

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



Escuela Superior de Apan

LICENCIATURA EN INGENIERIA EN NANOTECNOLOGÍA

TESIS DE LICENCIATURA

Incorporación de Montmorillonita en Películas Multicapa de PBAT para Envasado de Alimentos

Para obtener el título de
Licenciado en Ingeniería en Nanotecnología

P R E S E N T A

Isaac González Granados

No de cuenta: 406250

Directores:

Dra. Adriana Berenice Espinoza Martínez

Dra. María del Pilar Gutiérrez Amador

Apan, Hgo., junio de 2025



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Escuela Superior de Apan
Campus Apan

MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACION ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.
PRESENTE

Por este conducto, le comunico que la Comisión Revisora asignada al trabajo de tesis del alumno de la Licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología, Isaac González Granados, con número de cuenta 406250, quien presenta el tema "Incorporación de Montmorillonita en Películas Multicapa de PBAT Para Envasado de Alimentos", después de revisar la tesis y constituida como Jurado, ha autorizado la impresión de la tesis, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se presentan las firmas de conformidad de los miembros de este jurado:

PRESIDENTE: DRA. ADRIANA BERENICE ESPINOZA MARTÍNEZ

SECRETARIO: DRA. MARÍA DEL PILAR GUTIÉRREZ AMADOR

PRIMER VOCAL: DR. EDGAR MIGUEL GARCÍA CARRILLO

SEGUNDO VOCAL: DRA. ARIADNA SÁNCHEZ CASTILLO

TERCER VOCAL: ARTURO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

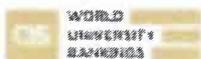
ATENTAMENTE
"AMOR, ORDEN Y PROGRESO"
Apan, Hgo., a 30 de junio de 2025

DR. JORGE ZUNO-SILVA
DIRECTOR DE LA ESCUELA SUPERIOR DE APAN



Carretera Apan - Coahuilapan Km. 8, Colonia Chimalpa
Tlalayote, Apan, Hidalgo, México C.P. 43900
Teléfono: 7717172000 Ext. 50901
esap@uaeh.edu.mx

"Amor, Orden y Progreso"



2025



uaeh.edu.mx

DEDICATORIA

A mi mamá; Patricia González Granados, la persona más importante en mi vida, quien, con todo su amor, me ha apoyado tanto como le ha sido posible para sacarme adelante, por enseñarme a ser un mejor hombre, persona y ser humano, por guiarme los primeros años de mi vida y darme libertad de seguir mi propio camino y actuar bajo mis propios valores y creencias.

Al resto de mi familia; mi abuelo, mi hermana, primos, primas, tíos y tías, por el cariño que me tienen y les tengo, por su apoyo a lo largo de mi vida, por creer en mí.

A mi asesora: la Dra. Adriana Berenice Espinoza Martínez, por aceptarme como su tesista, por su acompañamiento y extraordinaria tutela a lo largo de mi estancia en CIQA

A mi asesora: la Dra. María del Pilar, por ser también, además de mi asesora de tesis, mi tutora a lo largo de la carrera, por su apoyo y disponibilidad, por sus lecciones y sus consejos, por su dedicación en mi formación.

A quienes ya no están, mi abuela y mi mejor amigo, quienes siempre se preocuparon por mí y me apoyaron incondicionalmente. Los llevo conmigo.

AGRADECIMIENTOS

Al CIQA, por su invaluable apoyo durante la realización de esta tesis, por la beca económica otorgada, la cual fue fundamental para sostenerme en esta etapa académica y para poder enfocarme en el desarrollo de mi investigación, así como por brindarme acceso a sus instalaciones para llevar a cabo la parte experimental de este trabajo.

A mis asesoras, la Dra. Adriana Espinoza (CIQA) y la Dra. María del Pilar (ESAp), por su orientación, acompañamiento y apoyo en la dirección de esta tesis.

A la Escuela Superior de Apan, por la disposición de sus instalaciones para la obtención de las imágenes SEM que fueron requeridas para este proyecto.

Al Dr. Edgar Miguel García Carrillo, por su colaboración en la realización, revisión y sugerencias para la preparación de este documento.

Al proyecto Ciencia Básica A1-S-31735, por el apoyo brindado para la realización de esta investigación y por la beca otorgada, la cual resultó clave para llevar a cabo este trabajo de tesis.

Al Ing. Jesús Rodríguez, al Dr. Alberto Rodríguez, al Dr. Jesús Lara Sánchez, al Lic. Alfonso Mercado, al Lic. Luis Enrique Reyes y al Lic. Alejandro Espinosa, por su valiosa colaboración en la preparación de las películas y en la realización de pruebas analíticas.

A la Lic. Gloria Nery Medina, al Lic. Eduardo Flores Barrera y al Lic. Hugo Jiménez de la Rosa, por su apoyo en la búsqueda de información de mercado relacionada con materiales sustentables.

ÍNDICE

Sección	Página
1.- RESUMEN:	1
2.- INTRODUCCIÓN:.....	2
3.- ANTECEDENTES.....	4
3.1 POLÍMEROS	4
3.1.1 Generalidades	4
3.2 Clasificación De Los Polímeros	4
3.2.1 Biopolímeros	6
3.2.2 Polímeros Biodegradables:	6
3.2.3 Polímeros Termoplásticos.....	6
3.2.4 Generalidades	6
3.2.5 Procesamiento De Polímeros Termoplásticos	6
3.2.6 Extrusión	6
3.2.7 Calandrado	7
3.2.8 Soplado De Película.....	7
3.2.9 Moldeo Por Inyección	7
3.3 POLI (BUTILEN ADIPATO-CO-TEREFTALATO) (PBAT)	8
3.3.1 Generalidades	8
3.3.2 Síntesis del PBAT	8
3.4 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL PBAT	10
3.4.1 Biodegradabilidad	10
3.4.2 Propiedades Mecánicas	10
3.5 Cristalización De Polímeros	11
3.5.1 Generalidades	11
3.5.2 Cristales Poliméricos:	12
3.5.3 Cristalización del PBAT	12
3.6 APLICACIONES DEL PBAT.....	13
3.7 ARCILLAS DEL TIPO MONTMORILLONITA.....	14
3.7.1 Datos Generales Y Propiedades.....	14
3.8 MASTERBATCH	17
4.- HIPÓTESIS.....	18
5.- OBJETIVOS.....	19
5.1.- OBJETIVO GENERAL.....	19
5.2.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
6.- SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	20
6.1 MATERIALES	20

6.2 MÉTODOS.....	20
6.2.1 Preparación del lote:	20
6.2.2 Extrusión de película soplada:	20
7.- CARACTERIZACIÓN.	21
8.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	23
8.1.- Comportamiento térmico de las películas de PBAT-Arcilla:	23
8.2.- Morfología de las películas compuestas:.....	25
8.3.- Propiedades Ópticas De Las Películas Compuestas	29
8.4.- Propiedades Mecánicas De Las Películas Compuestas.	30
8.5.- Permeabilidad de las películas al oxígeno.	32
8.6.- Eficacia de las películas para la conservación de frutas.....	34
9.- CONCLUSIÓN.....	37
10.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	38

1.- RESUMEN:

La creciente demanda de soluciones de envasado sostenibles en la industria alimentaria, que aborden tanto la seguridad alimentaria como las preocupaciones ambientales, ha impulsado el desarrollo de materiales biodegradables con propiedades mejoradas. Este estudio se centra en el impacto de la montmorillonita (MMT) en las propiedades de películas sopladas de poli(butilén adipato-co-tereftalato) (PBAT), un copolímero biodegradable conocido por su balance entre propiedades mecánicas y de barrera, pero con limitaciones en términos de resistencia térmica y compatibilidad con otros materiales. Mediante la incorporación de MMT, se busca superar estas barreras, mejorando significativamente la resistencia mecánica, la barrera al gas y la estabilidad térmica del PBAT.

La metodología empleada incluye la técnica de mezclado en fundido y extrusión de película soplada para una distribución homogénea de MMT en la matriz polimérica, complementada con técnicas de caracterización como difracción de rayos X (XRD), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados indican una mejora notable en la resistencia a la tensión y la elongación a la ruptura de las películas de PBAT, especialmente con un contenido de arcilla de hasta el 1.5% en volumen, destacando la buena distribución y dispersión de las arcillas en la matriz de PBAT.

Además, la incorporación de MMT no solo mejora las propiedades mecánicas y de barrera, sino que también mantiene la transparencia de las películas, un atributo crucial para ciertas aplicaciones de envasado. La reducción en la permeabilidad al oxígeno de las películas de PBAT con 1.5% en volumen de MMT, del orden del 29%, subraya el potencial de estos materiales compuestos en la extensión de la vida útil de los alimentos envasados, demostrado a través de estudios prácticos de almacenamiento de alimentos.

Este trabajo proporciona una comprensión profunda de la influencia de la MMT en las propiedades de las películas de PBAT y destaca el potencial de estos materiales compuestos para aplicaciones de envasado de alimentos. Con propiedades mecánicas, de barrera y ópticas favorables, y un proceso de producción escalable, las películas biodegradables de PBAT/MMT emergen como una solución atractiva para el almacenamiento y conservación de productos alimenticios, contribuyendo al avance hacia prácticas de envasado más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente.

2.- INTRODUCCIÓN:

En el ámbito del envasado de alimentos, los materiales poliméricos como el polietileno (PE), el polipropileno (PP), los poliésteres y el polietilén tereftalato (PET) han sido ampliamente utilizados debido a sus propiedades de barrera y resistencia mecánica [1]. No obstante, estos materiales convencionales enfrentan limitaciones en términos de su impacto ambiental y biodegradabilidad [2]. La creciente preocupación por la acumulación de residuos plásticos y la necesidad de reducir la dependencia de recursos no renovables han impulsado la búsqueda de materiales de envasado más sostenibles y ecológicos.

El poli(butilén-adipato-co-tereftalato) (PBAT), reconocido por su biodegradabilidad y propiedades mecánicas comparables a las de los polímeros convencionales, emerge como un candidato prometedor. Sin embargo, para alcanzar un rendimiento óptimo en aplicaciones de envasado de alimentos, es fundamental abordar sus limitaciones, como la resistencia térmica y la compatibilidad con otros materiales. La investigación y desarrollo en este campo han revelado que la incorporación de arcillas organofílicas, como la montmorillonita (MMT), puede superar estas barreras, mejorando significativamente la resistencia mecánica, la barrera al gas y la resistencia térmica del PBAT [3].

La presente tesis se enfoca en la preparación y caracterización exhaustiva de películas compuestas de PBAT y MMT, empleando técnicas avanzadas como el mezclado en fundido y la extrusión de película soplada, para lograr una dispersión homogénea de las arcillas en la matriz polimérica. Este enfoque metodológico, ampliamente reconocido en la industria polimérica, es esencial para la obtención de materiales compuestos con propiedades optimizadas.

El análisis detallado de las propiedades mecánicas, de barrera, térmicas y ópticas de las películas compuestas de PBAT/MMT es crucial para evaluar su potencial como materiales de envasado sostenibles. Además, la biodegradabilidad de estas películas compuestas representa un aspecto central de la investigación, alineándose con los objetivos de sostenibilidad y minimización del impacto ambiental. Estudios previos han demostrado que la inclusión de MMT en matrices poliméricas no solo mejora las propiedades funcionales, sino que también conserva o incluso mejora la biodegradabilidad del material compuesto, lo que es vital para la aplicación en el envasado de alimentos.

Además, esta investigación aborda la necesidad de explorar el efecto de diferentes tipos de arcillas, enfocándose en la montmorillonita debido a su capacidad para intercalar cadenas poliméricas dentro de sus galerías, lo que se traduce en una mejora de las propiedades de barrera y mecánicas de las películas de PBAT. Este estudio profundiza en la comprensión de cómo la morfología y la cristalinidad del PBAT se ven influenciadas por las partículas de arcilla, proporcionando perspectivas sobre la interacción polímero-arcilla y su impacto en las propiedades finales del material.

