15seg. Inicialmente se le aplicó una presión de 10 kPa, según lo indicaba el manómetro de la válvula de control, pero no se observó ningún movimiento en la burbuja. Por ende, se concluyó que no había flujo. Se incrementó gradualmente la presión hasta alcanzar los 25 kPa, pero después de un minuto, la película se rompió. Se intentaron mediciones similares en las películas NFC-20seg y NFC-25seg, pero no se pudo identificar flujo en ninguno de ellos, incluso cuando la presión aplicada era bastante mayor, llegando aproximadamente a los 75 kPa.

En el caso de las películas de PLA, se observó que las tres películas evaluadas entregaron resultados de permeabilidades que excedían al menos el doble, o incluso órdenes de magnitud mayores, en comparación con los valores reportados en bibliografía. Estos resultados numéricos se encuentran en la Tabla 8.1 del Anexo D. Inicialmente, se planteó la posibilidad de que esto se debiera a un problema en los sellos del cartucho/adaptador de muestra. Como solución, se fabricaron nuevos sellos utilizando una silicona de mejor calidad, los cuales se presentan en la Figura 8.9 del Anexo C.

Después de reemplazar los sellos, se repitió la prueba en las películas de PLA. En el escenario más optimista, considerando para el PLA una permeabilidad al oxígeno de $305.005 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ [9], habría tomado un poco menos de 22 horas para que 1 mL de oxígeno permease a través de la película utilizando una presión de 25 kPa. Sin embargo, el equipo demostró tener una sensibilidad inadecuada y no fue posible medir el flujo a través de la película de PLA. La cantidad limitada de gas que pasaba a través del material no desplazaba suficiente volumen como para registrar una medición antes de que la burbuja del flujómetro se rompiera debido a la evaporación del agua de su superficie. Como último intento, se decidió aumentar la presión a 50 kPa, pero después de 10 horas, se observó una clara deformación en la película y el medidor de presión indicaba 90 kPa, una presión mucho mayor que la inicial. Es por esto último que se teoriza que puede haber un problema con los reguladores de presión del cilindro de oxígeno.

Condensando las dificultades identificadas en el equipo montado y las posibles soluciones para superarlas, se tiene lo siguiente:

1. **Inadecuada sensibilidad para medir flujos pequeños de O₂:** Una opción sería aumentar drásticamente la presión aplicada sobre la muestra para incrementar la velocidad de paso de gas. Sin embargo, esto demostró deformar o directamente romper el material evaluado. Aumentar

el espesor de la muestra no es una ruta viable, ya que es contraproducente. Una opción posible para solucionar el problema sería agregar un material poroso resistente que actúe como soporte para proteger la muestra de la deformación. Lograr trabajar a presiones altas introduce el siguiente problema.

2. **Dificultad para mantener un buen sello entre las conexiones y piezas del equipo:** Trabajar a altas presiones aumenta la posibilidad de fugas. Por tanto, sería necesario reevaluar todo el sistema en busca de fugas.
3. **Problemas con las válvulas de flujo del cilindro de oxígeno:** Las válvulas de flujo existentes no permitieron un control fino y sostenido de la presión durante largos periodos de tiempo, especialmente a presiones altas. La solución viable sería cambiar el sistema de válvulas de control de flujo.

5.5.2. Comparación con equipo para la medición de porosidad utilizando muestras de papeles

Se dio inicio realizando las mediciones de resistencia al paso de aire a las diferentes muestras de papeles utilizando el porosímetro. Con estos resultados se obtuvo sus correspondientes permeancias al aire. Luego, al realizar las primeras mediciones de flujo utilizando el equipo de O₂ montado, resultó evidente que las válvulas y el manómetro en el cilindro de oxígeno no eran adecuadas para garantizar un control fino de la presión. Las permeancias calculadas a partir de los primeros resultados obtenidos utilizando el equipo montado fueron poco consistentes entre repeticiones y muy por sobre las obtenidas utilizando el porosímetro.

Para sortear esta situación, se agregó al equipo de O₂ montado un manómetro en U, el cual fue conectado a la línea presurizada de oxígeno a unos pocos centímetros del punto inicio del adaptador para muestras, como se ve representado en la ilustración de la Figura 5.13. Después de realizada esta modificación, fue posible llevar a cabo las mediciones de forma adecuada, manteniendo estable la presión requerida de 1,22 kPa.

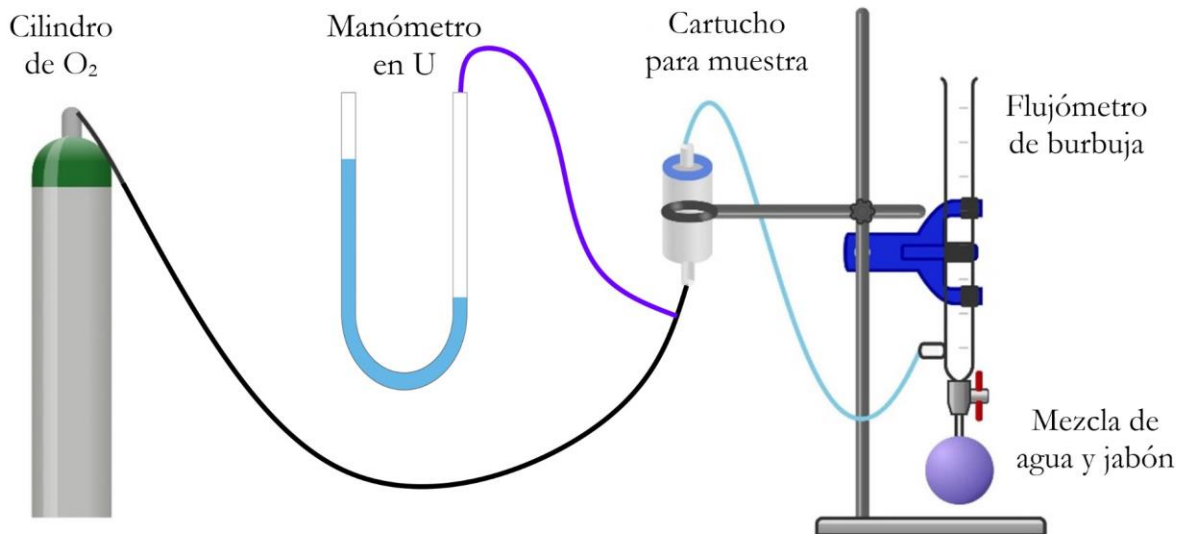


Figura 5.13: Ilustración de equipo montado para pruebas de barrera al oxígeno con manómetro en U incluido. Adaptado de [54].

Los resultados de permeancia obtenidas utilizando oxígeno en el equipo montado y aire en el porosímetro Gurley-Hills S.P.S. se contrastan en la Figura 5.14.

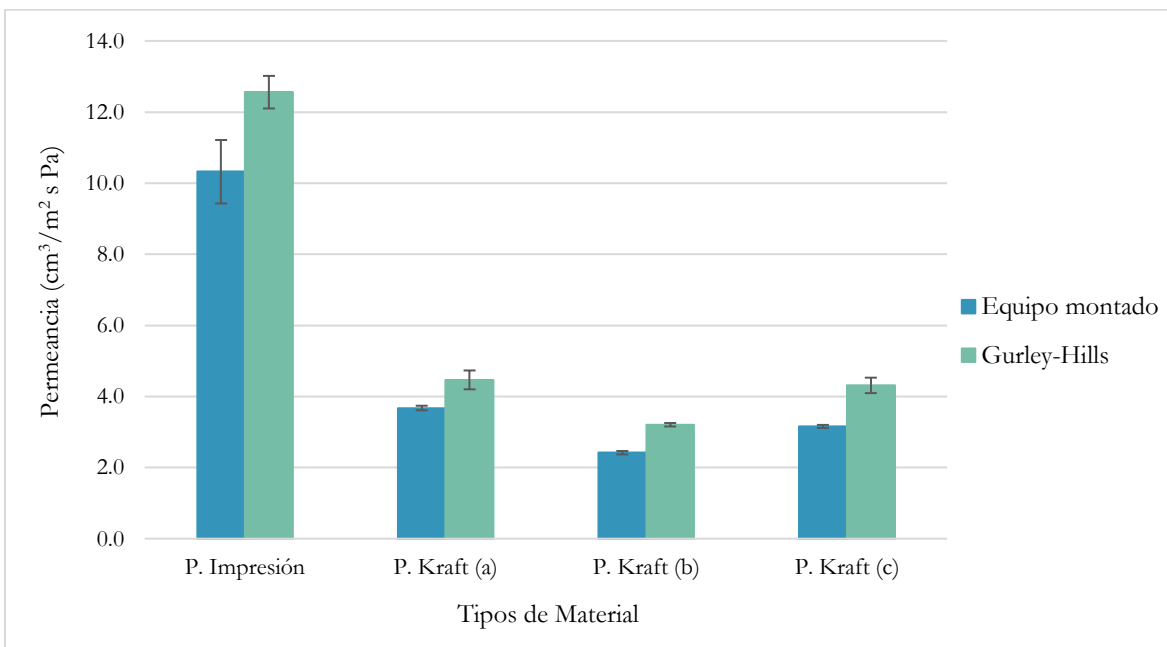


Figura 5.14: Permeancias obtenidas para las diferentes muestras de papeles, a una diferencia de presión de 1,22 kPa, usando el equipo montado (Oxígeno) y el porosímetro Gurley-Hills S.P.S. (Aire).

Si bien las permeancias obtenidas para cada tipo de papel usando ambos equipos no son idénticas, están dentro de rangos similares, y si observa la totalidad de muestras se hace evidente una clara similitud en las tendencias generales obtenidas para el total de materiales.

Con respecto a las diferencias en las permeancias obtenidas por los equipos de medición, es importante tener en cuenta que el equipo montado utiliza oxígeno, mientras que el porosímetro Gurley-Hills trabaja con aire. La sola diferencia en las densidades de estos dos gases (oxígeno: 1,331 kg/m³ y aire: 1,204 kg/m³ ambos a 25°C y 1 atm [59]) puede ser suficiente para causar un efecto notable en el flujo a través de los materiales porosos. Sin embargo, los resultados obtenidos siguen siendo comparables y consistentes.

Si bien en la sección 5.5.1 se mencionó que el equipo montado carece de la sensibilidad adecuada para medir la permeabilidad o permeancia de materiales con una barrera significativa al oxígeno, aún puede resultar útil para medir el paso de oxígeno u otros gases a través de materiales porosos, como se da en este caso. También puede utilizarse con materiales porosos modificados que presenten una resistencia al flujo de gases superior a las capacidades de medición del porosímetro Gurley-Hills, el cual tiene un límite fijo de presión aplicable de 1,22 kPa, a diferencia del equipo montado, que puede alcanzar presiones mucho más altas que 1,22 kPa, lo que mayor brinda flexibilidad y opciones adicionales al momento de realizar mediciones.

5.6. Porosidad de las películas fabricadas

Los resultados de resistencia al paso de aire, obtenidos utilizando el porosímetro Gurley-Hills, para las diferentes muestras de películas fabricadas se presentan en la Figura 5.15. Estos resultados se expresan en tiempo necesario para el desplazamiento de 100 mL de aire (segundos Gurley), como lo indica la norma TAPPI 460 om-02 [55]. Por otro lado, los espesores correspondientes a cada muestra evaluada se encuentran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Espesores de las muestras utilizadas en las pruebas de porosidad de películas.

Muestra	NFC-15seg	NFC-20seg	NFC-25seg	PLA	MC-25seg (capa NFC)	MC-25seg (capa PLA)
Espesor (µm)	14	21	31	83	29	75

Es importante recordar que las mediciones de porosidad para las muestras de películas NFC y la cara NFC de la película multicapa se realizaron por triplicado, mientras que, para el caso de las películas PLA y la cara PLA de la película multicapa, la medición fue única, debido a la alta cantidad de tiempo requerida.

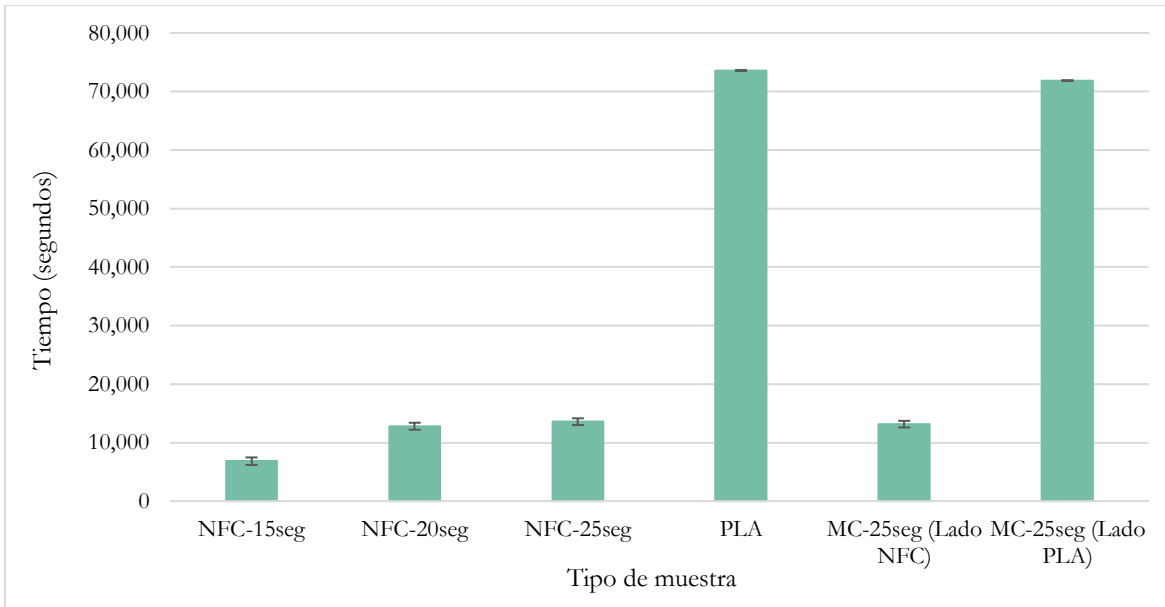


Figura 5.15: Tiempo necesario para el desplazamiento de 100 mL de aire en el porosímetro Gurley-Hills S.P.S. para muestras de películas de NFC, PLA y MC. Donde, para el MC, se encuentran indicados con paréntesis los resultados para cada cara del material.

Según las notas de la revisión de la norma TAPPI 460 om-02 [55], si los resultados para un desplazamiento del pistón de 100 mL de aire superan los 1.800 segundos, se puede concluir que el material posee una resistencia al paso de aire que está más allá de las capacidades de medición del equipo. Además, como indican Fuenmayor C, da Silva D, et al. [60], si los tiempos son considerablemente mayores a este límite, se puede afirmar que el material es no poroso.

Aunque las muestras exceden los límites del equipo, aún es posible comparar los materiales hasta cierto punto. En primer lugar, al observar las muestras de NFC, se aprecia una diferencia considerable en el tiempo obtenido para la muestra NFC-15seg, que fue de casi 7.000 segundos, en comparación con las muestras NFC-20seg y NFC-25seg, las cuales presentaron tiempos superiores a los 12.000 segundos. En el caso de la NFC-15seg, es posible teorizar que presentaba microporosidades debido a defectos en su formación y su bajo espesor, lo que resultó en un flujo de aire pequeño pero detectable. Por otro lado, las muestras NFC-20seg y NFC-25seg mostraron tiempos similares a pesar de tener diferentes espesores. Estos tiempos superaron los 10.000 segundos, lo que directamente puede indicar que las películas no eran porosas. Además, considerando que estos resultados son similares a los obtenidos para la cara de NFC del MC-25seg, es razonable concluir que el flujo de aire debe haber ocurrido a través de la interfaz entre el sello del equipo y la película, todo esto debido a las irregularidades superficiales, o rugosidades presentes en las películas de NFC, lo que dificulta un sello

hermético. Estos hallazgos pueden corroborarse en cierta medida con los resultados obtenidos para el PLA y la cara de PLA de la película MC, los cuales alcanzaron aproximadamente 70.000 segundos. Esto demuestra que con una superficie lisa se facilita un mejor sello y se evita la fuga indeseada de aire por los bordes, situación contraria a lo ocurrido con la NFC.

En resumen, se puede establecer que las películas de NFC con un espesor de aproximadamente 20 μm o superior, tal que no permite la formación de poros debido a inconsistencias en la fabricación, pueden considerarse no porosas. Esta deducción está en línea con lo reportado en múltiples estudios [4], [9], [27], donde se establece que cualquier paso de gases a través de películas de NFC ocurre mediante fenómenos de transferencia de materia, por secuencia de adsorción, difusión y desorción, y no por la presencia de porosidad en el material.

5.7. Barrera al vapor de agua

En la Figura 5.16 se muestra la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR) de las distintas muestras de películas fabricadas, mientras que en la Figura 5.17 se indican sus permeancias. Por último, los espesores promedio de cada muestra se presentan en la Tabla 5.5. Es importante destacar que los datos presentes en las figuras corresponden a resultados específicos para cada muestra individual, y no a un promedio por tipo de material. Se decidió presentar la información de esta manera debido a las diferencias en los espesores obtenidos en las películas multicapa.

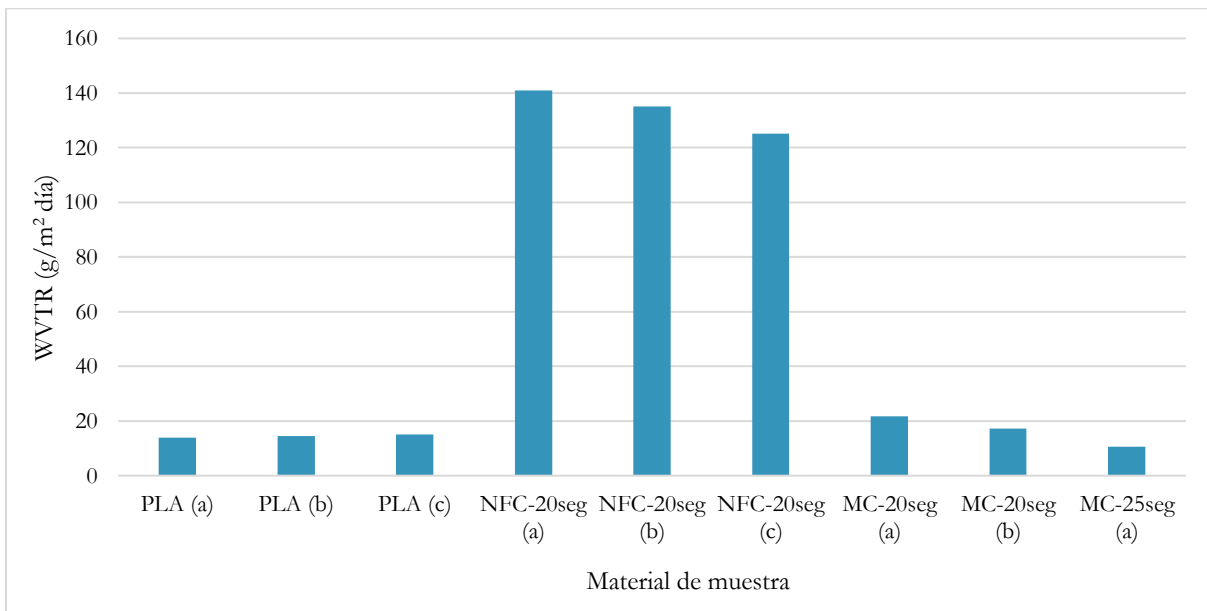


Figura 5.16: Velocidad de transmisión del vapor de agua (WVTR) de las diferentes películas evaluadas.

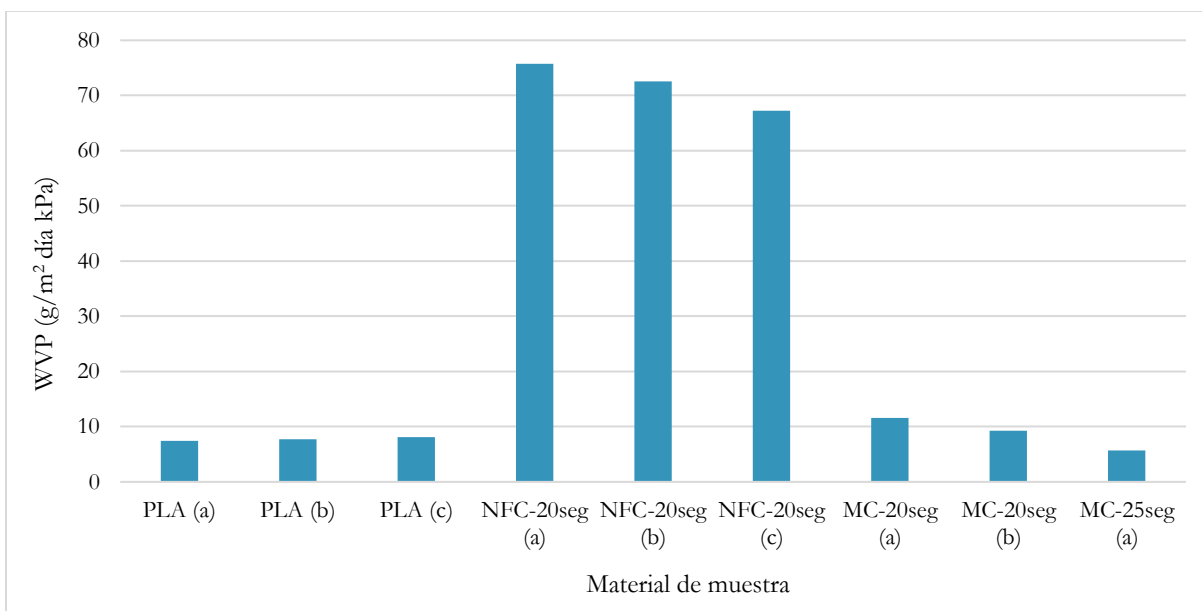


Figura 5.17: Permeancia al vapor de agua (WVP) de las diferentes películas evaluadas.

Tabla 5.4: Espesores de las muestras utilizadas en las pruebas de barrera al vapor de agua. Para el caso particular de las muestras multicapa (MC) los espesores de las capas se indican como: Espesor PLA – Espesor NFC.

Muestra	PLA (a)	PLA (b)	PLA (c)	NFC-20seg (a)	NFC-20seg (b)	NFC-20seg (c)	MC-20seg (a)	MC-20seg (b)	MC-25seg (a)
Espesor (µm)	146	123	102	26	27	27	62,8 – 24,2	98,3 – 24,6	130,8 – 29,9

Los resultados de permeancia del PLA coinciden con lo reportado en otros estudios [9], [26], sin embargo, en el caso de la NFC, se obtuvieron permeancias menores a las reportadas en [9].

Como era de esperar, las películas de NFC mostraron una capacidad de barrera al vapor de agua considerablemente menor que las películas de PLA. Al comparar las películas multicapa con los de PLA, se observa que no hay diferencias significativas en las permeabilidades entre ambos tipos de materiales. En otras palabras, la unión de películas de NFC con películas de PLA no afecta negativamente la capacidad de barrera al vapor de agua del PLA. Estos resultados son prometedores y concuerdan con lo reportado por Koppolu R., Lahti J., et al. [35] y Fukuzumi H., Saito T., et al. [46], lo que sugiere que el PLA podría proporcionar cierto grado de protección contra la humedad a las películas de NFC, mientras que la NFC, en teoría, podría ofrecer una buena barrera al oxígeno en el material conjunto.

Finalmente, la velocidad de transmisión de vapor de agua promedio obtenida para las películas multicapa fue de $16,5 \pm 5,58 \text{ g/m}^2\cdot\text{día}$. Al ubicar este valor en la Figura 3.2, se obtiene lo ilustrado en la Figura 5.18, la cual muestra el rango de aplicaciones de empaquetado adecuadas el material fabricado considerando únicamente su WVTR. Se puede observar que las películas multicapa fabricadas presentan una barrera al vapor de agua adecuada para el empaquetamiento de alimentos como carnes y vegetales. Sin embargo, aún es necesario conocer la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) para determinar con precisión las aplicaciones óptimas de estos materiales multicapa. Además, sería deseable realizar estas mediciones de OTR en diferentes condiciones de humedad relativa para evaluar el nivel de protección contra la humedad que el PLA puede brindar a la NFC.