Con un enfoque sistemático y riguroso, esta tesis busca no solo contribuir a la literatura científica en el campo del envasado de alimentos sostenible sino también ofrecer soluciones prácticas y ecológicas para la industria del envasado. Se presta especial atención a la relación entre la estructura química y las propiedades de los compuestos, evaluando tanto las ventajas como las limitaciones de su uso en el envasado de alimentos. A través de este trabajo, se espera sentar las bases para futuras investigaciones y desarrollos en el área de películas compuestas de

PBAT/MMT, con el objetivo de adaptar y optimizar sus propiedades para diversas aplicaciones de envasado, contribuyendo así a la transición hacia prácticas de envasado más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente.

3.- ANTECEDENTES

A continuación, se presentan los antecedentes que respaldan esta investigación. En el primer apartado, se describen brevemente algunas generalidades de los polímeros, su clasificación, así como una breve introducción a los biopolímeros. Posteriormente, se describen las propiedades, aplicaciones y síntesis del PBAT y se hace una breve revisión de las arcillas del tipo MMT. Dicha información se complementó con algunos conceptos y datos sobre la cristalinidad de los polímeros.

3.1 POLÍMEROS

3.1.1 Generalidades

La palabra polímero proviene del griego *poly* que significa muchos y *meros* que significa partes. Los polímeros consisten en moléculas grandes mejor conocidas como macromoléculas, las cuales son sustancias compuestas por moléculas caracterizadas por repetición múltiple de uno o más átomos o grupos de átomos a los que llamamos monómeros. La diferencia principal entre polímero y macromolécula es que los polímeros contienen unidades repetitivas (monómeros), mientras que no todas las macromoléculas tienen un monómero en su estructura [4].

El proceso de polimerización ocurre a través de una reacción química mediante la cual los monómeros forman enlaces químicos entre sí, para dar lugar a una macromolécula, ya sea de cadena lineal o de estructura tridimensional. El índice (n) o (GP) del polímero es conocido como grado de polimerización y representa el número de monómeros existentes en cada cadena polimérica.

3.2 Clasificación De Los Polímeros

Se puede clasificar a los polímeros de acuerdo a las características que se describen a continuación:

- Por el tipo de monómero con que se forman: homopolímeros o heteropolímeros. - los homopolímeros son aquellos que están conformados por el mismo tipo de monómero y los heteropolímeros están constituidos por dos o más diferentes tipos de monómeros.
- Por su estructura: lineales o ramificados. Los polímeros ramificados poseen una cantidad considerable de grupos voluminosos o cadenas cortas adheridos a la cadena principal. Los polímeros lineales poseen poca o nula cantidad de dichos grupos.
- Por su origen: naturales, sintéticos, semisintéticos, inorgánicos e híbridos. Los polímeros naturales son los que provienen de la naturaleza, los sintéticos son sintetizados de forma artificial, los semisintéticos son una mezcla de los anteriores, los polímeros inorgánicos son polímeros con una estructura que no

incluye átomos de carbono en la cadena polimérica. Los híbridos son aquellos combinados con diferentes materiales.

- Por su estructura cristalina: cristalinos o amorfos. - los polímeros cristalinos contienen regiones en estado sólido bien definidas, los amorfos son aquellos que debido a la falta de regularidad en su estructura no pueden formar cristales.
- Por su uso: fibras, adhesivos, recubrimientos o refuerzos. - Una fibra polimérica es un polímero cuyas cadenas están extendidas en línea recta una al lado de la otra a lo largo de un mismo eje, los adhesivos típicamente se componen de polímeros o macromoléculas, los cuales pueden aplicarse directamente sobre los materiales a unir (cuando están en estado líquido) o bien formarse in situ mediante la reacción de polimerización. Los recubrimientos poliméricos pueden ser funcionales, protectores o decorativos, también se utilizan para modificar superficies (recubrimientos de papel, recubrimientos hidrofóbicos), los de refuerzo se usan en materiales para modificar y mejorar sus propiedades físicas, mecánicas y de proceso.
- Por su comportamiento con respecto a la temperatura: termoplásticos, termoestables o termofijos y elastómeros. - Los termoplásticos son materiales plásticos que pueden deformarse o volverse flexibles a altas temperaturas. Los termofijos son plásticos que una vez moldeados no pueden ya modificar su forma lo cual impide un nuevo procesamiento. Los elastómeros son aquellos tipos de compuestos que incluyen no metales en su composición y que muestran un comportamiento elástico.
- Por su composición química: orgánicos, vinílicos y orgánicos no vinílicos. - Los polímeros orgánicos son los que presentan en su cadena principal átomos de carbono. En los polímeros orgánicos vinílicos, la cadena principal de sus moléculas está formada exclusivamente por átomos de carbono.
- Por su síntesis: adición o condensación. – En la adición se combinan dos cadenas con electrones libres, en este tipo de polimerización la masa molecular del polímero es un múltiplo exacto de la masa molecular del monómero. La polimerización por condensación es una reacción química de crecimiento por pasos, en la que se combinan dos o más monómeros, con la formación de un subproducto cada que se unen dos monómeros. En muchos casos, este subproducto es agua u otra sustancia simple.

3.2.1 Biopolímeros

Los biopolímeros son un tipo de polímeros que pueden ser producidos por organismos vivos o ser derivados de estos, como el alginato y la carragenina que producen polisacáridos aniónicos naturales aislados de las algas marinas o el quitosano que se puede encontrar en insectos y en el caparazón de algunos crustáceos. Las unidades monoméricas de los biopolímeros son azúcares, aminoácidos, proteínas, péptidos. El ADN y ARN son ejemplos de biopolímeros [5].

3.2.2 Polímeros Biodegradables:

Los polímeros biodegradables son polímeros degradables en los que la degradación resulta de la acción de microorganismos naturales como bacterias, hongos y algas. (ASTM D 6400-99) Mientras que los polímeros compostables son aquellos que se degradan mediante procesos biológicos durante el compostaje para producir CO₂, agua, compuestos inorgánicos y biomasa a un ritmo similar al de otros materiales compostables y que no deja residuos visibles, distinguibles o tóxicos. (ASTM D 6400-99) [6]

3.2.3 Polímeros Termoplásticos

3.2.4 Generalidades

De acuerdo con su comportamiento termo-mecánico, los polímeros se pueden clasificar como termofijos y termoplásticos. Los materiales termoplásticos pueden ser calentados, fundidos, moldeados y enfriados repetidas veces, es decir, son materiales que pueden ser reprocesados. Un dato muy interesante es que, de todos los plásticos utilizados a nivel mundial, dos terceras partes son termoplásticos.

Las moléculas que los conforman se enlazan químicamente entre sí formando una estructura tridimensional permanente, es decir, ocurre un entrecruzamiento, lo que le confiere a la pieza moldeada su naturaleza insoluble e infusible. Un material entrecruzado no puede serremolido y utilizado nuevamente [7].

3.2.5 Procesamiento De Polímeros Termoplásticos

Existen diferentes métodos de procesamiento utilizados para convertir polímeros termoplásticos en productos terminados. Algunos incluyen:

3.2.6 Extrusión

Este proceso continuo se utiliza para producir películas, láminas, perfiles, tubos y tuberías. El material plástico en forma de gránulos o polvo se carga en una tolva y luego se alimenta a una cámara larga calentada a través de la cual se mueve por la acción de un tornillo, llamado husillo, que gira continuamente. La cámara se denomina extrusora. Los extrusores pueden tener uno o dos husillos giratorios. El plástico se funde por el trabajo mecánico del

husillo y el calor de la pared del extrusor. Al final de la cámara, el plástico fundido se expulsa a través de una pequeña abertura llamada dado para adquirir la forma del producto terminado. A medida que el plástico se extruye del dado, se alimenta a una cinta transportadora, sobre rodillos o por inmersión en agua para su enfriamiento. Los ejemplos de productos extruidos incluyen bordes de césped, tuberías, películas, papel revestido, aislamiento de cables eléctricos, canaletas y bajantes, madera plástica y molduras de ventanas. Los termoplásticos se procesan por extrusión continua.

3.2.7 Calandrado

El calandrado es un proceso utilizado en muchas industrias para la producción de láminas de espesor específico y apariencia final. El calandrado de polímeros fundidos es un proceso para la producción de láminas o películas apretando la masa fundida entre un par de rodillos contrarrotatorios calentados. [8]

3.2.8 Soplado De Película

Este proceso extruye de forma continua y vertical un anillo de polímero semifundido en dirección ascendente, como una fuente. Se mantiene una burbuja de aire que estira el plástico axial y radialmente en un tubo muchas veces el diámetro del anillo. El diámetro del tubo depende del plástico que se esté procesando y de las condiciones de procesamiento. El tubo se enfría con aire y se pellizca y enrolla continuamente como un tubo aplanado. El tubo puede procesarse para formar bolsas vendibles o cortarse para formar rollos de película con espesores de 0,0003-0,005 pulgadas de espesor. Se pueden usar múltiples capas de diferentes resinas para hacer el tubo.

3.2.9 Moldeo Por Inyección

Este proceso puede producir piezas tridimensionales complejas de alta calidad y gran reproducibilidad. Se utiliza predominantemente para termoplásticos, pero algunos termofijos y elastómeros también se procesan mediante moldeo por inyección. En el moldeo por inyección, el material plástico se alimenta a una tolva, que se alimenta a un tornillo que se encuentra dentro de una cámara de plastificación. Un husillo empuja el plástico a través de la cámara de calentamiento en la que luego se funde el material. Al final de la extrusora, el plástico fundido se introduce a alta presión en un molde frío cerrado. Una vez que el plástico se enfría hasta convertirse en sólido, el molde se abre y seexpulsa el producto terminado. Este proceso se usa para hacer artículos tales como botes de mantequilla, envases de yogur, tapas de botellas, juguetes, accesorios y sillas de jardín. Se pueden agregar catalizadores especiales para crear productos de plástico termoestable durante el procesamiento, como piezas de caucho de silicona curado. El moldeo por inyección es un proceso discontinuo ya que las piezas se forman en moldes y deben enfriarse o curarse antes de retirarlas [9].

3.3 POLI (BUTILEN ADIPATO-CO-TEREFTALATO) (PBAT)

3.3.1 Generalidades

El PBAT es un copolímero biodegradable, más concretamente un copoliéster de ácido adípico, 1-4 butanodiol y ácido tereftálico. Es considerado uno de los polímeros más prometedores para películas biodegradables en la industria del embalaje de alimentos.

El PBAT es un copoliéster alifático-aromático sintético que se degrada por completo en unas pocas semanas con la ayuda de enzimas presentes de forma natural en el suelo fértil. La fracción alifática es responsable de su biodegradabilidad, y la parte aromática proporciona buenas propiedades mecánicas en comparación con otros polímeros [6]. El PBAT es un plástico flexible, diseñado para extrusión de películas y revestimiento por extrusión. Tiene un alto porcentaje de elongación a la ruptura, así como una buena procesabilidad. Sus propiedades mecánicas son similares a las de las películas de polietileno. Se ha aplicado en la fabricación de películas agrícolas y películas laminadas para envases de alimentos sólidos y bolsas de basura [10]. Sin embargo, las malas propiedades de barrera limitan sus aplicaciones en envases industriales. Así, los esfuerzos de investigación se centran en modificar la permeabilidad de PBAT a gases y vapores; una de esas modificaciones es la incorporación de partículas a nanoescala.

El PBAT es un copolímero estadístico con aproximadamente el mismo número de cada unidad estructural, como se muestra a en la Figura 1.

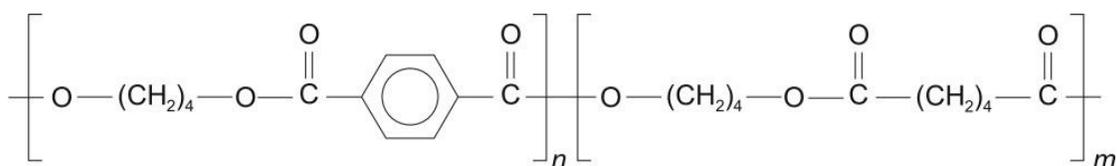


FIGURA 1. Estructura química del PBAT

3.3.2 Síntesis del PBAT

Los poliésteres, en general, se sintetizan mediante policondensación a partir de combinaciones de dioles y ácidos dicarboxílicos [11]. El PBAT, específicamente, se puede producir mediante una reacción de policondensación de butanodiol (BDO), ácido adípico (PAT) y ácido tereftálico (AA) utilizando tecnología y equipos de fabricación de poliéster convencionales, como se describe en la Figura 2

Los compuestos organometálicos a base de zinc, estaño y titanio se pueden utilizar como catalizadores de policondensación. La síntesis de PBAT se puede dividir en procesos de premezclado, prepolimerización y polimerización final.