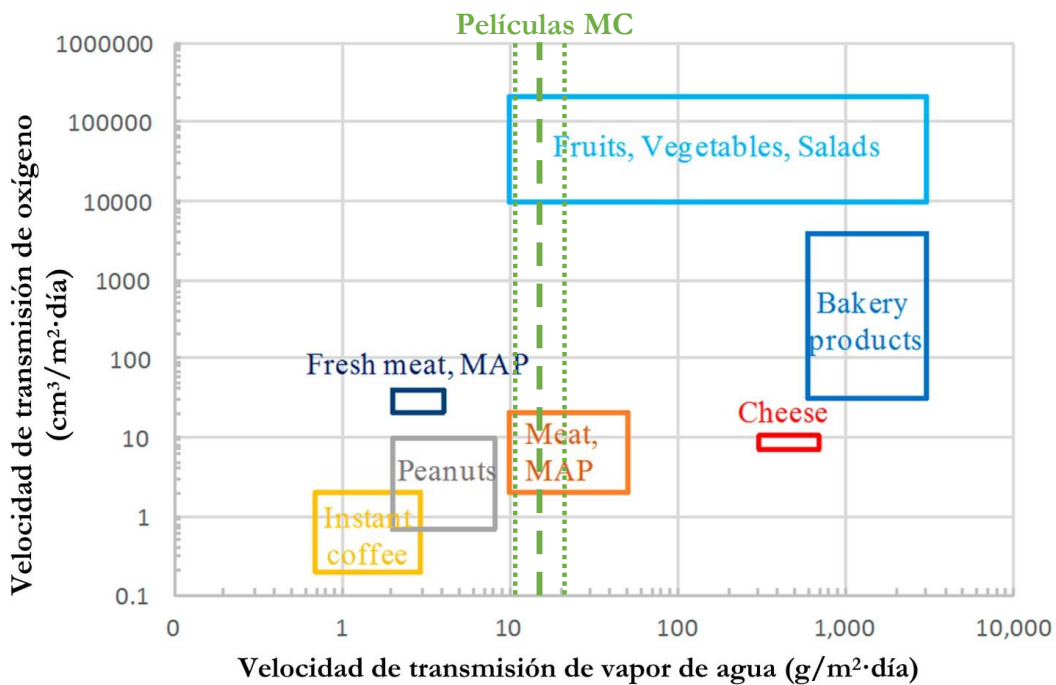


Figura 5.18: Requerimientos de barrera en empaques para diferentes tipos de alimentos, incluyendo como línea punteada (- - -) los resultados de WVTR obtenidos para las películas multicapa (MC) fabricadas. Adaptado de [9].

6. Conclusiones

Se concluye que es factible fabricar materiales multicapa utilizando películas de celulosa nanofibrilada (NFC) y ácido poliláctico (PLA) mediante la metodología establecida de laminación por compresión en caliente. Además, estas películas multicapa cuentan con propiedades de barrera al vapor de agua adecuadas para su uso en el empaquetado de alimentos como vegetales, frutas y carnes.

La nebulización de dispersiones de NFC demostró ser un método rápido y consistente para fabricar películas de espesores entre las 10 y 30 μm a una mayor escala que los métodos previamente establecidos. Sin embargo, la capacidad de obtener películas similares mediante el control del tiempo de nebulización se vio limitada solo a las pertenecientes a una misma tanda de producción, sin poder garantizar este mismo tipo de similitud entre películas fabricadas en días o semanas diferentes. Por lo tanto, se recomienda reevaluar la consistencia en las películas obtenidas al mantener constantes las condiciones ambientales de temperatura y humedad relativa en la habitación de fabricación.

Por su parte, la compresión en caliente resultó efectiva para la fabricación de películas de PLA uniformes localmente, pero no se logró un control preciso del espesor final de la película. Esto se tradujo en muestras individualmente uniformes, pero dispersas en espesores promedio al compararlas entre sí. Esta misma situación se vio arrastrada hasta las películas multicapa, donde se indujo aún más variabilidad en el espesor de la capa de PLA durante el proceso de compresión y unión con la capa de NFC. Sin embargo, la unión entre ambos materiales mostró ser fuerte y completa, hecho que fue corroborado mediante microscopía óptica, al no presenciar espacios vacíos entre las capas observadas en los cortes transversales de las películas multicapa.

Con respecto a las mediciones de barrera al oxígeno, el equipo propuesto, y montado, no logró la sensibilidad requerida para los materiales fabricados, por tanto, no fue posible realizar pruebas de permeabilidad al oxígeno. Sin embargo, el equipo montado si demostró posible utilidad en la medición de paso de gases y porosidades en materiales con resistencias similares o mayores a papeles comerciales tradicionales. Incluso el equipo podría resultar útil para evaluar materiales que excedan las capacidades de medición del porosímetro Gurley-Hills S.P.S.

Al evaluar la porosidad de las películas fabricadas usando el porosímetro Gurley-Hills S.P.S. se obtuvo resultados muy por sobre las capacidades de medición del equipo, incluso con las películas de NFC, lo cual permitió asegurar la no porosidad de las películas, incluso de los materiales de origen celulósico. En particular los resultados para las películas de PLA y la cara de PLA de las películas multicapa presentaron tiempos para el desplazamiento de 100 mL de alrededor de 70.000 segundos lo cual concuerda con la no porosidad de los plásticos. Situación clave fue la de las películas de NFC de 20 y 25 segundos de nebulización, las cuales entregaron tiempos superiores a los 10.000 segundos, idéntico a lo obtenido para la cara de NFC de la película multicapa, permitiendo concluir que el aire desplazado en estos casos era entre el sello del equipo y la superficie de la NFC, y no a través del material.

Finalmente, la capacidad de barrera al vapor de agua obtenida para las películas multicapa probó estar dentro de los rangos suficientes para el almacenamiento de alimentos como frutas, verduras y carnes. La velocidad de transmisión de vapor de agua promedio fue de $16,5 \pm 5,58$ g/m²·día, similar a la del PLA y significativamente inferior a la de la NFC. Esto indica que no existe un efecto negativo al unir películas de NFC con películas de PLA. No obstante, sigue siendo necesario realizar una correcta medición de la capacidad de barrera al oxígeno que poseen las películas de NFC y las películas multicapa fabricadas, y si es posible, realizar estas mediciones a diferentes niveles de humedades relativas. De esta manera sería posible definir con precisión las aplicaciones de los materiales multicapa fabricados y evaluar la protección contra la humedad que se logra imponer a la película de NFC al incluir PLA utilizando la metodología establecida.

7. Referencias

- [1] F. A. G. S. Silva, F. Dourado, M. Gama, y F. Poças, “Nanocellulose bio-based composites for food packaging”, *Nanomaterials*, vol. 10, n° 10, pp. 1–29, oct. 2020, doi: 10.3390/nano10102041.
- [2] J. Wang, M. Euring, K. Ostendorf, y K. Zhang, “Biobased materials for food packaging”, *Journal of Bioresources and Bioproducts*, vol. 7, n° 1, pp. 1–13, feb. 2022, doi: 10.1016/j.jobab.2021.11.004.
- [3] A. Sangroniz, J. B. Zhu, X. Tang, A. Etxeberria, E. Y. X. Chen, y H. Sardon, “Packaging materials with desired mechanical and barrier properties and full chemical recyclability”, *Nat Commun*, vol. 10, n° 1, dic. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-11525-x.
- [4] S. S. Nair, J. Zhu, Y. Deng, y A. J. Ragauskas, “High performance green barriers based on nanocellulose”, *Sustainable Chemical Processes*, vol. 2, n° 1, dic. 2014, doi: 10.1186/s40508-014-0023-0.
- [5] B. Wu, B. Geng, Y. Chen, H. Liu, G. Li, y Q. Wu, “Preparation and characteristics of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils from bamboo pulp and their oxygen-barrier application in PLA films”, *Front Chem Sci Eng*, vol. 11, n° 4, pp. 554–563, dic. 2017, doi: 10.1007/s11705-017-1673-8.
- [6] M. J. Kirwan, *Food and beverage packaging technology*. Wiley, 2011.
- [7] Rapra Technology Limited, *Handbook of Plastic Films*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, United Kingdom, 2003. [En línea]. Disponible en: <http://www.rapra.net>
- [8] Plastic Fabricators, “Plastic Fabricator Companies | Plastic Fabricator Services”. <https://www.plasticfabricator.com/plastic-fabricators/> (accedido 24 de marzo de 2023).
- [9] J. Wang, D. J. Gardner, N. M. Stark, D. W. Bousfield, M. Tajvidi, y Z. Cai, “Moisture and Oxygen Barrier Properties of Cellulose Nanomaterial-Based Films”, *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 6, n° 1, pp. 49–70, ene. 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b03523.
- [10] M. I. Sánchez-Tamayo, C. Vélez Pasos, y C. I. Ochoa-Martínez, “Methods for gas permeability measurement in edible films for fruits and vegetables: A review”, *Food Science and Technology (Brazil)*, vol. 41, n° 4, pp. 807–815, 2021, doi: 10.1590/fst.07520.
- [11] A. Ferrer, L. Pal, y M. Hubbe, “Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies”, *Ind Crops Prod*, vol. 95, pp. 574–582, ene. 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.11.012.

- [12] P. E. Keller y R. Kouzes, “Water Vapor Permeation in Plastics”, ene. 2017. [En línea]. Disponible en: <http://www.ntis.gov/ordering.htm>
- [13] ASTM, “Standard Test Methods for Gravimetric Determination of Water Vapor Transmission Rate of Materials”. 13 de septiembre de 2022. doi: 10.1520/E0096_E0096M-22.
- [14] K. Hettrich, M. Pinnow, B. Volkert, L. Passauer, y S. Fischer, “Novel aspects of nanocellulose”, *Cellulose*, vol. 21, n° 4, pp. 2479–2488, 2014, doi: 10.1007/s10570-014-0265-8.
- [15] A. Barhoum, *Handbook of Nanocelluloses*. Cham, Suiza: Springer, 2022.
- [16] D. Klemm *et al.*, “Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today’s state”, *Materials Today*, vol. 21, n° 7, pp. 720–748, sep. 2018, doi: 10.1016/j.mattod.2018.02.001.
- [17] S. Sun, S. Sun, X. Cao, y R. Sun, “The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials”, *Bioresour Technol*, vol. 199, pp. 49–58, ene. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.08.061.
- [18] P. Phanthong, P. Reubroycharoen, X. Hao, G. Xu, A. Abudula, y G. Guan, “Nanocellulose: Extraction and application”, *Carbon Resources Conversion*, vol. 1, n° 1, pp. 32–43, abr. 2018, doi: 10.1016/j.crcon.2018.05.004.
- [19] A. Dufresne, “Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial”, *Materials Today*, vol. 16, n° 6, pp. 220–227, 2013, doi: 10.1016/j.mattod.2013.06.004.
- [20] P. Thomas *et al.*, “Comprehensive review on nanocellulose: Recent developments, challenges and future prospects”, *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 110, oct. 2020, doi: 10.1016/j.jmbbm.2020.103884.
- [21] A. B. Perumal, R. B. Nambiar, J. A. Moses, y C. Anandharamakrishnan, “Nanocellulose: Recent trends and applications in the food industry”, *Food Hydrocoll*, vol. 127, jun. 2022, doi: 10.1016/j.foodhyd.2022.107484.
- [22] J. Wang, J. Tavakoli, y Y. Tang, “Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods – A review”, *Carbohydr Polym*, vol. 219, pp. 63–76, sep. 2019, doi: 10.1016/j.carbpol.2019.05.008.
- [23] M. Michelin, D. G. Gomes, A. Romani, M. de L. T. M. Polizeli, y J. A. Teixeira, “Nanocellulose production: Exploring the enzymatic route and residues of pulp and paper industry”, *Molecules*, vol. 25, n° 15, ago. 2020, doi: 10.3390/molecules25153411.