La preparación de PBAT requiere un tiempo de reacción prolongado, alto vacío y una temperatura generalmente superior a 190 °C. Estas condiciones son necesarias para favorecer las reacciones de condensación y eliminar las moléculas más ligeras (agua) como producto [12].

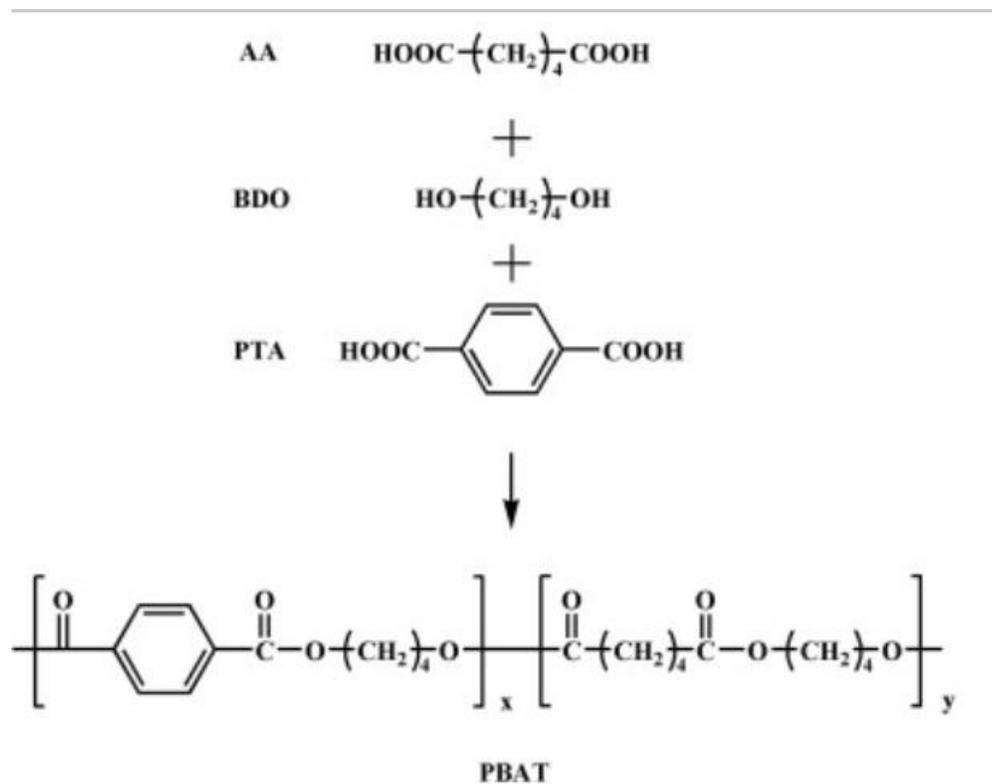


FIGURA 2. Diagrama esquemático de la síntesis del PBAT.

Los agentes de nucleación se pueden utilizar en el proceso de polimerización final de la fabricación de PBAT para mejorar el comportamiento de cristalización de PBAT y evitar la pegajosidad. Los agentes de nucleación más adecuados son, en general, compuestos inorgánicos, como talco, tiza, mica u óxidos de silicio. Los compuestos de fósforo como el ácido fosfórico y el ácido fosforoso se pueden agregar en el proceso de polimerización previo o final como estabilizadores de color, pero esto conduce a una reducción en la tasa de condensación.

3.4 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL PBAT

3.4.1 Biodegradabilidad

En 1995, Witt et al. informaron por primera vez que los copoliésteres PBAT se degradaron en una prueba de simulación de composta a 60 °C hasta un contenido de PAT de alrededor del 50 mol% [13, 14]. La disminución significativa de las masas molares promedio en peso de los materiales residuales en comparación con las masas molares iniciales indicó que la descomposición biológica en la superficie y la hidrólisis química significativa tienen lugar dentro de los copoliésteres.

Un año después, Witt et al. publicaron nuevamente los datos que muestran que la tasa de biodegradación de PBAT depende del contenido de PTA en el polímero [10]. Incluso, la tasa de degradación biológica disminuye continuamente cuando se mejora la fracción de PTA en el copolímero; sin embargo, con un contenido de aproximadamente 50 mol% de PTA, se puede estimar que la tasa de degradación sigue satisfecha de que tales materiales serán adecuados para la degradación en un proceso de compostaje. También, se investigó el efecto sobre la biodegradación de las secuencias aromáticas en PBAT [14]. Los resultados demostraron que incluso los oligómeros aromáticos más largos podrían ser biodegradables en la composta a temperaturas elevadas debido a la hidrólisis química, pero los oligómeros que contienen uno o dos tereftalatos se degradan fácil y rápidamente.

3.4.2 Propiedades Mecánicas

El PBAT muestra no solo una buena biodegradabilidad debido a la unidad alifática en la cadena de la molécula, sino también excelentes propiedades mecánicas gracias a la unidad aromática en la cadena de la molécula. En comparación con la mayoría de los poliésteres biodegradables como el poli(ácido láctico) (PLA) y el poli(butileno-co-succinato) (PBS), las propiedades mecánicas del PBAT son más flexibles y similares a las del polietileno de baja densidad (LDPE) [15,16]. Estas propiedades mecánicas hacen del PBAT un material biodegradable muy prometedor para una amplia gama de aplicaciones potenciales.

Los valores típicos respaldados por la empresa KINGFA [17] para las propiedades mecánicas de PBAT se enumeran en la Tabla 1. En comparación con el LDPE, el PBAT tiene propiedades mecánicas similares. La resistencia a la tracción es de 21 MPa y el alargamiento a la rotura es del 670%, así como la resistencia a la flexión es de 7,5 Mpa y el módulo de flexión es de 126 Mpa. El índice de fluidez a 190 °C con 2,16 kg es de alrededor de 4, lo que lo hace muy adecuado para la aplicación de película soplada.

Propiedades mecánicas	Método de prueba	Condiciones de la prueba	Unidades	PBAT
Resistencia a la tracción	ASTM D638	50mm/min	MPa	21
Elongación al quiebre	ASTM D638	50mm/min	%	670
Resistencia a la flexión	ASTM D790	2mm/min	MPa	7.5
Módulo de flexión	ASTM D790	2mm/min	MPa	126
Punto de fusión	DSC	10°/min	°C	115-125
Punto de cristalización	DSC	10°/min	°C	60
Temperatura de pérdida de peso del 5%	TG	20°/min	°C	350
Temperatura de distorsión de calor	ASTM D648	1.82MPa,6.4mm	°C	55
Índice de fluidez	ASTM D1238	190°C, 2.16Kg	g/10min	4
Gravedad específica.	ASTM D792	23°C	g/cm^3	1.22

TABLA 1. Propiedades mecánicas del PBAT [14]

3.5 Cristalización De Polímeros

3.5.1 Generalidades

La mayoría de los procesos industriales se llevan a cabo en condiciones térmicas y el éxito en el proceso que involucra polímeros semicristalinos requiere cierto conocimiento de los comportamientos de cristalización y las propiedades térmicas. La cristalinidad moderada y la buena estabilidad térmica pueden hacer que los polímeros semicristalinos se procesen fácilmente.

Las propiedades mecánicas y fisicoquímicas de los polímeros dependen de su peso molecular, distribución y orientación molecular. Esta última es influenciada por la morfología del material. Los polímeros, a diferencia de otros materiales, presentan zonas cristalinas y amorfas alternadas. Sin embargo, existen polímeros semicristalinos que pueden alcanzar hasta un 95% de cristalinidad. No obstante, los ángulos de enlace carbono-carbono dan lugar a enredos de cadena que impiden la regularidad de la molécula. Además, las ramificaciones y la existencia de grupos sustituyentes de gran tamaño impiden el proceso de cristalización. Durante el proceso de cristalización de los

polímeros, ocurre un empaquetamiento de las cadenas moleculares con la finalidad de producir una disposición atómica ordenada. Este se compone de dos etapas: nucleación y crecimiento [18-19]Proceso de nucleación: se da lugar a un núcleo de forma homogénea por fluctuaciones térmicas; o de forma heterogénea, debido a la presencia de impurezas en el fundido.

3.5.2 Cristales Poliméricos:

El proceso de cristalización de los polímeros tiene lugar en los siguientes niveles de organización [20]:

Celda unitaria: En este modelo, los átomos se ordenan en arreglos estructurales tridimensional hipotéticos, compuestos de un gran número de paralelogramos idénticos; cada uno con dimensiones a, b y c.

Estructura lamelar: Estos cristales se forman regularmente con placas delgadas de aproximadamente 10 o 20 nm de espesor y de un orden de 10 μm de longitud. Una lamela está formada por cadenas que se pliegan una y otra vez sobre sí mismas; cuyos dobleces se encuentran en las caras de las laminillas. Este modelo también se conoce como “modelo de cadena plegada”.

Esferulitas: Son agregados cristalinos con estructuras lamelares en su interior, cuyos diámetros se encuentran por lo general en los rangos de 0.5 a 100 μm . Para dar lugar a esta formación cristalina, se comienza con un proceso de enfriamiento del material fundido. Después, se continúa una etapa de nucleación homogénea, donde se da lugar a la formación de núcleos del cristal; a partir de los cuales crecen los cristales lamelares. Cada una de estas estructuras deja atrapadas a las cadenas del material fundido, hasta alcanzar el estado sólido. Finalmente se forman cristales de una morfología esferoidal.

3.5.3 Cristalización del PBAT

El PBAT tiene una estructura cristalina similar al Polibutiléntereftalato (PBT) bien desarrollada a pesar de su proporción de aleatoriedad. Su temperatura de fusión es de más de 110 °C, inferior a la del PBT. Con base en los análisis cuantitativos sobre el espaciado de la red, la cristalinidad y la fracción de secuencias de BT cristalizables en PBAT, se encontró que la estructura cristalina de PBAT se forma por cristalización mixta de unidades de BT y BA, donde las unidades de BA se incorporaron a la red de BT. Se descubrió que esta estructura de cristal mixto experimentaba una transición de cristal reversible similar a PBT tras la aplicación y la eliminación de la tensión.

Sin embargo, debido a la propiedad elástica de PBAT, su transición de forma cristalina se produce en una región de mayor tensión en comparación con la transición α a β de PBT [21]. Gan et al. informaron que el PBAT con menos de 20 mol% de unidades BT cristaliza en la red PBA, mientras que aquellos con más de 30 mol% de unidades BT cristalizan en la red PBT [22].

3.6 APLICACIONES DEL PBAT

Durante aproximadamente las últimas dos décadas, se está realizando una gran cantidad de investigación sobre el PBAT, lo que ilustra su importancia. Sin embargo, la investigación y el desarrollo son solo parte del ciclo de vida de un producto. El producto real comienza cuando las investigaciones se direccionan hacia una aplicación específica. Así, el proceso del producto introduce un nuevo material en el mercado. Ahora, el estado de desarrollo de PBAT tiene cada vez más aplicaciones en el mercado. Muchos productos basados en PBAT se han aplicado en muchos campos, como bolsas de compras, bolsas de basura, cubiertos y películas para mantillo, etc.

El PBAT es flexible y tiene una mayor elongación a la ruptura que la mayoría de los poliésteres biodegradables, como el ácido poliláctico (PLA), por lo que es más adecuado para películas de embalaje. A pesar de los buenos antecedentes para aplicaciones industriales de PBAT, este polímero ha sido muy poco estudiado para dispositivos médicos. Solo muy pocos artículos reportan la posibilidad de su uso para aplicaciones clínicas tras la inmovilización superficial de quitosano, heparina y ácido hialurónico [11].

Las limitaciones del PBAT son su baja resistencia térmica y mecánica que condicionan su acceso a algunos sectores como el del embalaje o el de los implantes óseos. No obstante, los inconvenientes anteriores podrían superarse mejorando las propiedades térmicas y mecánicas mediante la adición de partículas de refuerzo.