- [24] D. Miyashiro, R. Hamano, y K. Umemura, “A review of applications using mixed materials of cellulose, nanocellulose and carbon nanotubes”, *Nanomaterials*, vol. 10, n° 2, feb. 2020, doi: 10.3390/nano10020186.
- [25] B. Wu, B. Geng, Y. Chen, H. Liu, G. Li, y Q. Wu, “Preparation and characteristics of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils from bamboo pulp and their oxygen-barrier application in PLA films”, *Front Chem Sci Eng*, vol. 11, n° 4, pp. 554–563, dic. 2017, doi: 10.1007/s11705-017-1673-8.
- [26] R. A. Ilyas *et al.*, “Oxygen permeability properties of nanocellulose reinforced biopolymer nanocomposites”, *Mater Today Proc*, vol. 52, pp. 2414–2419, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.10.420.
- [27] L. Wang, C. Chen, J. Wang, D. J. Gardner, y M. Tajvidi, “Cellulose nanofibrils versus cellulose nanocrystals: Comparison of performance in flexible multilayer films for packaging applications”, *Food Packag Shelf Life*, vol. 23, mar. 2020, doi: 10.1016/j.fpsl.2020.100464.
- [28] A. H. Tayeb, M. Tajvidi, y D. Bousfield, “Enhancing the Oxygen Barrier Properties of Nanocellulose at High Humidity: Numerical and Experimental Assessment”, *Sustainable Chemistry*, vol. 1, n° 3, pp. 198–208, sep. 2020, doi: 10.3390/suschem1030014.
- [29] H. L. Nguyen *et al.*, “Biorenewable, transparent, and oxygen/moisture barrier nanocellulose/nanochitin-based coating on polypropylene for food packaging applications”, *Carbohydr Polym*, vol. 271, p. 118421, nov. 2021, doi: 10.1016/j.carbpol.2021.118421.
- [30] T. Kim, T. H. Tran, S. Y. Hwang, J. Park, D. X. Oh, y B. S. Kim, “Crab-on-a-tree: All biorenewable, optical and radio frequency transparent barrier nanocoating for food packaging”, *ACS Nano*, vol. 13, n° 4, pp. 3796–3805, abr. 2019, doi: 10.1021/acsnano.8b08522.
- [31] B. Wu, B. Geng, Y. Chen, H. Liu, G. Li, y Q. Wu, “Preparation and characteristics of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils from bamboo pulp and their oxygen-barrier application in PLA films”, *Front Chem Sci Eng*, vol. 11, n° 4, pp. 554–563, dic. 2017, doi: 10.1007/s11705-017-1673-8.
- [32] J. Mao, Y. Tang, R. Zhao, Y. Zhou, y Z. Wang, “Preparation of nanofibrillated cellulose and application in reinforced PLA/starch nanocomposite film”, *J Polym Environ*, vol. 27, n° 4, pp. 728–738, abr. 2019, doi: 10.1007/s10924-019-01382-6.
- [33] C. Amara, A. El Mahdi, R. Medimagh, y K. Khwaldia, “Nanocellulose-based composites for packaging applications”, *Curr Opin Green Sustain Chem*, vol. 31, oct. 2021, doi: 10.1016/j.cogsc.2021.100512.

- [34] M. P. Arrieta, E. Fortunati, F. Dominici, J. López, y J. M. Kenny, “Bionanocomposite films based on plasticized PLA-PHB/cellulose nanocrystal blends”, *Carbohydr Polym*, vol. 121, pp. 265–275, may 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.12.056.
- [35] R. Koppolu, J. Lahti, T. Abitbol, A. Swerin, J. Kuusipalo, y M. Toivakka, “Continuous Processing of Nanocellulose and Polylactic Acid into Multilayer Barrier Coatings”, *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 11, n° 12, pp. 11920–11927, mar. 2019, doi: 10.1021/acsami.9b00922.
- [36] R. E. Drumright, P. R. Gruber, y D. E. Henton, “Polylactic Acid Technology”, *ADVANCE MATERIAL*, vol. 12, n° 23, pp. 1841–1846, dic. 2000, doi: [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200012\)12:23%3C1841::AID-ADMA1841%3E3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200012)12:23%3C1841::AID-ADMA1841%3E3.0.CO;2-E).
- [37] R. M. Rasal, A. V. Janorkar, y D. E. Hirt, “Poly(lactic acid) modifications”, *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 35, n° 3, pp. 338–356, mar. 2010, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003.
- [38] G. Li *et al.*, “Synthesis and Biological Application of Polylactic Acid”, *Molecules*, vol. 25, n° 21, nov. 2020, doi: 10.3390/molecules25215023.
- [39] M. Holler *et al.*, “Polylactic acid as a promising sustainable plastic packaging for edible oils”, *Food Packag Shelf Life*, vol. 36, abr. 2023, doi: 10.1016/j.fpsl.2023.101051.
- [40] D. Garlotta, “A Literature Review of Poly(Lactic Acid)”, *J Polym Environ*, vol. 9, n° 2, 2001.
- [41] R. Auras, B. Harte, y S. Selke, “An overview of polylactides as packaging materials”, *Macromol Biosci*, vol. 4, n° 9, pp. 835–864, sep. 2004, doi: 10.1002/mabi.200400043.
- [42] L. K. Ncube, A. U. Ude, E. N. Ogunmuyiwa, R. Zulkifli, y I. N. Beas, “Environmental impact of food packaging materials: A review of contemporary development from conventional plastics to polylactic acid based materials”, *Materials*, vol. 13, n° 21, pp. 1–24, nov. 2020, doi: 10.3390/ma13214994.
- [43] S. V. G. Kumari, K. Pakshirajan, y G. Pugazhenthii, “Recent advances and future prospects of cellulose, starch, chitosan, polylactic acid and polyhydroxyalkanoates for sustainable food packaging applications”, *Int J Biol Macromol*, vol. 221, pp. 163–182, nov. 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.08.203.
- [44] Y. Michiels, P. Van Puyvelde, y B. Sels, “Barriers and chemistry in a bottle: Mechanisms in today’s oxygen barriers for tomorrow’s materials”, *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 7, n° 7, jun. 2017, doi: 10.3390/app7070665.
- [45] E. Fortunati, M. Peltzer, I. Armentano, L. Torre, A. Jiménez, y J. M. Kenny, “Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-

- biocomposites”, *Carbohydr Polym*, vol. 90, n° 2, pp. 948–956, oct. 2012, doi: 10.1016/j.carbpol.2012.06.025.
- [46] H. Fukuzumi, T. Saito, y A. Isogai, “Influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril length on film properties”, *Carbohydr Polym*, vol. 93, n° 1, pp. 172–177, mar. 2013, doi: 10.1016/j.carbpol.2012.04.069.
- [47] G. Albornoz-Palma, F. Betancourt, R. T. Mendonça, G. Chinga-Carrasco, y M. Pereira, “Relationship between rheological and morphological characteristics of cellulose nanofibrils in dilute dispersions”, *Carbohydr Polym*, vol. 230, feb. 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2019.115588.
- [48] K. Shanmugam, H. Doosthosseini, S. Varanasi, G. Garnier, y W. Batchelor, “Flexible spray coating process for smooth nanocellulose film production”, *Cellulose*, vol. 25, n° 3, pp. 1725–1741, mar. 2018, doi: 10.1007/s10570-018-1677-7.
- [49] K. Shanmugam, H. Nadeem, C. Browne, G. Garnier, y W. Batchelor, “Engineering surface roughness of nanocellulose film via spraying to produce smooth substrates”, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 589, feb. 2020, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124396.
- [50] K. Shanmugam, S. Varanasi, G. Garnier, y W. Batchelor, “Rapid preparation of smooth nanocellulose films using spray coating”, *Cellulose*, vol. 24, n° 7, pp. 2669–2676, jul. 2017, doi: 10.1007/s10570-017-1328-4.
- [51] K. Yuniarto, B. A. Welt, A. Purwanto, H. Karia Purwadaria, A. Abdellatief, y H. Karia, “Effect of Plasticizer on Oxygen Permeability of Cast Polylactic acid (PLA) Films Determined using Dynamic Accumulation Method”, *Journal of Applied Packaging Research*, vol. 6, n° 2, 2014.
- [52] G. B. Kiran, K. N. S. Suman, N. M. Rao, R. Uma, y M. Rao, “A study on the influence of hot press forming process parameters on mechanical properties of green composites using Taguchi experimental design”, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, vol. 3, n° 4, pp. 253–263, 2011, [En línea]. Disponible en: www.ijest-ng.com
- [53] I. Tharazi *et al.*, “Optimization of Hot Press Parameters on Tensile Strength for Unidirectional Long Kenaf Fiber Reinforced Polylactic-Acid Composite”, *Procedia Eng*, vol. 184, pp. 478–485, 2017, doi: 10.1016/j.proeng.2017.04.150.
- [54] R. Shorey y T. H. Mekonnen, “Sustainable paper coating with enhanced barrier properties based on esterified lignin and PBAT blend”, *Int J Biol Macromol*, vol. 209, pp. 472–484, jun. 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.04.037.
- [55] TAPPI, “Air resistance of paper (Gurley method) - (Revision of T 460 om-02)”. 2006.

- [56] C. Hopson, V. Rigual, M. V. Alonso, M. Oliet, y F. Rodriguez, “Eucalyptus bleached kraft pulp-ionic liquid inks for 3D printing of ionogels and hydrogels”, *Carbohydr Polym*, p. 120897, abr. 2023, doi: 10.1016/j.carbpol.2023.120897.
- [57] A. Andrade, S. Henríquez-Gallegos, G. Albornoz-Palma, y M. Pereira, “Effect of the chemical and structural characteristics of pulps of Eucalyptus and Pinus on the deconstruction of the cell wall during the production of cellulose nanofibrils”, *Cellulose*, vol. 28, n° 9, pp. 5387–5399, jun. 2021, doi: 10.1007/s10570-021-03848-0.
- [58] J. R. Rocca-Smith *et al.*, “Beyond Biodegradability of Poly(lactic acid): Physical and Chemical Stability in Humid Environments”, *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 5, n° 3, pp. 2751–2762, mar. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b03088.
- [59] “NIST Chemistry WebBook”. <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (accedido 22 de mayo de 2023).
- [60] C. Fuenmayor *et al.*, “Influence of the addition of microcrystalline cellulose (MMC) on structural properties of cellulose nanofibrils (NFC) suspensions and films”, *Cerme*, vol. 28, n° 1, abr. 2022, doi: 10.1590/01047760202228013077.

8. Anexos

Anexo A: Pruebas piloto realizadas al sistema de nebulización y resultados anómalos en películas de NFC

Anexo A.1: Pruebas piloto realizadas con el sistema de nebulización para obtener parámetros y metodología confiable

a) Presión de aire en el nebulizador: Se hizo variar la presión del aire usado en el equipo de pintura entre 1 a 5 kg/cm² en incrementos de 0,5 kg/cm². Se evaluó cualitativamente la acumulación de NFC sobre la tela de serigrafía.

Para presiones bajas (hasta 2 kg/cm²), la NFC no lograba dispersarse adecuadamente en el aire. La pistola se obstruía, lo que resultaba en la salida de gotas o chorros de material a través de la boquilla. Sin embargo, a una presión de 2,5 a 3 kg/cm², el material se nebulizaba de manera apropiada. Sobre los 3,5 kg/cm², el flujo de aire que salía del nebulizador era tan intenso que desplazaba y deformaba la capa de material ya formada sobre la tela de serigrafía.

b) Flujo de material y ángulo del abanico del nebulizador: En primer lugar, se varió el flujo de material dentro del rango permitido por el equipo. En segundo lugar, se ajustó el ángulo o apertura del abanico de material producido por el nebulizador. En ambos casos, se evaluó visualmente cómo se depositaba la NFC sobre una hoja de papel absorbente.

La modificación del flujo de material resultó ser un parámetro altamente sensible, ya que cualquier manipulación de la perilla tenía un gran efecto en la salida de material. Se observó que el flujo pasaba rápidamente de ser limitantemente bajo a excesivamente alto. Debido a esta sensibilidad, se decidió no continuar manipulando esta variable y se marcó la posición de la perilla que se consideró adecuada. Por otro lado, el ángulo de abanico de material nebulizado no presentó estos problemas de sensibilidad, y fue posible encontrar un punto óptimo en el cual el área nebulizada cubría la mayor parte del bastidor sin que hubiera grandes pérdidas de material sobre los bordes. Este punto óptimo también se marcó en la perilla correspondiente. Las marcas en cada perilla se presentan e indican en la Figura 8.1.



Figura 8.1: Acercamiento al nebulizador, indicando marcas en las perillas reguladoras de flujo y ángulo de abanico de material.

c) Posición del nebulizador: Se fijó el nebulizador a un soporte universal. Se hizo variar la altura a la cual se ubicaba la boquilla del nebulizador con respecto a la tela de serigrafía, específicamente se probó con 30, 40 y 50 cm de distancia. Luego se efectuó una caracterización visual rápida de la uniformidad de la capa de NFC depositada sobre la tela.

A una distancia de 30 cm la acumulación de material en la parte central del abanico era notable, y esta condición se mantenía incluso modificando el ángulo del abanico. Por otro lado, a 50 cm, la NFC nebulizada se depositaba incluso a puntos distantes del bastidor, y además cubría lentamente la superficie de la tela, por tanto, había que nebulizar por mucho tiempo, aumentando las pérdidas de material que no llegaba al bastidor. Finalmente, a 40 cm se obtuvo los mejores resultados, la dispersión de material sobre el bastidor no fue perfecta, pero se consideró suficientemente uniforme.

A una distancia de 30 cm, se obtuvo una notable acumulación de material en la parte central del abanico, y esta condición se mantenía incluso al modificar el ángulo del abanico. Por otro lado, a una distancia de 50 cm, la NFC nebulizada se depositaba hasta en puntos alejados del bastidor y cubría lentamente la superficie de la tela, por lo cual se requería un tiempo prolongado de nebulización para lograr una capa uniforme, lo que aumentaba las pérdidas de material que no llegaba al bastidor. Finalmente, a una distancia de 40 cm se obtuvieron los resultados más consistentes. La dispersión de material sobre el bastidor no era perfecta, pero era suficientemente uniforme.

d) Rotación del bastidor: Se fabricó un set de 4 películas de NFC de 15 segundos de nebulización. Para la primera se mantuvo fijo el bastidor, mientras que en las últimas 3, el bastidor se ubicó sobre una base giratoria manual de construcción propia. Esta base, además, fue posicionada en 3 puntos diferentes con respecto a la boquilla del nebulizador (0; 2,5 y 5 cm de desfase entre la boquilla del nebulizador y el eje de rotación), todo esto con el fin de encontrar la configuración que entregara la mejor distribución de material sobre la tela.

En la Figura 8.2 se presentan las películas obtenidas. Como era de esperarse, la película sin rotación se formó como una línea o banda en el bastidor. Por otro lado, las películas con rotación de bastidor presentaron mejoras en su uniformidad mientras mayor era el desfase entre la boquilla del nebulizador y el eje de rotación de bastidor. Cuando no existía desfase, la acumulación de material en el centro del bastidor fue notable, y la película obtenida fue significativamente más gruesa en el centro, lo que causó la formación de arrugas en el proceso de secado.

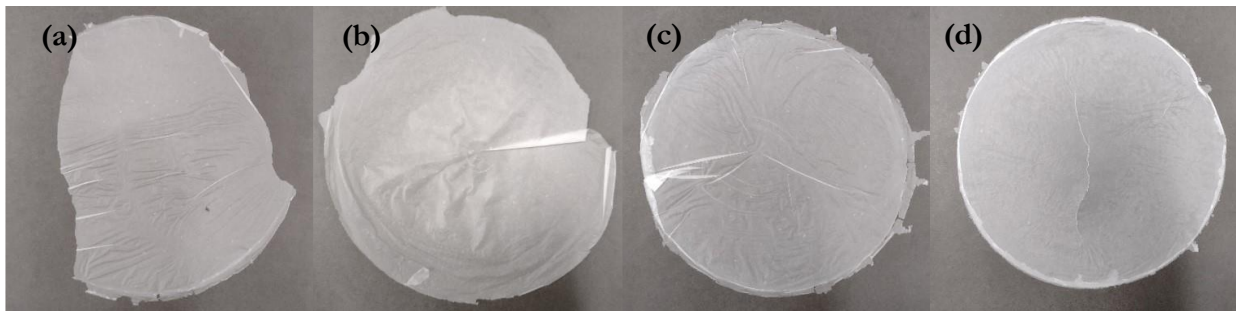


Figura 8.2: Películas obtenidas de las pruebas de rotación y alineación del bastidor, donde (a) sin rotación, (b) rotación con 0 cm desfase, (c) rotación con 2,5 cm desfase y (d) rotación con 5 cm desfase.

Un buen equilibrio entre acumulación en el centro y buena distribución general de material se obtuvo con la configuración de rotación con desfase de 5 cm entre el bastidor y la boquilla del nebulizador. Si bien el abanico de material sobrepasaba unos centímetros el centro del bastidor, fue lo justo para lograr un buen recubrimiento en el resto del bastidor sin sobresaturar el centro. Una representación de lo anterior descrito se ilustra en la Figura 8.3.

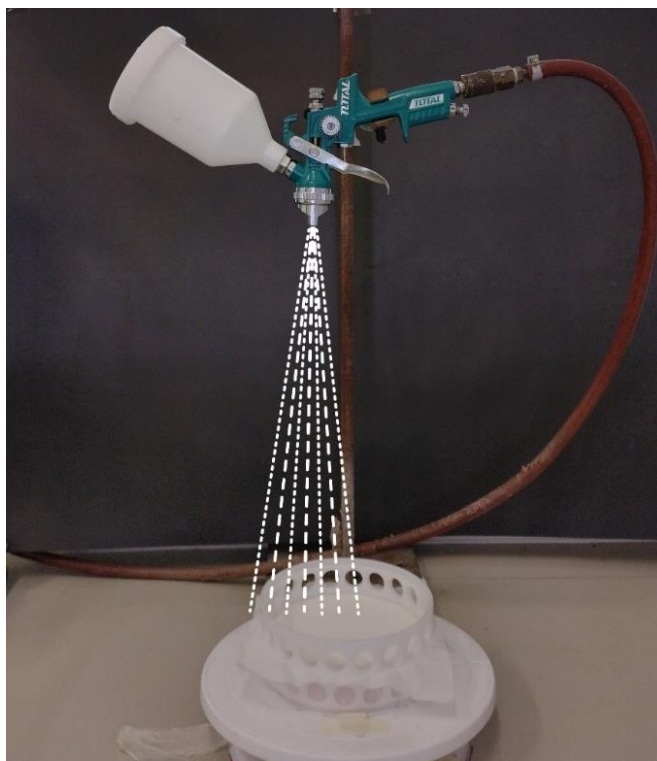


Figura 8.3: Representación gráfica del abanico de material nebulizado sobre el bastidor.

e) **Tiempo de nebulización:** Se evaluó cualitativamente las películas producidas al nebulizar durante 10, 15, 20, 25 y 30 segundos.

En la Figura 8.4 se presentan las cuatro películas obtenidas que fue posible extraer.

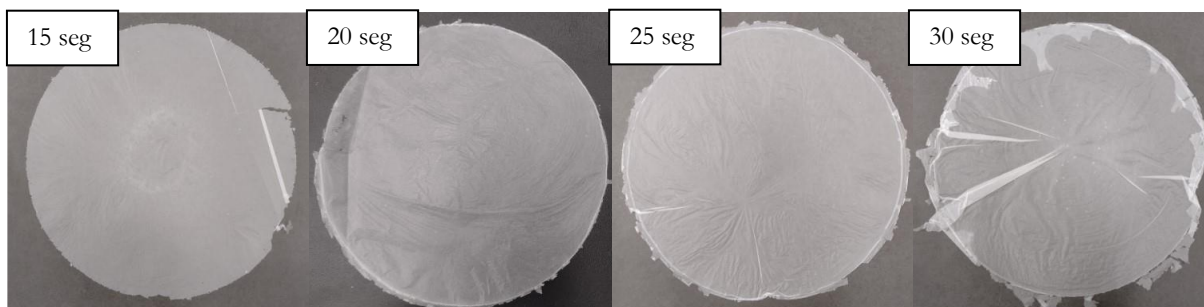


Figura 8.4: Películas obtenidas en pruebas piloto de tiempo de nebulización, donde “seg” son segundos de nebulización.

La película obtenida con de 10 segundos de nebulización resultó demasiado delgada como para poder extraerla por completo de la tela de serigrafía, e incluso se identificaron zonas donde no se logró una completa cobertura con NFC. Por otro lado, todas las películas obtenidas con tiempos de nebulización superiores fueron lo suficientemente resistentes como para poder extraerlas por completo del bastidor.

Como era de esperar, a medida que se aumentaba el tiempo de nebulización, la película presentaba un mayor espesor y opacidad. Las películas nebulizadas durante 15, 20 y 25 segundos no mostraron anomalías significativas y se secaron correctamente. Sin embargo, la película nebulizada durante 30 segundos fue demasiado gruesa y presentó problemas de secado, lo que resultó en arrugas a lo largo de su estructura.

f) Secado acelerado en estufa/horno: Se fabricaron múltiples películas de 15, 20 y 25 segundos de nebulización, las cuales fueron secadas en estufa (THU 60/60, Heraeus) a 30, 40 y 50°C. Por otro lado, se efectuaron pruebas a condiciones idénticas en horno vacío (Modelo JSVO-60T, JSR).

Lamentablemente no se cuenta con un set completo de fotografías de las películas resultantes, pero, la situación que se ilustra en la Figuras 8.5 es un ejemplo representativo de todas las películas obtenidas en estos intentos de secado acelerado usando estufa u horno.

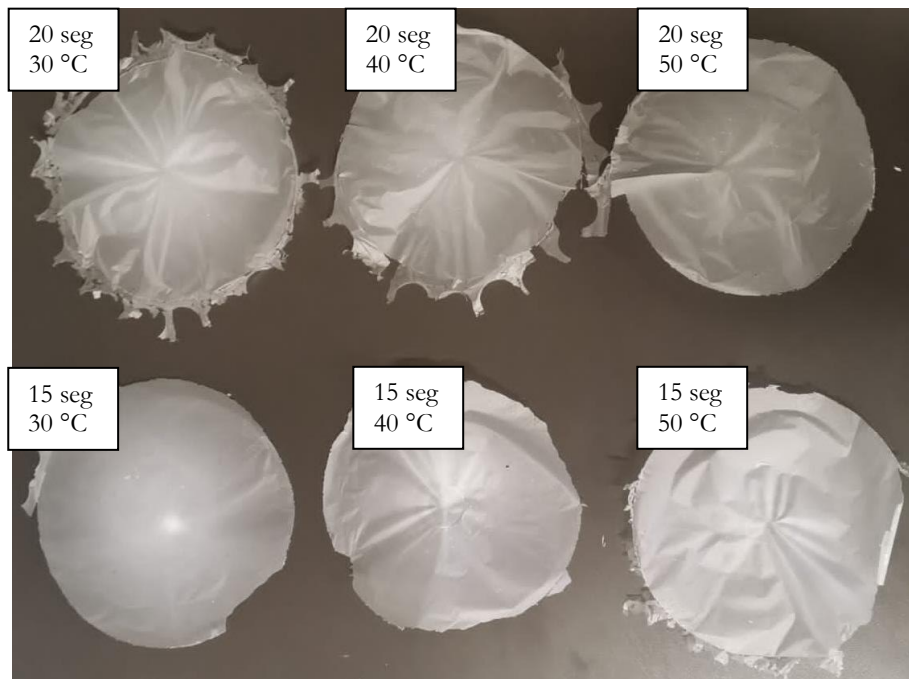


Figura 8.5: Películas de 15 y 20 segundos de nebulización secadas en estufa THU 60/60 a temperaturas de 30, 40 y 50 °C.

Aunque en la fotografía se muestran solo algunas de las películas fabricadas, estos resultados fueron representativos para todas las películas evaluadas, independientemente de si se utilizaba el horno de vacío o la estufa. Como se observa en la figura, prácticamente todas las películas presentaron arrugas en su superficie debido a un secado acelerado no uniforme.

La convección forzada con la que contaba la estufa resultó problemática. Por un lado, secaba rápidamente los bordes de la película, pero no la sección central, lo que generaba diferencias en el grado de contracción de las fibras, y, por tanto, arrugas. Además, el flujo convectivo era tan intenso que muchas de las películas se desprendían de la tela de serigrafía.

Por otro lado, el horno de vacío presentaba otro inconveniente. Al estar completamente sellado, no permitía el escape del vapor, lo que provocaba que las películas en proceso de secado tuvieran un alto contenido de humedad, causando de igual manera diferencias de contracción en las fibras, y por consiguiente, arrugas en la película.

Temperaturas de secado cercanas a los 30 °C fueron las únicas que lograron, en algunos casos, secar la película de manera uniforme sin causar arrugas. Sin embargo, tanto el horno como la estufa disponibles no eran adecuados debido a los otros factores previamente mencionados. Como resultado, se optó por el secado a condiciones ambiente como ruta a seguir.

Nota A: Desde principios de mayo de 2023, se cuenta con la disponibilidad de un equipo tipo “incubadora”, la cual que puede operar a una temperatura de 30 °C sin convección forzada y con suficiente ventilación. Sería recomendable realizar un par de pruebas de secado utilizando este equipo, ya que podría resultar adecuado para lograr un secado acelerado y uniforme sin dañar las películas.

g) Secado con papel absorbente/celulosa FLUF: Se fabricaron seis películas de 20 segundos, tres de ellas se hicieron solo con la esponja absorbente bajo la tela de serigrafía, mientras que las restantes se fabricaron posicionando una capa papel y una capa de celulosa FLUF entre la tela y la esponja.

Las seis películas obtenidas presentaron una apariencia similar, sin mostrar arrugas ni anomalías. La principal diferencia fue el tiempo de secado. Las películas fabricadas solo con la esponja en el bastidor como medio absorbente requirieron de un poco más de 48 horas para secarse por completo, mientras que las películas fabricadas con los elementos absorbentes adicionales (una capa de papel absorbente y una capa de celulosa FLUF) se secaron completamente en menos de 30 horas. Con base en estos resultados, se incluye en la metodología el uso de estos elementos extra de secado.