No obstante, los inconvenientes anteriores podrían superarse mejorando las propiedades térmicas y/o mecánicas mediante técnicas de llenado. De hecho, se ha descubierto que la adición de refuerzos de tamaño nanométrico puede conferir potencialmente propiedades habilitadoras multifuncionales a varios polímeros (propiedades magnéticas, catalíticas, ópticas, eléctricas, térmicas y mecánicas mejoradas en comparación con las formulaciones convencionales del mismo material) [23], [24].

En cuanto a las aplicaciones industriales, entre las diversas nanopartículas, las nanoarcillas (silicatos laminares) han sido las más estudiadas [25][26]. Actualmente, los materiales estratificados preferidos son las arcillas filosilicatadas del tipo 2:1, y en particular la montmorillonita (MMT) y la hectorita (HT). Estos silicatos laminares en su forma no modificada suelen contener iones Na^+ o K^+ , y solo son miscibles con polímeros hidrofílicos [27], por lo tanto, para aumentar la compatibilidad con otros tipos de matrices poliméricas, es necesario convertir el entorno de la capa intermedia de silicato normalmente hidrofílico en uno organofílico, lo que hace posible las interacciones con las cadenas de polímeros.

3.7 ARCILLAS DEL TIPO MONTMORILLONITA.

3.7.1 Datos Generales Y Propiedades

Desde tiempos prehistóricos se conoce el uso de la arcilla en la arquitectura, la industria y la agricultura. La producción de ladrillos secados al sol o cocidos para la construcción de edificios todavía sigue los procedimientos que se remontan a varios siglos.

La arcilla pertenece a un grupo más amplio de minerales, sin embargo, todos los minerales arcillosos pueden describirse simplemente como silicatos hidratados. En términos de sus ubicaciones naturales, los minerales arcillosos se pueden dividir en dos clases: arcilla residual y arcilla transportada (o arcilla sedimentaria) [28].

Una característica común de los minerales arcillosos es su estructura natural de grano fino con geometría laminar. Los silicatos hidratados con estructura laminar se conocen generalmente como filosilicatos [29]. Las partículas individuales de arcilla natural tienen menos de 0.004 mm de diámetro; estos pueden oscilar entre 0,002 y 0,001 mm de diámetro para los óxidos de cuarzo, mica, feldespato, hierro y aluminio. Las partículas de arcilla coloidal son más finas (<0,001 mm de diámetro) y se encuentran en silicatos en capas.

Los minerales de arcilla se pueden dividir en cuatro grupos principales, principalmente en términos de la variación en la estructura en capas. Estos incluyen el grupo caolinita, el grupo montmorillonita/esmectita, el grupo ilita y el grupo clorita.

La montmorillonita, el talco, la pirofilita, la saponita y la nontronita son algunos miembros del grupo más grande de esmectita y arcilla. La fórmula general para la estructura química de este grupo es $(Ca,Na,H)(Al,Mg,Fe,Zn)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2XH_2O$. La diferencia importante entre los miembros de este grupo se ve en las características químicas. La estructura de capas contiene capas de silicato, intercalando una capa de óxido/hidróxido de aluminio $(Al_2(OH)_4)$. Estos se utilizan como refuerzos en pinturas, cauchos, como plastificantes en arenas de moldeo, en lodos de perforación y como porcelana resistente a la electricidad, el calor y los ácidos.

La materia prima esencial de la nanoarcilla es la montmorillonita, un mineral de esmectita en capas 2:1 con estructura de placas. Químicamente, se puede describir como hidróxido de silicato de sodio, calcio, aluminio y magnesio hidratado, $(NaCa)_{0.33}(AlMg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$ [30]. El tamaño de partícula, el área superficial y la relación de aspecto son características muy importantes en las nanoarcillas.

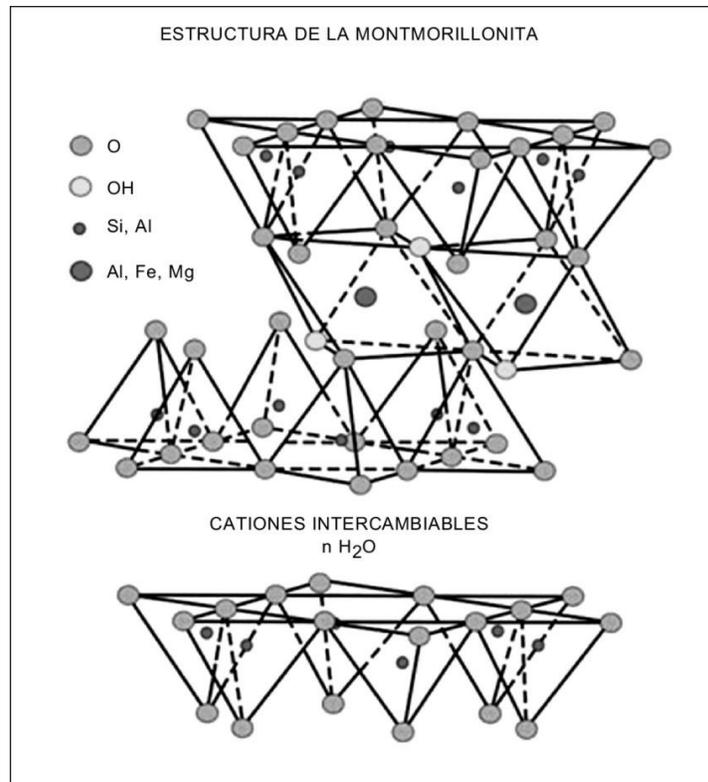


FIGURA 3: Estructura cristalina de la montmorillonita

La longitud y el ancho de las partículas pueden oscilar entre 1,5 μm y algunas décimas de micra [31].

Una pequeña cantidad de nanoarcilla exhibe un área de superficie alta; es decir, se conoce un producto de nanoarcilla con un área superficial superior a 750 m^2/g [32], que es un equivalente aproximado al área que ocupan nueve canchas de fútbol.

La mayor estabilidad térmica del mineral arcilloso es la característica que permite su uso como refuerzo en la producción de polímeros con baja expansión térmica. Sin embargo, se ha indicado que la mejora en la estabilidad térmica del polímero está influenciada por la relación de aspecto. Preferiblemente, se requiere una relación de aspecto superior a 100.

Los nanocompuestos de arcilla/polímero son materiales híbridos que se producen mediante la dispersión de nanopartículas de arcilla en una matriz polimérica. La incorporación de arcillas en los polímeros mejora las propiedades de barrera de los polímeros de varias maneras. Por ejemplo, en primer lugar, cuando se dispersan en una matriz polimérica, las nanopartículas de arcilla forman una estructura de barrera en la matriz polimérica, reduciendo la permeabilidad a gases y vapores.

En segundo lugar, la incorporación de arcillas en la matriz polimérica puede mejorar la interacción entre las cadenas de polímero y las nanopartículas de arcilla. Esta interacción intermolecular puede mejorar la resistencia mecánica del material y la estabilidad térmica.

En tercer lugar, la distribución uniforme de las nanopartículas de arcilla en la matriz polimérica también puede mejorar las propiedades de barrera. La alta relación de aspecto de las nanopartículas de arcilla permite una mayor cantidad de nanopartículas por unidad de volumen, lo que aumenta la cantidad de barreras en la matriz polimérica.

La incorporación de nanopartículas de arcilla en la matriz polimérica crea una estructura de barrera y mejora la interacción intermolecular, lo que puede mejorar la resistencia mecánica y la estabilidad térmica del material. La distribución uniforme de las nanopartículas de arcilla en la matriz polimérica también aumenta la cantidad de barreras en la matriz polimérica, mejorando aún más las propiedades de barrera del material.

Cuando el cristal de arcilla se utiliza como nanopartícula, puede denominarse arcilla intercalada, y cuando la única arcilla es la unidad constituyente, se denomina exfoliada. La interacción entre las partículas de nanoarcilla y la matriz polimérica depende significativamente de los grupos hidroxilo y las cargas presentes en las partículas de nanoarcilla. Los coeficientes de expansión térmica lineal de los compuestos de polímeros de nanoarcilla pueden estar en el rango de 30 a 40 ppm/°C [33].

Durante los últimos siglos, las arcillas se han utilizado para una variedad de aplicaciones. Por lo tanto, con la reciente introducción de la arcilla de montmorillonita como refuerzo funcional en polímeros termoplásticos y termoestables, los minerales arcillosos, o montmorillonita, se han estudiado para diversas aplicaciones, incluido el uso como catalizador en síntesis orgánica [33], como alimento aditivo para la salud y la resistencia [34], para la actividad antibacteriana contra la caries dental y de las encías [35], para la evaluación del comportamiento de fricción y deslizamiento [36], para el estudio de atributos mineralógicos [37], y como sorbente para no- colorantes iónicos, aniónicos y catiónicos [38].

3.8 MASTERBATCH

Un masterbatch es "un concentrado de pigmentos, aditivos o cargas que se utiliza para modificar las propiedades de los materiales plásticos durante su proceso de producción" [39].

Un masterbatch es una formulación plástica que contiene aditivos que son esenciales para la apariencia y desempeño del producto final. Un masterbatch también puede incluir colorantes. En términos generales, un masterbatch se compone de gránulos de plástico que contienen cantidades concentradas de aditivos, como coadyuvantes de procesamiento, colorantes, antiestáticos, estabilizadores de luz, rellenos, etc. Hay muchos tipos diferentes de vehículos de masterbatch, incluidos los gránulos de plástico que se personalizan para ser compatibles con el polímero final utilizado en el producto. El vehículo también puede adoptar la forma de polvos o incluso líquidos que sean compatibles con los polímeros de uso final.

4.- HIPÓTESIS

La adición de partículas de montmorillonita en películas biodegradables de PBAT reducirá la permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno, y mejorará sus propiedades mecánicas en tensión. Se espera que el grado de mejora en dichas propiedades dependan de la distribución y dispersión de la MMT dentro de la matriz de PBAT.

5.- OBJETIVOS

5.1.- OBJETIVO GENERAL

- 3.2.2.1 Desarrollar compuestos de PBAT/MMT con baja permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno, así como buenas propiedades mecánicas en tensión para su uso como películas biodegradables para empaque de alimentos.

5.2.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar una metodología de procesamiento de películas biodegradables compuestas de PBAT/MMT.
- Evaluar el efecto de la distribución y dispersión de las partículas de MMT en la matriz de PBAT sobre la permeabilidad y las propiedades mecánicas de tensión de películas biodegradables.

6.- SECCIÓN EXPERIMENTAL

6.1 MATERIALES

Para la preparación de los lotes de muestras, se trabajó con PBAT ecoflex F blend C1200 con una densidad de 1.26g/cm³. También se trabajó con MMT-20A cuya densidad es de 1.77g/cm³.

6.2 MÉTODOS

6.2.1 Preparación del lote:

Antes de comenzar el proceso de producción del lote de muestras, se dejó secar la montmorillonita en un horno de aire durante 24 horas a una temperatura de 55°C. Una vez que la arcilla estuvo seca, se procedió con el siguiente paso.

Se pesó la cantidad necesaria de PBAT y Montmorillonita para obtener una mezcla con una concentración de 18% en volumen de arcilla. Estos materiales se colocaron en el mezclador ATR Plasticorder de la marca Brabender, el cual cuenta con dos zonas de calentamiento y rotores tipo roller a una velocidad de 25 revoluciones por minuto.

Las dos zonas de calentamiento del mezclador se ajustaron a una temperatura de 130°C. Posteriormente, se inició el proceso de mezclado, asegurándose de que la arcilla estuviera completamente dispersa en la matriz del PBAT. Los materiales se mezclaron durante un tiempo suficiente para garantizar una mezcla homogénea.

Una vez que la mezcla estuvo completa, las muestras obtenidas se trituraron para obtener granos del tamaño de pellets para poder manipularlos fácilmente más adelante. Este masterbatch se preparó como una mezcla concentrada que posteriormente se diluyó con PBAT puro para obtener las concentraciones finales de 0.5%, 1.0%, 1.5% y 2% en volumen utilizadas en la extrusión de película soplada.

6.2.2 Extrusión de película soplada:

Se estableció el perfil de temperatura, con una temperatura de 130°C en la mayoría de las unidades y una temperatura de 127°C en la unidad de enfriamiento.

Se mantuvo el tiempo de residencia del material dentro de la cámara de extrusión de 3 minutos aproximadamente.

Se utilizó el cabezal de soplado para dar forma a la película y enfriarla a través de la unidad de enfriamiento, mientras se jalaba la película a una velocidad constante de 25 rpm. Se ajustaron las condiciones de producción según sea necesario, incluyendo la velocidad de alimentación y la presión de aire, además se controló la calidad de la película producida.

7.- CARACTERIZACIÓN.

Se realizaron análisis de Difracción de Rayos X (XRD) en la MMT, en la película de PBAT y en las películas de PBAT-MMT. Se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance (Bruker AXS, Alemania) con una fuente $\text{CuK}\alpha$ para generar rayos X de $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$. Los datos se recopilaron en el rango 2-theta (2θ) de $2-30^\circ$, con un paso de $0.02^\circ \text{ s}^{-1}$. La técnica de XRD es fundamental para evaluar la estructura cristalina y la intercalación o exfoliación de las arcillas en la matriz de PBAT, lo que influye en las propiedades mecánicas y de barrera de las películas.

El comportamiento térmico y el grado de cristalinidad de las películas de PBAT y PBAT-MMT se evaluaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un DSC Q200 (TA Instruments). Las muestras se calentaron de 30 a 190°C con una tasa de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Se mantuvo un flujo de nitrógeno (50 mL min^{-1}) durante el análisis. El grado de cristalinidad (X_c) se calculó usando la Ecuación (1). El DSC es crucial para entender las transiciones térmicas, la estabilidad y el grado de cristalinidad de las películas, que afectan directamente sus propiedades mecánicas y de barrera.

La morfología de las películas de PBAT-MMT se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un SEM modelo JEOL JMS-5600LV (JEOL, EE. UU.) a un voltaje acelerado de 15 kV . El SEM proporciona una comprensión detallada de la dispersión de las partículas de arcilla en la matriz de PBAT, lo que es esencial para correlacionar la morfología con las propiedades mecánicas y de barrera de las películas.

Las propiedades de tensión en la dirección máquina y transversal de las películas se evaluaron utilizando una máquina de ensayo de tracción Instron modelo 4301 equipada con una celda de 50 kN , a una tasa de extensión de 50 mm min^{-1} , según la norma ASTM D882-18. Se probaron seis especímenes de cada muestra, y se registraron la resistencia a la tensión y la elongación a la ruptura. Las propiedades de tensión son indicadores clave de la resistencia y durabilidad de las películas para aplicaciones de embalaje.

La tasa de transmisión de oxígeno de las películas se midió utilizando un analizador de permeación de oxígeno (OX-TRAN 2-21 Mocon, EE. UU.), de acuerdo con ASTM D3985-17, a 25°C con 100% de oxígeno y 0% de humedad relativa. Se utilizaron especímenes de película con un área de 50 cm^2 , y el análisis se realizó por duplicado. La permeabilidad al oxígeno es fundamental para evaluar la idoneidad de las películas para aplicaciones de embalaje de alimentos, ya que afecta la vida útil y la frescura de los productos envasados.

Las propiedades ópticas se evaluaron mediante Haze y transmisión luminosa, según ASTM D1003, utilizando un equipo BYK Gardner Haze-Gard plus. El análisis se realizó por triplicado. Estas propiedades son importantes para garantizar la visibilidad del producto a través del embalaje, lo que es deseable en muchas aplicaciones de embalaje de alimentos.

El efecto de preservación de las películas se probó en uvas verdes. Se seleccionaron cuidadosamente uvas (aproximadamente 7 g) y se colocaron en bolsas selladas de 20 x 20 cm con un grosor de 11–12 μm . Luego, estas bolsas se mantuvieron a temperatura ambiente (25°C). El contenido total de agua de las uvas se determinó a partir de la diferencia entre el peso inicial y el peso final de las uvas después de secarse completamente en un horno de vacío a 60°C durante 4 días. La pérdida de agua se determinó en base a esto, midiendo la pérdida de peso durante un período de 16 días. Además, se tomaron imágenes digitales de las uvas durante el experimento para examinar los cambios en la apariencia. La evaluación de la preservación de alimentos es esencial para demostrar la funcionalidad de las películas en aplicaciones reales, destacando su capacidad para mantener la frescura y reducir la deshidratación de los alimentos perecederos, lo cual es crucial para extender la vida útil de los alimentos envasados.

Cada técnica de caracterización empleada ofrece una visión integral de las propiedades físicas, químicas y funcionales de las películas de PBAT-arcilla, lo que permite una comprensión profunda de cómo la incorporación de MMT afecta el desempeño del material en aplicaciones de embalaje de alimentos. La justificación de estas técnicas radica en su capacidad para proporcionar información detallada sobre la estructura, estabilidad térmica, morfología, resistencia mecánica, barrera contra gases y transparencia de las películas, lo que es fundamental para desarrollar materiales de embalaje que cumplan con los requisitos específicos de la industria alimentaria.

8.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

8.1.- Comportamiento térmico de las películas de PBAT-Arcilla:

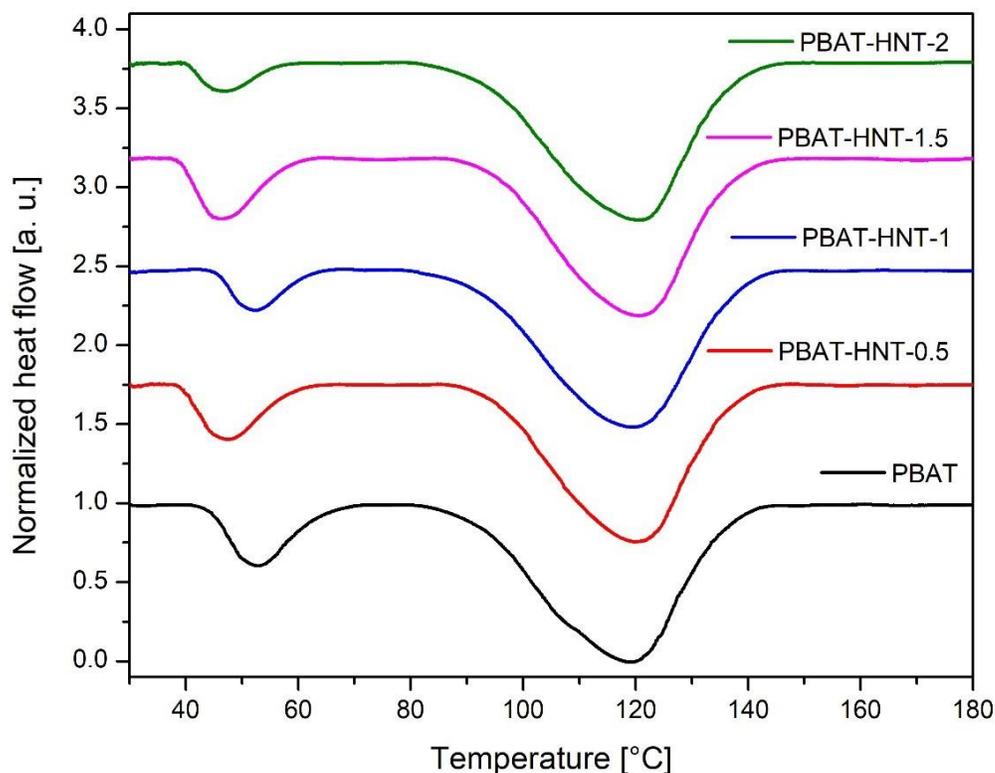


Figura 4: Termogramas de calorimetría diferencial de barrido de Películas PBAT-MMT.

Sample	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
PBAT	118.98	13.6	11.93
PBAT-MMT-0.5	118.3	13.95	12.32
PBAT-MMT-1	118.73	13.97	12.38
PBAT-MMT-1.5	117.97	15.05	13.4
PBAT-MMT-2	119.02	14.35	12.95

Tabla 2: Temperatura máxima de fusión, entalpía de fusión y cristalinidad de películas de PBAT-MMT.

El estudio del comportamiento térmico de las películas de PBAT con la incorporación de montmorillonita (MMT) revela hallazgos significativos en la influencia de las partículas de arcilla en las propiedades térmicas del material. Mediante el uso de calorimetría diferencial de barrido (DSC), en la Figura 4 se observó que todas las muestras de películas presentan dos endotermas de fusión distintas. La primera, a una temperatura más baja, se asocia a los segmentos de poli(adipato

de butileno), mientras que la segunda, a una temperatura más elevada, corresponde a los segmentos de poli(tereftalato de butileno) [40].

Los resultados indican que la adición de MMT a las películas de PBAT provoca un desplazamiento leve de las endotermas hacia temperaturas más altas. Esto sugiere que la presencia de arcilla MMT puede restringir la movilidad de los segmentos de adipato de butileno, dificultando su reordenamiento y, por ende, su capacidad para fundirse a temperaturas más bajas. Además, se observa que la MMT promueve la formación de cristales con láminas más gruesas en los segmentos de tereftalato de butileno, lo que podría indicar una mayor estabilidad térmica de estas fases.

Para una comprensión más profunda de estos fenómenos, se utilizó la primera curva de calentamiento de la DSC para analizar el grado de cristalinidad (X_c), la entalpía de fusión y el punto de fusión (T_m) de la endoterma de temperatura más alta. Estos parámetros, cruciales para comprender la influencia de MMT en la matriz de PBAT, se detallan en la Tabla 2. Se observó que la inclusión de MMT afecta ligeramente el punto de fusión del PBAT, lo que es indicativo de las interacciones entre la matriz polimérica y las nanopartículas de arcilla. La película pura de PBAT mostró una cristalinidad del 11.93%. Sin embargo, con la adición de MMT, se registra un incremento en la cristalinidad de la matriz de PBAT, alcanzando un máximo del 13.40% a 1.5% en volumen, para luego observar una disminución a 12.95% con 2% en volumen. Este comportamiento puede atribuirse a la capacidad de las partículas de MMT para actuar como agentes nucleantes, facilitando la cristalización del PBAT.[41,42] La eficacia de la MMT como agente nucleante depende significativamente de su dispersión dentro de la matriz polimérica. A concentraciones más altas, el efecto nucleante disminuye debido a la aglomeración de las partículas de MMT, lo que reduce la efectividad de este fenómeno.

8.2.- Morfología de las películas compuestas:

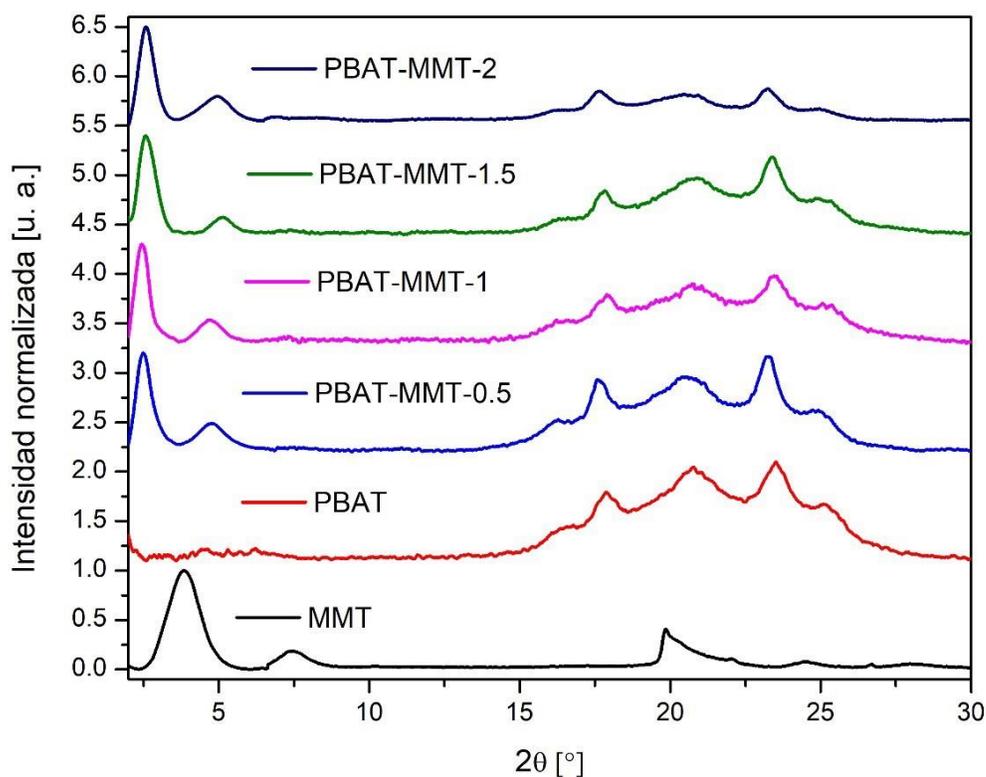


Figura 5.- Patrones de difracción de rayos X para MMT, PBAT y películas PBAT-MMT

Muestra	2θ (°)	d001 (nm)	Xc (%)
PBAT			20.78
MMT	3.84	2.3	
PBAT-MMT-0.5	2.49	3.55	21.03
PBAT-MMT-1	2.45	3.6	21.89
PBAT-MMT-1.5	2.57	3.43	24.96
PBAT-MMT-2	2.57	3.43	22.39

Tabla 3: Picos característicos, espaciados d001 y cristalinidad (Xc) de películas de arcilla-PBAT.