Anexo A.2: Películas de NFC anómalas/fallidas y sus posibles causas

En este anexo se presentan algunos ejemplos de películas fallidas, principalmente debido a dos razones. La primera razón es el aumento de la temperatura ambiental a finales de noviembre de 2022, y la segunda razón se debe a problemas en la tensión de la tela de serigrafía al momento de armar el bastidor.

Con el aumento de la temperatura ambiental a finales del 2022 e inicios del 2023, múltiples películas de NFC de 25 segundos de nebulización presentaron fallos similares. Tres ejemplos de estos se muestran en la Figura 8.6.

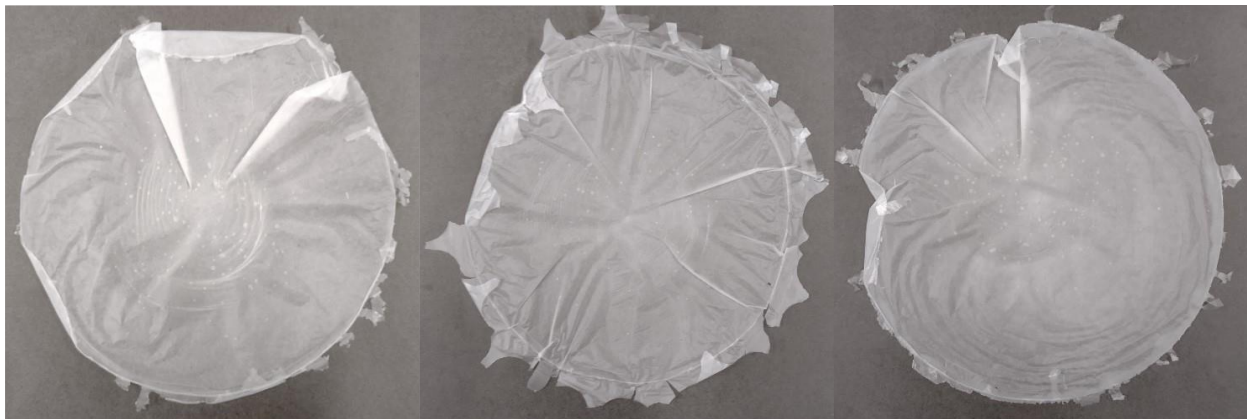


Figura 8.6: Ejemplos de películas de NFC fallidas a causa de aumento de temperatura ambiental.

Como se puede apreciar en la Figura 8.6, las películas se contrajeron y arrugaron excesivamente y, además presentan burbujas de aire atrapadas en su interior. Al nebulizar fue posible notar que el flujo de material que salía del nebulizador era levemente superior a lo normal de semanas anteriores, y esto podría deberse a la mayor temperatura ambiental. Por si sola, la pequeña cantidad extra de material en el centro de la película no debería haber sido un problema, pero aun así las películas se contrajeron, y aquí fue donde realmente se notó el efecto del cambio de temperatura a lo largo del día. Si bien estas películas se secaron más rápido, este secado fue irregular debido al cambio de temperatura drástico que había a lo largo del día y la noche.

Algunas medidas que se tomaron para atenuar esta situación fueron; nebulizar por tiempos menores a 25 segundos, y realizar el reposo/secado de las películas lejos de ventanas y en lugares sin corrientes de aire, específicamente al interior de una repisa. Otra medida que mostró resultados positivos fue el

mantener la habitación de trabajo con el aire acondicionado encendido a una temperatura de 23 °C durante el periodo de nebulización y secado de las películas.

Por otro lado, ejemplos de películas que fallaron por problemas de tensión en la tela de serigrafía montada en el bastidor se encuentran en la Figura 8.7.



Figura 8.7: Ejemplos de películas de NFC fallidas a causa de problemas de tensión en la tela.

Este tipo de película fallida (Figura 8.7) se caracterizaba por la presencia de arrugas en su superficie, bordes delgados y una clara acumulación de material al centro a causa de la gravedad. Como la razón de la falla era una mala tensión en la tela de serigrafía, obviamente la forma de evitar el problema era asegurar un encaje apretado entre las piezas plásticas del bastidor con tal de mantener la tela tirante.

Anexo B: Ensayos preliminares de formación de películas de PLA por compresión

Primer Intento: Se precalentó la prensa y planchas de acero usadas para la compresión. Una vez se llegó a los 190 °C, se posicionó la pieza rectangular de PLA entre las planchas de acero y se realizó una única compresión a 5 MPa durante 40 segundos.

La película obtenida presentaba múltiples burbujas a lo largo de toda su superficie, y se determinó que esto se debía a la pequeña cantidad de humedad que el PLA había adquirido durante su almacenamiento y transporte después del secado.

Segundo Intento: Se repitió el mismo proceso de precalentamiento, pero se fijó la presión mínima de la prensa en 1 MPa y se mantuvo la presión máxima en 5 MPa. Se llevó a cabo una compresión por partes, comenzando con una precompresión a 1 MPa durante 30 segundos, seguida de la apertura de la prensa durante 15 segundos para permitir el escape del exceso de humedad. Finalmente, se realizó la compresión completa a 5 MPa durante 30 segundos.

La película obtenida no presentaba tantas burbujas, pero su espesor seguía siendo alto ($>100 \mu\text{m}$). Con el fin de esparcir aún más el PLA fundido se tomó la decisión de aumentar la presión de compresión

Tercer Intento: Los pasos iniciales fueron similares al caso anterior, pero se modificó la presión máxima a 8 MPa. Se realizó una compresión por partes, comenzando con una precompresión a 1 MPa durante 35 segundos, seguida de la apertura de la prensa durante 10 segundos, y finalizando con una compresión a 8 MPa durante 40 segundos.

Efectivamente se logró una película más delgada, pero la distribución de material fue irregular.

Cuarto Intento: En este último caso, en lugar de realizar solo un ciclo de precompresión y compresión, se llevaron a cabo dos ciclos consecutivos. El primer ciclo consistió en una precompresión a 1 MPa durante 35 segundos, seguida de la apertura de la prensa durante 15 segundos, y finalmente una compresión a 5 MPa durante 40 segundos. El segundo ciclo, que se realizó inmediatamente después del primero, incluyó una precompresión a 1 MPa durante 35 segundos, una apertura de la prensa durante 15 segundos, y se finalizó con una compresión a 8 MPa durante 40 segundos.

Este último intento se consideró exitoso y se estableció como la metodología a seguir.

Anexo C: Procedimiento de operación de equipo montado para pruebas de barrera a oxígeno.

La secuencia de pasos a realizar para una correcta operación del equipo montado se lista a continuación:

Preparación de la muestra:

1. Recortar la muestra a una forma circular de un diámetro aproximado de 5 cm
2. Climatizar la muestra a medir durante un mínimo de 72 horas antes de realizar mediciones.

Preparación del equipo de oxígeno montado:

3. Revisar los indicadores de presión presentes al tope del cilindro de oxígeno (Ver Figura 8.8).
4. Comprobar el estado de funcionamiento de las válvulas reguladoras de paso gas. Estas son la válvula V.1, la llave V.2 y la válvula V.3. (Ver Figura 8.8)

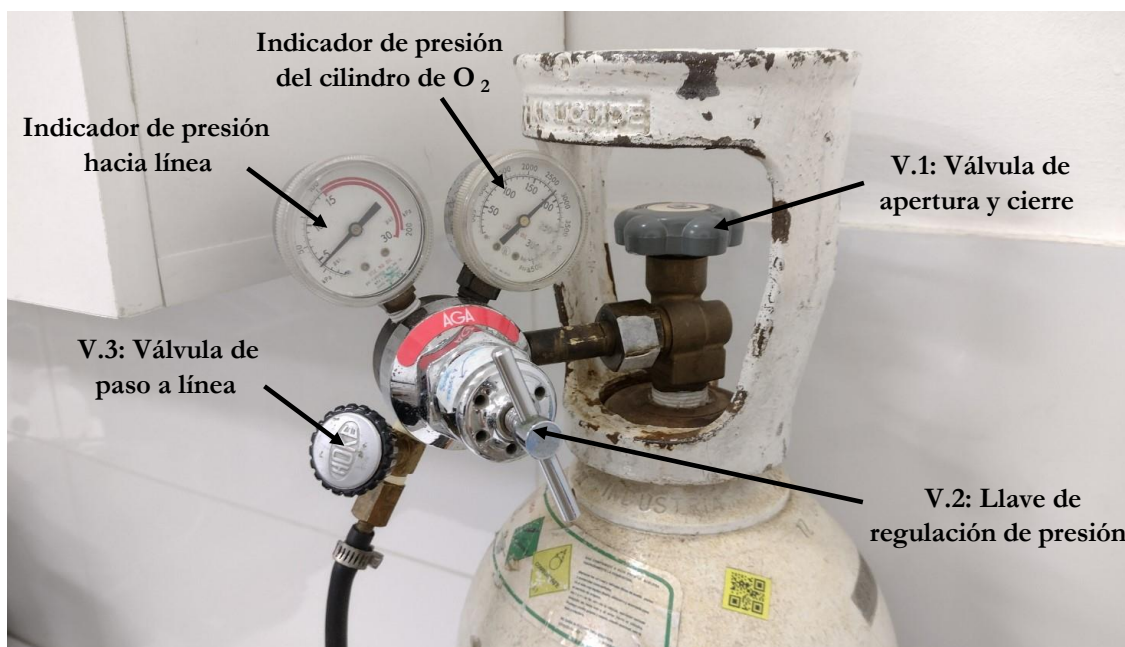


Figura 8.8: Medidores de presión y válvulas presentes en el cilindro de oxígeno del equipo montado.

5. Cerciorarse de que la cantidad de oxígeno presente en el cilindro es suficiente para las mediciones a realizar.
6. Comprobar el nivel y tipo de líquido en el manómetro en U, ya sea agua o mercurio, dependiendo de la presión a la que se realizaran las mediciones.

7. Cebarr el flujómetro de burbuja haciendo pasar un flujo muy pequeño de oxígeno, permitiendo la formación y acenso de burbujas para formar un recubrimiento húmedo en las paredes internas del vidrio. Para esto abrir la válvula V.1 y lentamente la V.3.

Inserción y sujeción de la muestra:

8. Con la válvula V.3 completamente cerrada, abrir la unión americana que actúa como cartucho para muestras (ver Figura 8.9)



Figura 8.9: Cartucho para muestras cerrado (Izquierda) y abierto (Derecha) junto con sus sellos de goma.

9. Posicionar la muestra circular entre los sellos de goma (confirmar una buena alineación entre los sellos) y cerrar el cartucho firmemente.

Mediciones de flujo:

10. Abrir lentamente la válvula V.3 y cerciorarse usando el manómetro en U que la presión hacia la muestra sea correcta. La U de vidrio se encuentra por delante de un papel milimetrado para facilitar la lectura de diferencia de presión (ver Figura 8.10). En caso de necesitar aumentar o disminuir la presión, ajustar con la llave V.2.
11. Apretar suavemente la pera de goma (ver Figura 8.10) hasta que el agua con jabón forme una capa sobre la entrada de gas al flujómetro.
12. Luego de obtener un desplazamiento estable de las burbujas a lo largo del flujómetro, medir el tiempo que tarda una burbuja en subir desde una marca inicial de volumen hasta una marca final previamente establecida, por ejemplo, desde la marca de 0 mL hasta la de 100 mL. Repetir esta medición un mínimo de tres veces.