La técnica de difracción de rayos X (XRD) fue empleada para evaluar el nivel de intercalación o exfoliación de las arcillas en la matriz de PBAT. La Figura 5 muestra los patrones de difracción de MMT y las películas PBAT-MMT. Los picos más representativos de MMT están asociados a los planos 001 y 002, situados en 3.86 y 7.39 Å, respectivamente.

La Tabla 3 presenta la distancia interplanar entre las galerías de silicato de MMT, calculada utilizando la ley de Bragg:

$$n\lambda=2d\sin(\theta)$$

El desplazamiento de la posición del pico compuesto 001 hacia ángulos menores sugiere un aumento en el espaciado basal de las capas de MMT (intercalación), mientras que la desaparición del pico de difracción indica la exfoliación de la capa de silicato [43]. Si la señal permanece en la misma posición, la arcilla mantiene su estructura tipo tactoide. Se puede observar que MMT puro presenta un pico en 3.84 Å en 2θ , que corresponde a un espaciado d_{001} de 2.30 nm. Cuando se añade MMT a la matriz de PBAT, el pico 001 se desplaza hacia valores menores, indicando que las cadenas de PBAT se introducen entre las galerías de MMT [44].

Los resultados obtenidos tanto de la distancia basal interplanar así como el desplazamiento de los picos de difracción a ángulos de difracción menores sugieren un alto grado de intercalación de la cadena polimérica dentro de la estructura de la arcilla, lo que podría clasificar a los compuestos como nanocompuestos. El PBAT, siendo una resina polar, podría interactuar favorablemente con la superficie de la MMT, incluso en ausencia de un compatibilizador, a través de enlaces de tipo dipolo-dipolo y de hidrógeno. La significativa intercalación mostrada por los resultados de XRD, en términos de un incremento en el espacio entre capas de arcilla, podría sugerir este fenómeno. Sin embargo, la exfoliación depende más de las condiciones de procesamiento (altas tensiones de cizallamiento) que de factores estructurales [45]. Los métodos de preparación empleados en el trabajo de reenvío (mezclador interno, extrusión de un solo tornillo) no proporcionaron las altas tensiones necesarias para una exfoliación significativa, lo que se refleja en los picos XDR relativamente agudos [46].

De acuerdo con Swain et al., el desplazamiento de los picos representativos observados en arcillas estratificadas se explica por la combinación de la intercalación parcial de las plaquetas dentro de la matriz polimérica. La intercalación máxima se observa en el caso de la película PABT-MMT-1, resultando en un espaciado basal de 3.6 nm. El fenómeno de intercalación se muestra a lo largo de todo el rango de concentración de MMT, pero no cambia significativamente dentro de este rango, sugiriendo que depende de factores como el procesamiento y la interacción entre la arcilla y la matriz.

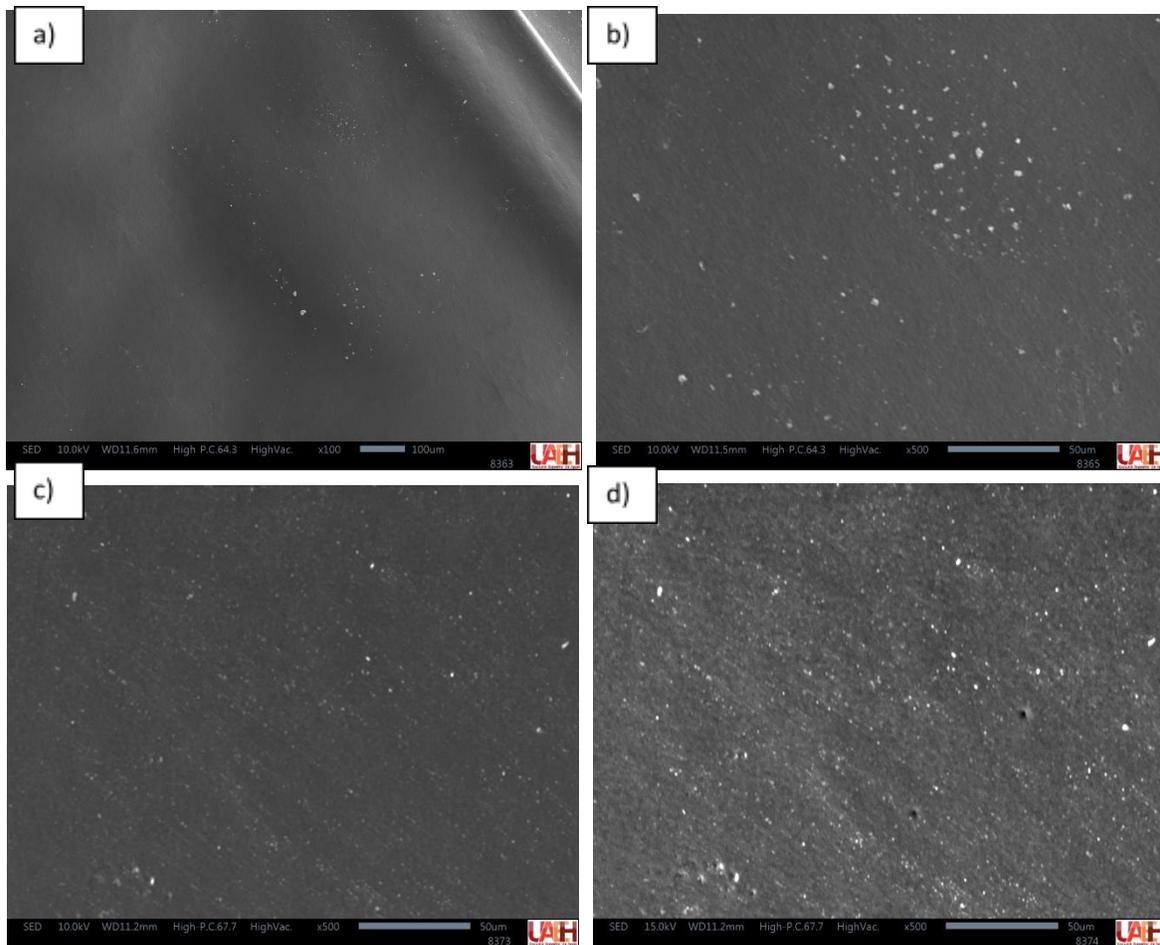


Figura 6: Micrografías SEM de superficie de películas de PBAT-MMT, a) PBAT-MMT-0.5, b) PBAT-MMT-1, c) PBAT-MMT-1.5 y d) PBAT-MMT-2.

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) reveló detalles cruciales sobre la microestructura de las películas de PBAT reforzadas con MMT, especialmente a concentraciones de 1.5 y 2 vol%. Las imágenes SEM (Figuras 6c y 6d) mostraron una distribución homogénea de las partículas de MMT dentro de la matriz de PBAT, lo cual es indicativo de una interacción favorable entre la matriz polimérica y las partículas de arcilla. Esta distribución uniforme es esencial para las propiedades mejoradas de las películas, como la resistencia mecánica y las propiedades de barrera.

Sin embargo, a una concentración de 2 vol%, se observaron algunos agregados y microporos, lo que sugiere un límite en la capacidad de la matriz de PBAT para acomodar una carga más alta de MMT sin afectar negativamente la homogeneidad de la dispersión. Estos microporos pueden actuar como sitios de debilidad, potencialmente comprometiendo la integridad mecánica de las películas y facilitando la permeación de gases a través de ellas. Estos hallazgos sugieren que, aunque el proceso está bien optimizado para concentraciones más bajas de MMT, puede ser necesario un ajuste fino de las condiciones, como la reducción de la velocidad de mezcla o la modificación de los perfiles de temperatura, para acomodar cargas más altas de MMT sin comprometer la uniformidad de la dispersión.

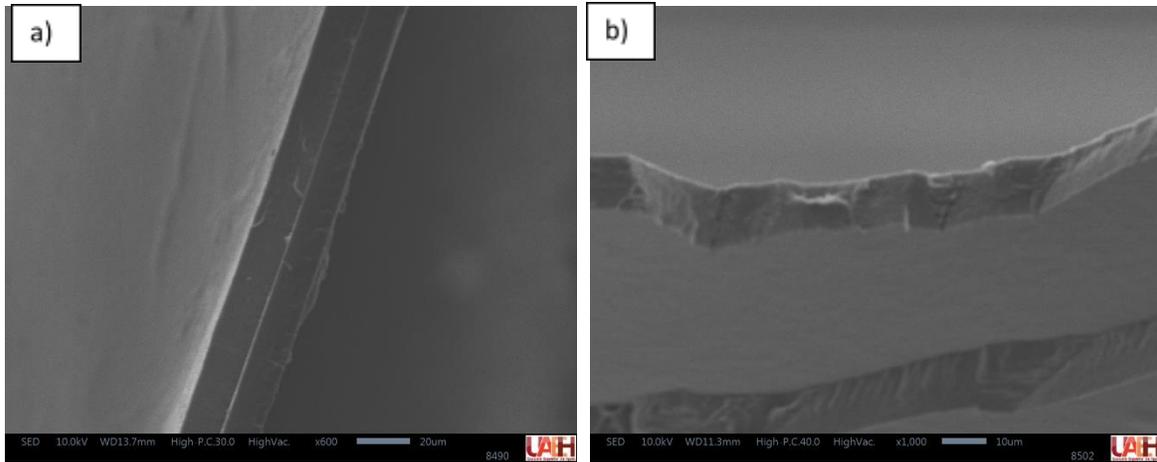


Figura 7: Micrografías SEM de corte transversal de películas de PBAT-arcilla, a) PBAT-MMT-1, b) PBAT-MMT-2.

La Figura 7 muestra las imágenes SEM de la sección transversal de las películas. Estas películas exhiben una fractura más lisa, lo que indica una mejor compatibilidad entre MMT y PBAT. Este hallazgo sugiere que la buena adhesión entre MMT y PBAT es fundamental para mejorar las propiedades mecánicas y de barrera de las películas de PBAT. La uniformidad en la fractura refleja la distribución homogénea y la intercalación efectiva de las partículas de MMT dentro de la matriz de PBAT, lo que contribuye a una estructura más cohesiva y resistente.

Además, el análisis de SEM, en combinación con los resultados de XRD, sugiere que ocurre tanto la intercalación parcial como la exfoliación parcial de las partículas de MMT en la matriz de PBAT. Esta interacción dual es favorable para mejorar las propiedades mecánicas y de barrera de las películas de PBAT, ya que la exfoliación proporciona una mayor área superficial para la interacción polímero-arcilla, mientras que la intercalación facilita una distribución más uniforme de las partículas de arcilla.

8.3.- Propiedades Ópticas De Las Películas Compuestas

Sample	Haze (%)	Luminous transmittance (%)
PBAT	24.5	89.9
PBAT-MMT-0.5	17.5	90.7
PBAT-MMT-1	22.6	89.8
PBAT-MMT-1.5	15.7	90.6
PBAT-MMT-2	13.4	90.8

Tabla 4: Propiedades ópticas de películas de PBAT y PBAT-arcilla.

Una combinación de alta transmisión luminosa y baja opacidad es ideal para las películas de embalaje de alimentos, ya que permite al consumidor ver claramente el alimento [47]. Las propiedades ópticas de las películas de PBAT y PBAT-arcilla se presentan en la Tabla 4. La adición de MMT a las películas de PBAT no afecta su transmisión luminosa, que varía del 89.8 al 90.8%. De hecho, Sánchez-Valdes et al. encontraron que incluso con un 6% en peso de Cloisite 20A añadido a una matriz de LLDPE, la transmisión de luz permaneció inalterada [48]. Por otro lado, la adición de MMT disminuye la opacidad de PBAT, especialmente en el compuesto PBAT-MMT-2, mientras que este efecto es menos pronunciado en el compuesto PBAT-MMT-1. Este comportamiento se atribuye a la buena dispersión y al pequeño tamaño de partícula de MMT, que evita la dispersión de la luz [49]. Además, la disposición exfoliada e intercalada de MMT promueve la transparencia de la película, como se observó en los patrones de XRD (Figura 5).

La introducción de partículas de MMT en las películas de PBAT no modifica significativamente la transmisión luminosa, mostrando valores similares a los obtenidos con MMT. Los valores de transmisión obtenidos están dentro del rango de materiales transparentes y son incluso superiores a los del LDPE y el PP. La adición de MMT mejora la claridad visual de las películas, lo que es una característica valiosa para aplicaciones de envasado donde la visibilidad del producto es crucial.

8.4.- Propiedades Mecánicas De Las Películas Compuestas.

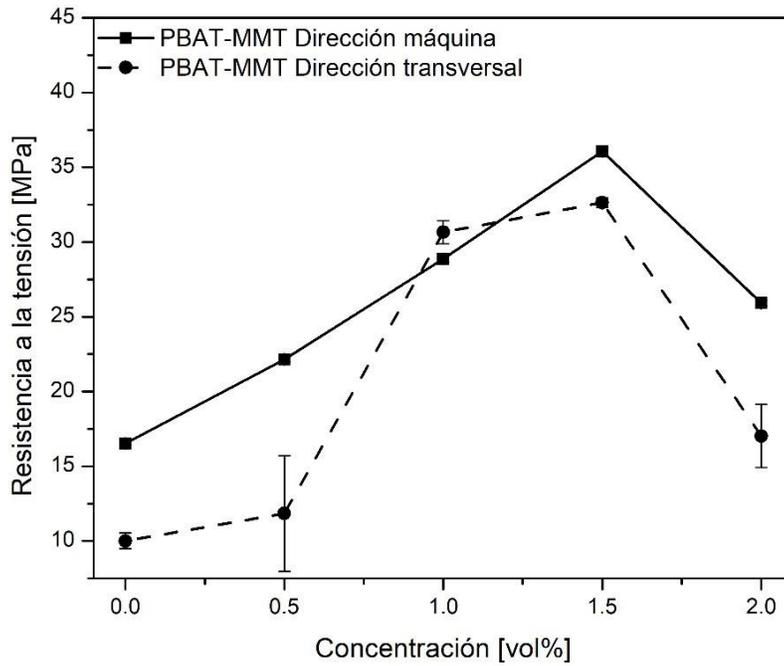


Figura 8.- Efecto del contenido de MMT sobre la resistencia a la tensión de PBAT en la dirección máquina y transversal.

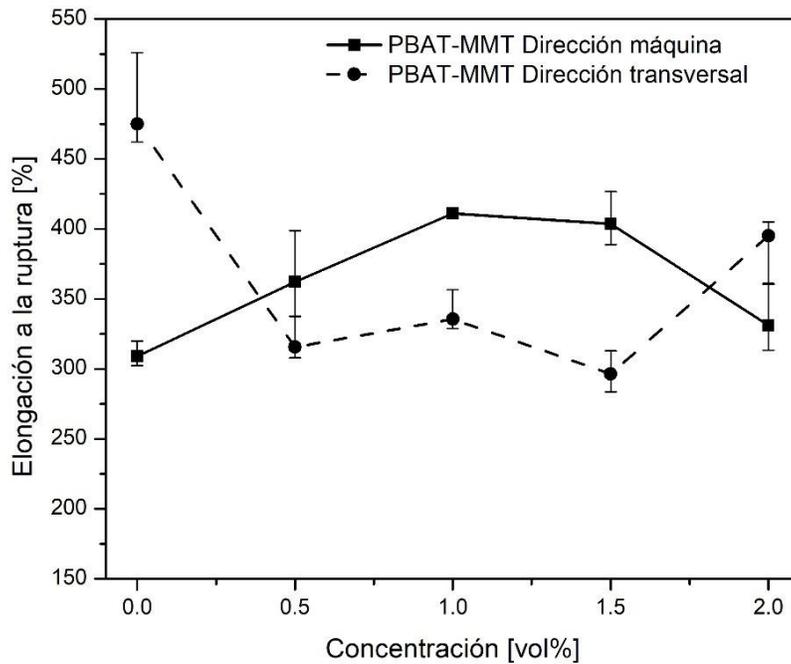


Figura 9: Efecto del contenido de MMT sobre el alargamiento de rotura de PBAT en la dirección máquina y transversal.

Para aplicaciones de embalaje de alimentos, se requiere que las películas exhiban alta resistencia a la tensión y elongación en el punto de ruptura. La resistencia a la tensión de las películas de PBAT y PBAT-arcilla se muestra en la Figura 8. La película pura de PBAT exhibe una resistencia a la tensión de 16.5 y 10 MPa en la dirección de la máquina y transversal, respectivamente. La adición de MMT al PBAT aumenta la resistencia a la tensión de las películas en ambas direcciones. Esta mejora se atribuye a la buena dispersión de las arcillas, especialmente en concentraciones más bajas. El aumento más significativo ocurre cuando la concentración de arcilla se incrementa de 0.5 a 1 vol%. Generalmente, esta propiedad aumenta hasta una concentración de 1.5 vol% y luego disminuye ligeramente con la adición de 2 vol% de arcilla. La resistencia a la tensión máxima se logra en el compuesto PBAT-MMT-1.5 en la dirección de la máquina, resultando en un aumento del 118% en comparación con el PBAT puro. En todos los casos, la resistencia a la tensión de las películas es mayor en la dirección de la máquina porque las cadenas de PBAT y las partículas de arcilla están orientadas en esta dirección durante la extrusión de la película soplada [50,51]. Esta orientación mejora su capacidad para resistir la falla y la deformación cuando están sujetas a una carga. Por ejemplo, la Cloisita 20A ha sido utilizado con éxito para aumentar la resistencia a la tensión de las películas plásticas debido a su naturaleza organomodificada y buena compatibilidad con varios polímeros.

La caída en la resistencia a la tensión de los compuestos PBAT-MMT-2 puede atribuirse a la presencia de aglomerados que inducen grietas en las películas. Sin embargo, en concentraciones más bajas, hay una fuerte interacción entre el polímero y las partículas de arcilla, lo que resulta en una transferencia de esfuerzo efectiva desde la matriz de PBAT a MMT. Además, la adición de arcillas mejora el grado de cristalinidad del PBAT, lo que impacta en la resistencia a la tensión de las películas, ya que las regiones cristalinas actúan como refuerzo mecánico [52].

De la Figura 9 se observa que la elongación en el punto de ruptura del PBAT puro es del 309% y 475% en la dirección de la máquina y transversal, respectivamente. Típicamente, la adición de partículas de refuerzo conduce a una disminución en esta propiedad de las películas plásticas [53],[54]. Este comportamiento se exhibe en la dirección transversal de las películas. Sin embargo, este efecto no es evidente en la dirección de la máquina. Esto se puede atribuir al hecho de que las arcillas permiten la orientación de las cadenas de PBAT en la dirección de la máquina, permitiéndoles deslizarse unas sobre otras cuando están sujetas a una carga, facilitando así una mayor elongación. Además, a una concentración de 2 vol% de MMT, la resistencia a la tensión y la elongación en el punto de ruptura disminuyen. Generalmente, cuando una de estas propiedades mejora, la otra tiende a empeorar. Sin embargo, como se observó en la Figura 6, los microporos emergen al 2 vol%, lo que lleva a un fallo simultáneo de ambas propiedades.

8.5.- Permeabilidad de las películas al oxígeno.

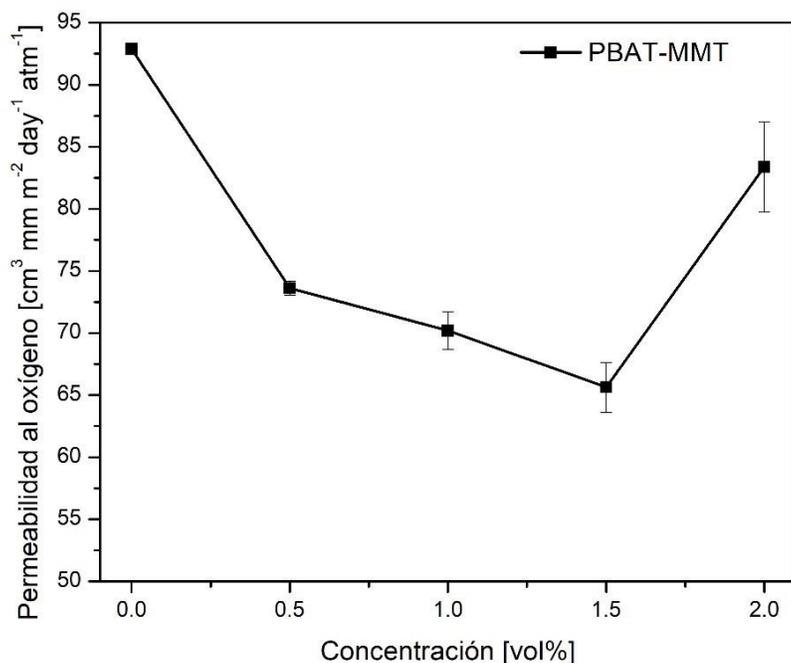


Figura 10: Efecto del MMT sobre la permeabilidad al oxígeno de las películas de PBAT.

El objetivo principal del embalaje de alimentos es preservar la frescura y extender la vida útil de los productos alimenticios. Para lograr esto, es crucial reducir la permeabilidad al oxígeno de las películas para prevenir el deterioro de los alimentos debido a la oxidación prematura [55]. El efecto de la incorporación de partículas de montmorillonita (MMT) en la permeabilidad al oxígeno de la película de PBAT se presenta en la Figura 10. La permeabilidad se reduce gradualmente con el contenido de arcilla. La película PBAT-MMT-1.5 exhibe la menor permeabilidad, con una reducción del 29% en comparación con el PBAT puro. Esta reducción se atribuye a la formación de un camino tortuoso más largo que las moléculas de oxígeno deben atravesar [56]. El nivel de exfoliación e intercalación de MMT favorece la tortuosidad de las películas. Además, como lo confirman los análisis de DSC y XRD, la película PBAT-MMT-1.5 muestra el nivel más alto de cristalinidad entre las películas con MMT añadido, mejorando su propiedad de barrera al oxígeno. Las áreas cristalinas del PBAT dificultan la difusión de gases a través de la película.

Asimismo, el método de extrusión de película soplada promueve la alineación de las partículas de MMT, así como de las cadenas de PBAT, reduciendo el volumen libre y aumentando la tortuosidad. Sin embargo, al añadir 2 vol% de MMT, la permeabilidad comienza a aumentar. Este fenómeno se debe a la formación de aglomerados, que se vuelven más difíciles de dispersar en concentraciones más altas. Además, en esta concentración, se pueden generar microporos, facilitando la permeación de oxígeno. A una concentración de 2 vol% de MMT, la permeabilidad al oxígeno de las películas experimenta un aumento repentino. Este comportamiento se atribuye a la formación de aglomerados. En esta concentración, la capacidad de crear un camino tortuoso se ve disminuida porque las partículas de arcilla no están distribuidas uniformemente dentro de la matriz de PBAT. Además, la Figura 6d, correspondiente a películas con un contenido del 2 vol% de MMT, revela una

notable presencia de microporos. Los agregados y poros generan espacios libres, a través de los cuales el oxígeno puede fluir sin obstáculos. Estos hallazgos son consistentes con los obtenidos por Youm et al., quienes atribuyeron este comportamiento a la aglomeración y la generación de huecos entre partículas, que permiten un mayor paso de gases.

8.6.- Eficacia de las películas para la conservación de frutas.