13. Finalizado el set de mediciones para una muestra, cerrar la válvula V.3 y extraer la muestra del cartucho adaptador.
14. Ingresar siguiente muestra y repetir los pasos 9 a 13.
15. Terminada la totalidad de mediciones, cerrar firmemente las válvulas V.1 y V.3. Revisar múltiples veces que la válvula V.1 está completamente cerrada
(VALVULA V.3 DEBE QUEDAR COMPLETAMENTE CERRADA EN TODO MOMENTO QUE EL EQUIPO NO ESTÉ EN USO)

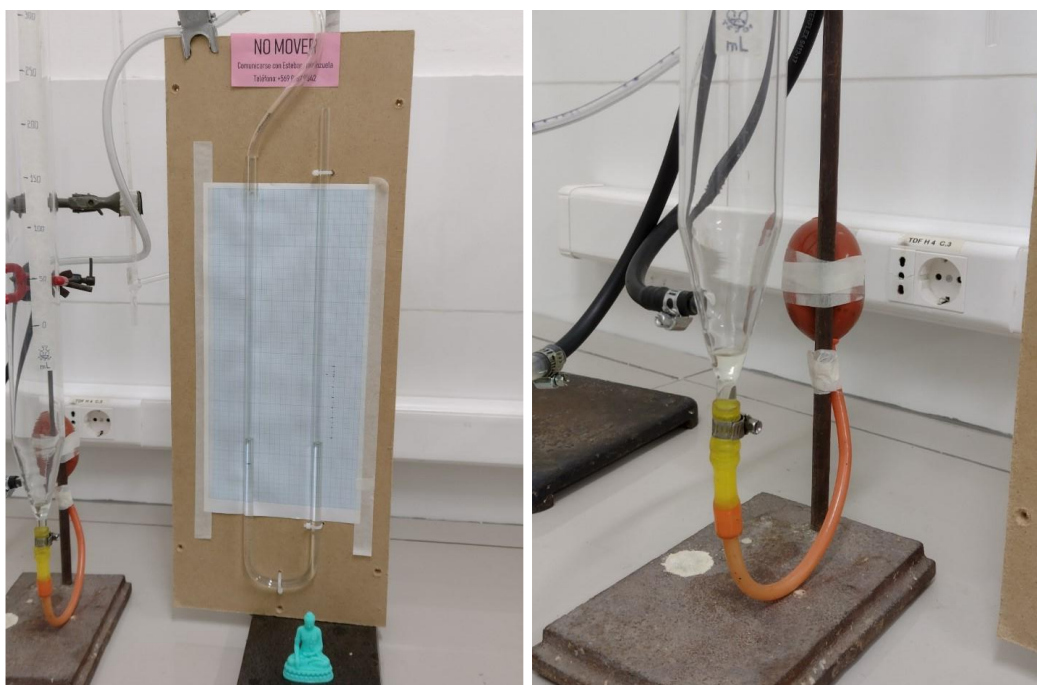


Figura 8.10: (a) Manómetro de tipo U del equipo montado y (b) pera de goma con agua jabonosa.

Nota B: En caso de realizar mediciones de flujos pequeños, con un menor cambio de volumen, están disponibles dos flujómetros extra. Simplemente se debe realizar el cambio de aparatos (Figura 8.11)



Figura 8.11: Flujómetros alternativos de menor volumen.

Anexo D: Resultados pruebas preliminares de permeabilidad al O₂ usando equipo montado

Los resultados preliminares de paso de oxígeno para las cuatro muestras de PLA evaluadas se entregan en la Tabla 8.1. Estos resultados fueron los que permitieron dilucidar que algo estaba funcionando mal en el equipo montado.

Tabla 8.1: Resultados preliminares de flujo promedio a través de muestras de PLA y la permeabilidad obtenida. Cada medición se realizó por triplicado.

Muestra	PLA (a)	PLA (d)	PLA (f)	PLA (g)
Espesor (μm)	162	123	102	92
Presión aplicada según manómetro del cilindro (kPa)	26	80	80	50
Volumen de paso (mL)	2	1	1	1
Tiempo promedio (seg)	1115	11394	801	508
Permeabilidad ($\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$)	68.249.719	873.223	9.703.876	15.319.701

Las permeabilidades del PLA reportadas en la bibliografía, como se muestra en la Tabla 3.1, son de aproximadamente $305.005 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ [9] y de $10.000 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ [44]. Basándose en esta información, resulta evidente que las mediciones realizadas con el equipo montado no son correctas, ya que muestran resultados con órdenes de magnitud mayores a los valores reportados. Esto lleva a la conclusión de que los sellos del equipo no eran adecuados y permitían el paso de parte del oxígeno entre los bordes de la película.

Anexo E: Resultados numéricos de las pruebas realizadas

En este anexo final se presentan en tablas todos los resultados numéricos de las pruebas realizadas, utilizados para construir los gráficos presentes en las secciones de resultados.

Perfil de espesores de las películas NFC

Tabla 8.2: Espesores promedio \pm desviaciones estándar de las películas de NFC de 15 segundos de nebulización.

Lote	NFC-15seg Lote #1	NFC-15seg Lote #2	NFC-15seg Lote #2
Posición desde el borde (cm)	Espesor (μm)		
0,9	9 ± 1	9 ± 1	11 ± 1
1,7	10 ± 0	10 ± 0	12 ± 1
2,5	11 ± 0	11 ± 0	12 ± 1
3,4	13 ± 1	13 ± 1	13 ± 1
4,5	14 ± 1	14 ± 2	13 ± 1
5,5	16 ± 0	17 ± 1	13 ± 2
6,5	18 ± 1	18 ± 1	13 ± 2
7,5	19 ± 1	19 ± 1	13 ± 2
8,5	18 ± 1	18 ± 1	13 ± 2
9,5	17 ± 1	17 ± 1	13 ± 1
10,5	15 ± 1	16 ± 1	13 ± 1
11,4	13 ± 1	14 ± 1	13 ± 0
12,0	12 ± 1	12 ± 1	12 ± 1
12,9	11 ± 1	11 ± 1	12 ± 1
13,8	9 ± 0	9 ± 0	11 ± 1

Tabla 8.3: Espesores promedio \pm desviaciones estándar de las películas de NFC de 20 segundos de nebulización.

Lote	NFC-20seg Lote #1	NFC-20seg Lote #2	NFC-20seg Lote #3
Posición desde el borde (cm)	Espesor (μm)		
0,9	12 \pm 3	11 \pm 1	16 \pm 2
1,7	14 \pm 3	12 \pm 2	17 \pm 2
2,5	16 \pm 4	13 \pm 1	18 \pm 2
3,4	20 \pm 2	15 \pm 1	22 \pm 2
4,5	24 \pm 1	17 \pm 0	25 \pm 2
5,5	28 \pm 3	20 \pm 1	29 \pm 3
6,5	29 \pm 4	22 \pm 1	31 \pm 2
7,5	29 \pm 4	24 \pm 1	32 \pm 1
8,5	28 \pm 3	22 \pm 1	31 \pm 2
9,5	25 \pm 2	20 \pm 1	27 \pm 2
10,5	23 \pm 1	17 \pm 1	24 \pm 3
11,4	20 \pm 1	15 \pm 2	22 \pm 3
12,0	17 \pm 1	14 \pm 1	21 \pm 3
12,9	15 \pm 0	12 \pm 1	17 \pm 3
13,8	14 \pm 2	11 \pm 1	15 \pm 3

Tabla 8.4: Espesores promedio \pm desviaciones estándar de las películas de NFC de 25 segundos de nebulización.

Lote	NFC-25seg Lote #1	NFC-25seg Lote #2	NFC-25seg Lote #3
Posición desde el borde (cm)	Espesor (μm)		
0,9	13 \pm 1	12 \pm 0	16 \pm 2
1,7	15 \pm 1	13 \pm 1	17 \pm 2
2,5	17 \pm 1	14 \pm 0	20 \pm 3
3,4	20 \pm 2	16 \pm 0	21 \pm 2
4,5	23 \pm 1	18 \pm 1	24 \pm 3
5,5	27 \pm 1	21 \pm 1	27 \pm 2
6,5	28 \pm 2	24 \pm 1	30 \pm 2
7,5	30 \pm 2	24 \pm 1	31 \pm 2
8,5	30 \pm 2	23 \pm 1	29 \pm 1
9,5	26 \pm 2	21 \pm 1	27 \pm 2
10,5	23 \pm 3	18 \pm 1	25 \pm 2
11,4	20 \pm 3	15 \pm 1	21 \pm 0
12,0	16 \pm 2	14 \pm 1	20 \pm 1
12,9	14 \pm 3	12 \pm 1	18 \pm 1
13,8	12 \pm 3	12 \pm 1	15 \pm 1

Relación gramaje-espesor en películas de NFC

Tabla 8.5: Gramajes y espesores promedio de un total de 26 muestras uniformes seleccionadas del conjunto total de muestras usadas para la construcción de los perfiles de espesores.

Gramaje de la muestra (g/m²)	Espesor de la muestra (μm)
31,6	37,3
30,9	35,3
28,0	31,3
21,1	25,0
16,3	22,0
22,9	29,0
22,8	27,7
24,2	29,3
32,4	31,0
18,0	23,7
16,9	22,3
16,2	22,0
18,4	22,7
16,9	24,0
19,8	23,7
26,0	33,0
23,3	30,7
22,2	30,3
26,9	31,0
23,8	28,0
25,3	30,7
8,6	14,3
11,8	17,3
8,1	14,0
12,4	18,7
12,7	18,7

Espesores de películas de PLA

Tabla 8.6: Espesores \pm desviaciones estándar de las muestras circulares de películas de PLA.

Película #	Espesor (μm)
PLA (a)	162 \pm 26
PLA (b)	112 \pm 13
PLA (c)	146 \pm 4
PLA (d)	123 \pm 4
PLA (e)	139 \pm 9
PLA (f)	102 \pm 3
PLA (g)	92 \pm 5
PLA (h)	72 \pm 8
PLA (i)	110 \pm 19
PLA (j)	118 \pm 8

Espesores de películas Multicapa

Tabla 8.7: Espesores promedio \pm desviación estándar de las capas de PLA y NFC correspondientes a muestras circulares de películas multicapa.

Tipo Película	PLA	NFC
	Espesor (μm)	
MC-20seg (a)	98,3 \pm 8,6	24,6 \pm 4,8
MC-20seg (b)	42,8 \pm 3,9	24,2 \pm 1,6
MC-25seg (a)	74,9 \pm 17,1	29,7 \pm 4,0
MC-25seg (b)	130,8 \pm 13,5	29,9 \pm 1,5
MC-25seg (c)	69,7 \pm 3,8	28,3 \pm 4,0

Comparación entre equipo montado y equipo para medir porosidad

Tabla 8.8: Tiempo promedio \pm desviación estándar necesario para el paso de 100 mL de gas, a una presión de 1,22 kPa, obtenido para las diferentes muestras de papeles usando el equipo montado (Oxígeno) y el porosímetro Gurley-Hills S.P.S. (Aire).

Tipo de papel	Equipo Montado (Oxígeno)	Gurley-Hills S.P.S. (Aire)
	Tiempo (segundos)	
P. Impresión	12,4 \pm 1,0	10,1 \pm 0,4
P. Kraft (a)	35,6 \pm 2,1	28,5 \pm 1,8
P. Kraft (b)	52,6 \pm 1,0	39,7 \pm 0,6
P. Kraft (c)	40,2 \pm 0,5	28,9 \pm 1,7

Porosidad de las películas fabricadas (NFC, PLA y MC)

Tabla 8.9: Tiempo promedio \pm desviación estándar necesario para el desplazamiento de 100 mL de aire en el porosímetro Gurley-Hills S.P.S. para muestras de películas de NFC, PLA y MC.

Tipo de material	Tiempo (segundos)
NFC-15seg	6.817 \pm 647
NFC-20seg	12.796 \pm 597
NFC-25seg	13.572 \pm 580
PLA	73.584
MC-25seg (Lado NFC)	13.150 \pm 563
MC-25seg (Lado PLA)	71.858

Barrera al vapor de agua

Tabla 8.10: Espesores y resultados de velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR) y permeancia al vapor de agua (WVP) obtenidos para las películas de NFC, PLA y MC.

Tipo de Película	Espesor (μm)	WVTR ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$)	WVP ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{kPa}$)
PLA (a)	146	13,84	7,43
PLA (b)	123	14,43	7,75
PLA (c)	102	15,04	8,08
NFC-20seg (a)	26	141,01	75,73
NFC-20seg (b)	27	135,08	72,54
NFC-20seg (c)	27	125,19	67,23
MC-20seg (a)	62,8 – 24,2	21,65	11,63
MC-20seg (b)	98,3 – 24,6	17,27	9,28
MC-25seg (a)	130,8 - 29,9	10,57	5,68

Anexo F: Fotografías por microscopio óptico de las películas multicapa

En esta sección anexa se presentan las fotografías por microscopio óptico de los cortes transversales realizados a las películas multicapa para su caracterización y medición de espesor.

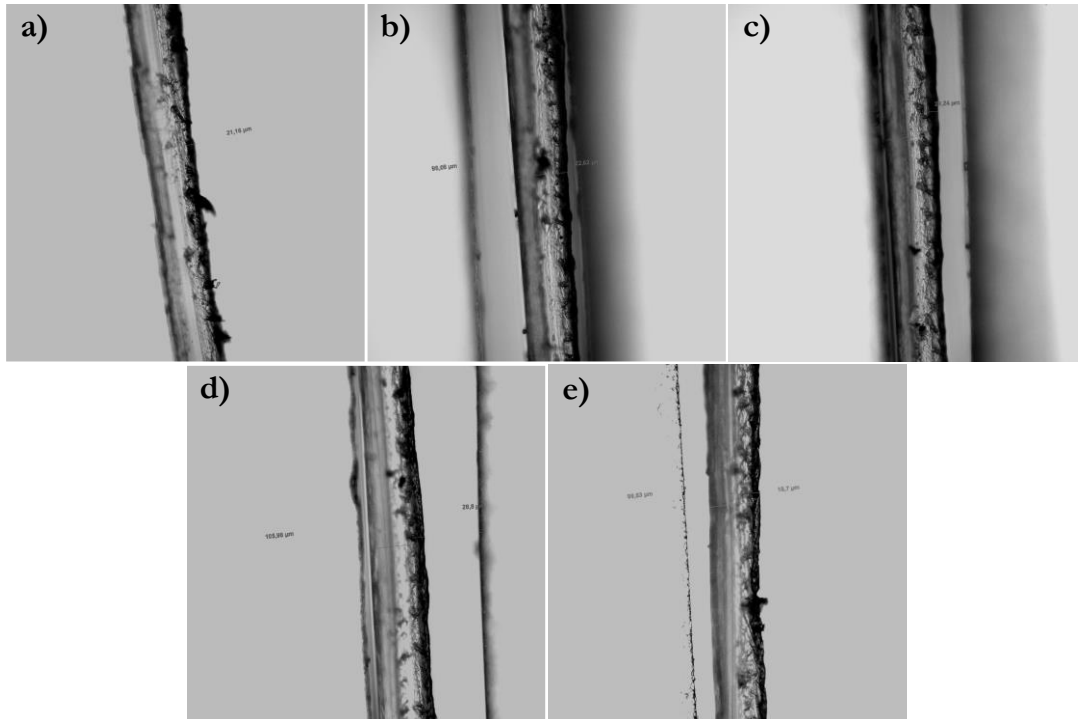


Figura 8.12: Fotografías y mediciones de espesor en los cinco puntos evaluados a lo largo del corte transversal realizado a la sección central de la película multicapa MC-20seg (a).

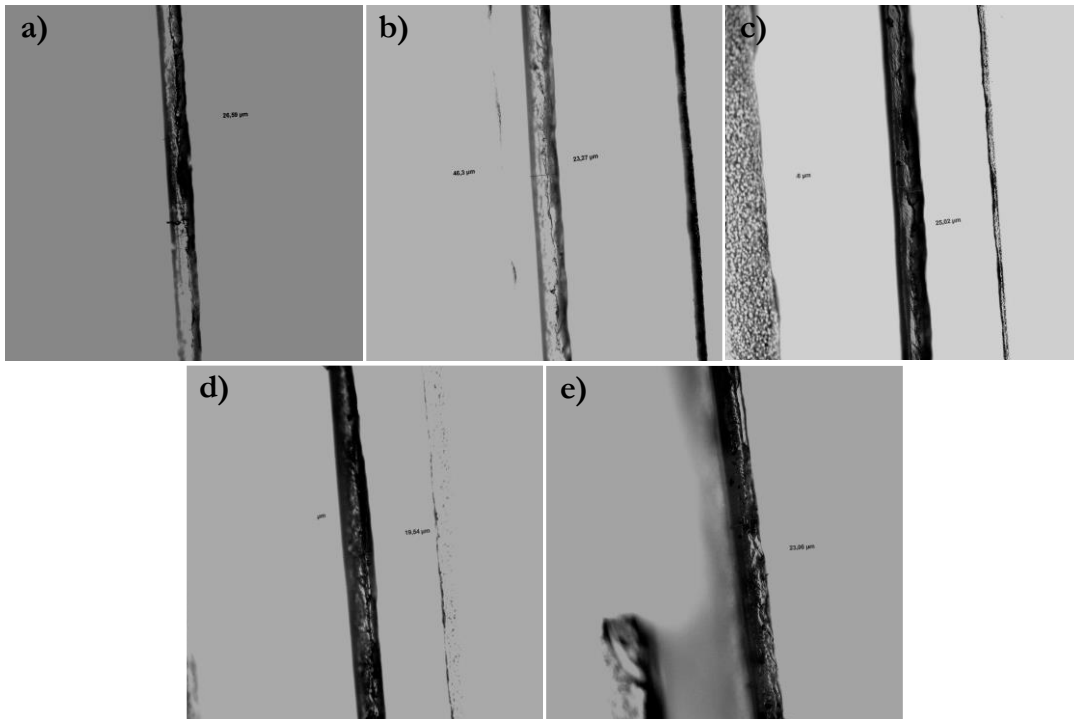


Figura 8.13: Fotografías y mediciones de espesor en los cinco puntos evaluados a lo largo del corte transversal realizado a la sección central de la película multicapa MC-20seg (b).

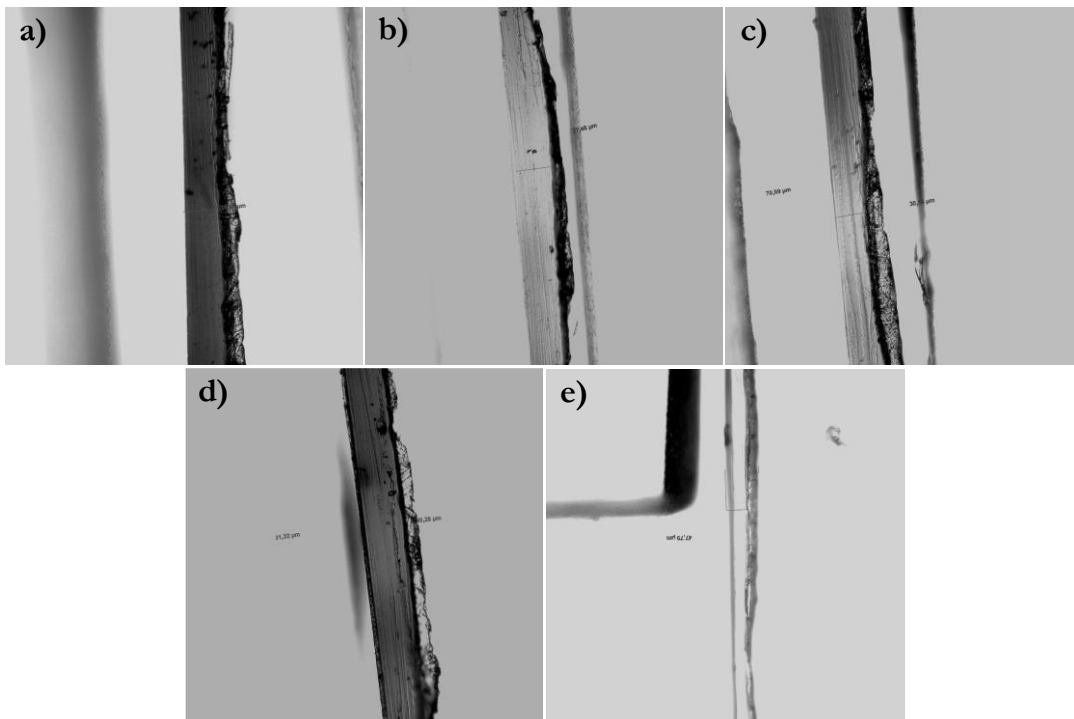


Figura 8.14: Fotografías y mediciones de espesor en los cinco puntos evaluados a lo largo del corte transversal realizado a la sección central de la película multicapa MC-25seg (a).

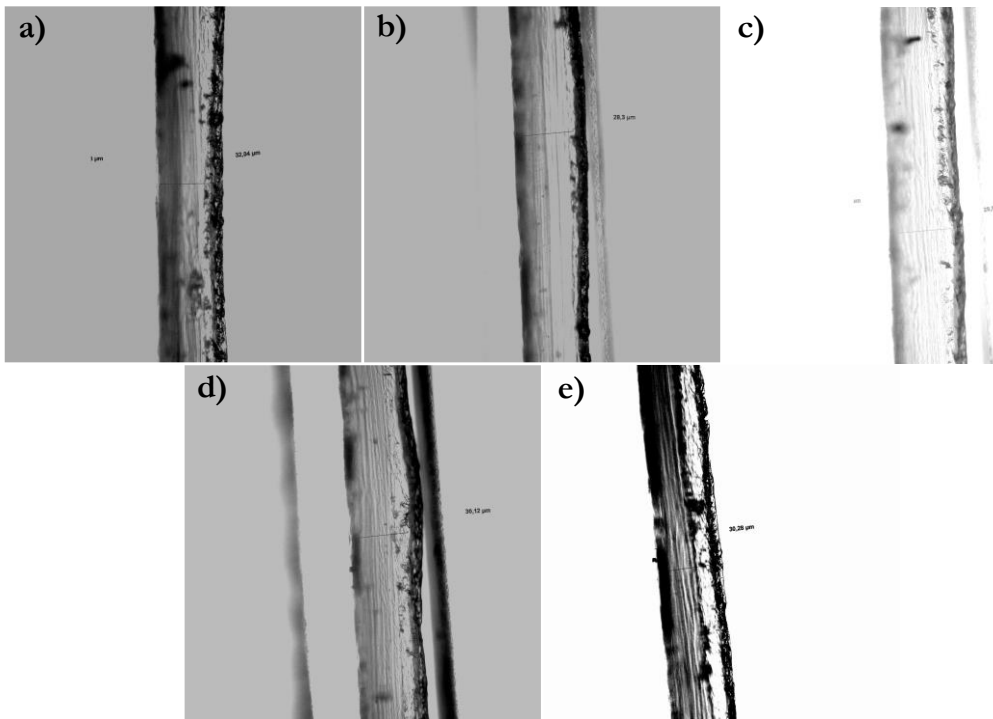


Figura 8.15: Fotografías y mediciones de espesor en los cinco puntos evaluados a lo largo del corte transversal realizado a la sección central de la película multicapa MC-25seg (b).

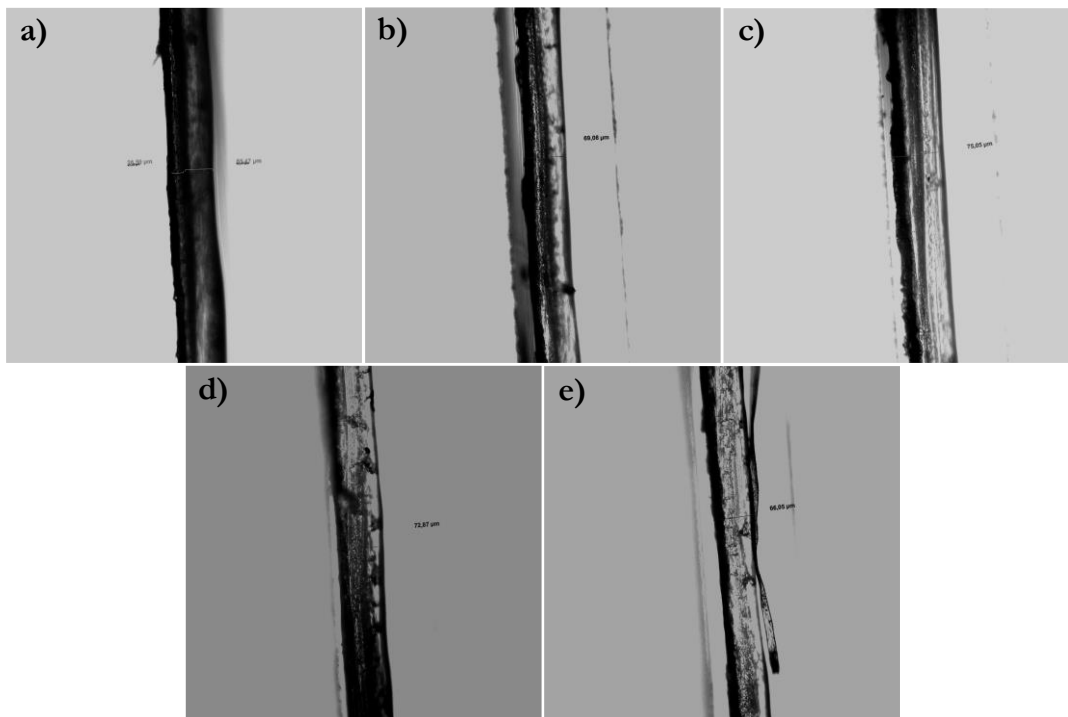


Figura 8.16: Fotografías y mediciones de espesor en los cinco puntos evaluados a lo largo del corte transversal realizado a la sección central de la película multicapa MC-25seg (c).