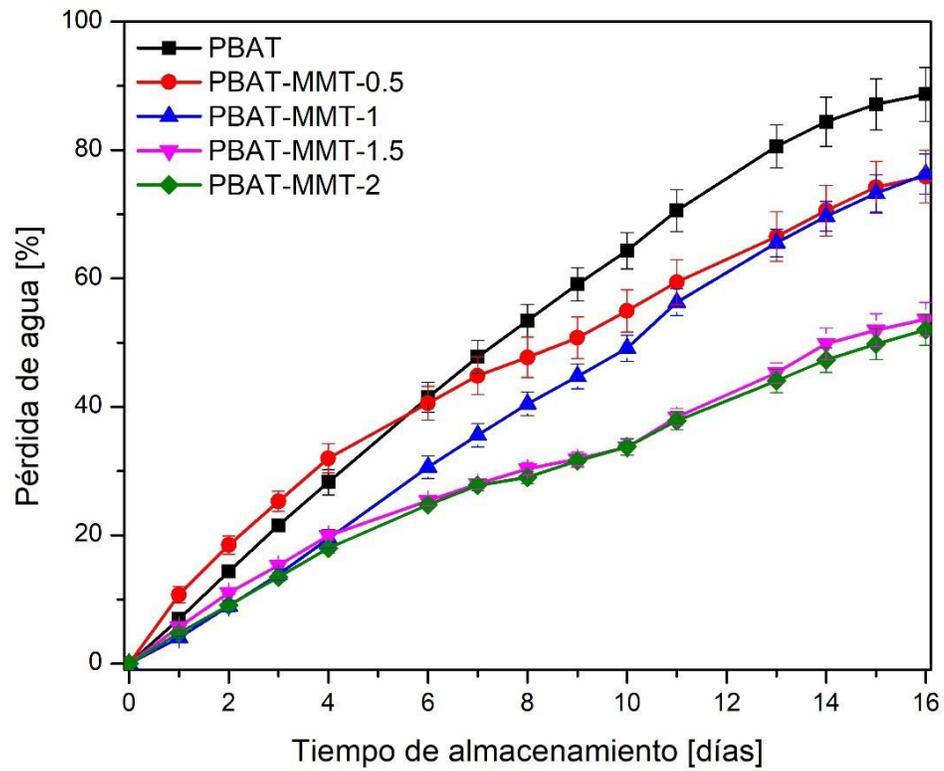


Figura 11: Efecto de la película de embalaje PBAT y PBAT-MMT sobre la pérdida de agua de uvas verdes durante el almacenamiento.

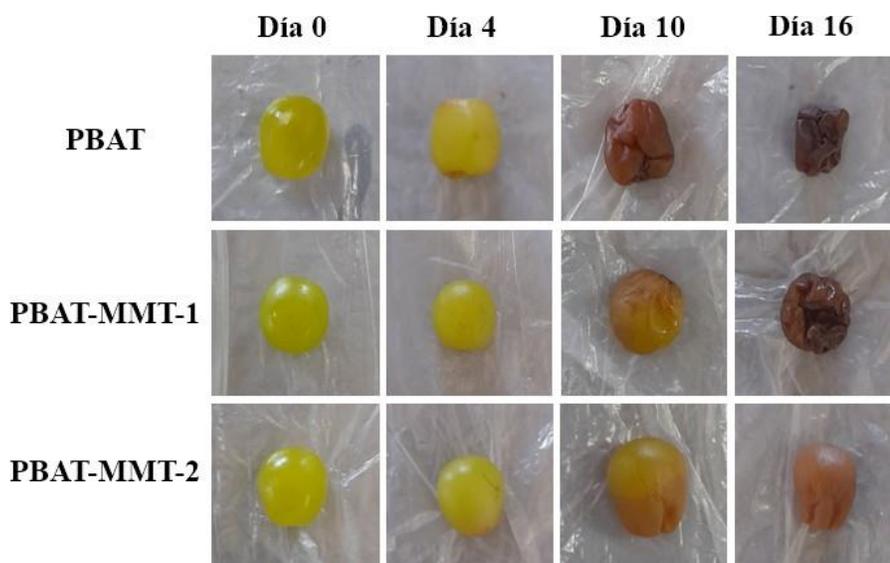


Figura 12: Apariencia de las uvas empaquetadas con películas inicialmente y después de 4, 10 y 16 días de almacenamiento.

Además de considerar las propiedades mecánicas, de barrera y ópticas de las películas, el análisis de su aplicación práctica en la conservación de alimentos es esencial. Para evaluar su efectividad, se eligieron las uvas verdes como alimento modelo debido a su valor nutricional y alto contenido de agua. La Figura 11 ilustra la pérdida de agua durante un período de almacenamiento de 16 días. La película pura de PBAT resultó en la mayor pérdida de agua (89%) después de 16 días. La adición de partículas de arcilla condujo a un aumento en la retención de agua. Este efecto fue particularmente evidente cuando el contenido de arcilla aumentó de 1 a 1.5 vol%, reduciendo la pérdida de agua en aproximadamente un 20% después de 16 días. Sin embargo, el mejor rendimiento de empaque se logró con la película PBAT-MMT-2 con un 52% de pérdida de agua, atribuido a una reducción en la permeabilidad al gas que retrasó los procesos metabólicos postcosecha de las uvas que ocurren durante el almacenamiento [58]. Estos hallazgos se alinean con un estudio de Ebrahimi et al., en el que una película de polietileno con un 5% de MMT exhibió una mayor reducción en la pérdida de peso de duraznos durante 42 días en comparación con el polietileno puro [59]. Se atribuyó a una disminución en la permeabilidad al vapor de agua de la película.

La Figura 12 muestra la apariencia de las uvas empaquetadas con películas inicialmente y después de 4, 10 y 16 días de almacenamiento. Las uvas empaquetadas con películas de PBAT adicionadas con MMT mantuvieron su color verde y fresca durante más tiempo en comparación con aquellas empaquetadas con películas puras de PBAT. Por lo tanto, la adición de MMT a PBAT redujo la tasa de deterioro de las uvas. Después de 10 días, las uvas empaquetadas con películas PBAT-MMT-1 habían deteriorado casi por completo. Sin embargo, las películas PBAT-MMT-2 lograron preservar las uvas con cierta frescura, como lo demuestra la ligera presencia de color verde en las uvas después de 10 días. Este fenómeno se atribuye a la demora en la difusión de gases a través de la película de PBAT causada por la presencia de MMT. Además, es importante señalar que no se observaron signos visibles de deterioro por crecimiento bacteriano, lo que sugiere que estas películas garantizan la seguridad alimentaria. La mejora en la conservación de frutas lograda por las películas de PBAT-arcilla demuestra su potencial como opciones de empaque de alimentos

biodegradables.

9.- CONCLUSIÓN.

Este estudio exploró el efecto de incorporar partículas de arcilla de montmorillonita (MMT) en las propiedades mecánicas, ópticas y de permeabilidad de las películas sopladas de PBAT para su uso potencial en envases de alimentos biodegradables. La adición de partículas de arcilla condujo a mejoras en la resistencia a la tensión y la elongación a la ruptura en la dirección máquina. Estos mejoramientos se atribuyen a la buena dispersión de las arcillas y su capacidad para orientar las cadenas de PBAT durante la extrusión de la película soplada. La adición de partículas de arcilla lleva a una reducción de la permeabilidad al oxígeno debido a una mayor tortuosidad. La película PBAT-MMT-1.5 reduce la permeabilidad en un 29% en comparación con la película pura de PBAT. Sin embargo, una mayor adición de arcilla disminuyó la propiedad de barrera de gas debido a la aglomeración de partículas y la formación de microporos. Además, la transparencia de las películas se mantuvo alta con la incorporación de partículas de arcilla. Por ejemplo, la MMT promovió la opacidad de la película debido a su buena dispersión y pequeño tamaño de partícula. La aplicación práctica de estas películas en la conservación de uvas verdes revela su capacidad para extender la vida útil de los alimentos perecederos, reduciendo la pérdida de agua de las uvas en un 37% en las películas PBAT-MMT-2, en comparación con la película de PBAT.

En general, los resultados de este trabajo resaltan el potencial de las películas de PBAT añadidas con partículas de MMT como materiales prometedores para el embalaje de alimentos biodegradables debido a su combinación de propiedades favorables. Se están llevando a cabo estudios adicionales respecto a la seguridad biológica y el rendimiento compostable de las películas y serán publicados más adelante.

10.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., & Dalla Rosa, M. (2008). *Biodegradable polymers for food packaging: a review. Trends in food science & technology*, 19(12), 634-643.
- [2] Haider, T. P., Völker, C., Kramm, J., Landfester, K., & Wurm, F. R. (2019). *Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society. Angewandte Chemie International Edition*, 58(1), 50-62.
- [3] Falcão, G. A., Vitorino, M. B., Almeida, T. G., Bardi, M. A., Carvalho, L. H., & Canedo, E. L. (2017). *PBAT/organoclay composite films: preparation and properties. Polymer Bulletin*, 74, 4423-4436.
- [4] Gedde, U. L. F. (1995). *Polymer physics. Springer Science & Business Media*.
- [5] Hassan, M. E. S., Bai, J., & Dou, D. Q. (2019). *Biopolymers; definition, classification and applications. Egyptian Journal of Chemistry*, 62(9), 1725-1737, pp. 1726.
- [6] AASTM International. (1999). *ASTM D6400-99: Standard specification for compostable plastics. West Conshohocken, PA: ASTM International*.
- [7] Espinoza Martinez, A., *Propiedades de los plásticos y su relación con el proceso, Centro de Investigación en Química aplicada*, pp. 7.
- [8] Mitsoulis, E. (2009). *Calendering of polymers. Advances in Polymer Processing*, pp.312-351.
- [9] Bastarrachea L, Dhawan S, Sablani SS, Mah J-H, Kang D-H, Zhang J, Tang J (2010) *Biodegradable Poly(butylene adipate-co-terephthalate) films incorporated with nisin: characterization and effectiveness against Listeria innocua. J Food Sci* 75:E215–E224
- [10] Falcão, G. A., Vitorino, M. B., Almeida, T. G., Bardi, M. A., Carvalho, L. H., & Canedo, E. L. (2017). *PBAT/organoclay composite films: preparation and properties. Polymer Bulletin*, 74, pp. 4423-4436.
- [11] Okada, M. (2002). *Chemical syntheses of biodegradable polymers. Progress in polymer science*, 27(1), pp. 87-133.
- [12] Sousa, A. F., Vilela, C., Fonseca, A. C., Matos, M., Freire, C. S., Gruter, G. J. M., ... & Silvestre, A. J. (2015). *Biobased polyesters and other polymers from 2, 5-furandicarboxylic acid: a tribute to furan excellency. Polymer chemistry*, 6(33), pp. 5961-5983.
- [13] Witt, U., Müller, R. J., & Deckwer, W. D. (1995). *Biodegradation of polyester copolymers containing aromatic compounds. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 32(4), pp. 851-856.
- [14] Müller, R. J., Kleeberg, I., & Deckwer, W. D. (2001). *Biodegradation of polyesters*

- containing aromatic constituents. *Journal of biotechnology*, 86(2), 87-95.
- [15] Bordes, P., Pollet, E., & Avérous, L. (2009). Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*, 34(2), 125-155.
- [16] Nagarajan, V., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2013). New engineered biocomposites from poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(PHBV)/poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) blends and switchgrass: Fabrication and performance evaluation. *Industrial crops and products*, 42, 461-468.
- [17] Jian, J., Xiangbin, Z., & Xianbo, H. (2020). An overview on synthesis, properties and applications of poly (butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3(1), 19-26.
- [18] Piorkowska, E., & Rutledge, G. C. (Eds.). (2013). *Handbook of polymer crystallization*. John Wiley & Sons. ISBN: 9780470380239; pp. 73-94:165-174:265:267.
- [19] Schultz, J. M. (2001). *Polymer crystallization: the development of crystalline order in thermoplastic polymers*. Amer Chemical Society; pp. 9-17:90-127.
- [20] Callister, W. D. (2020). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Volumen I. Reverté; pp. 380-384.
- [21] Gan, Z., Kuwabara, K., Yamamoto, M., Abe, H., & Doi, Y. (2004). Solid-state structures and thermal properties of aliphatic–aromatic poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolyesters. *Polymer Degradation and Stability*, 83(2), 289-300.
- [22] Cranston, E., Kawada, J., Raymond, S., Morin, F. G., & Marchessault, R. H. (2003). Cocrystallization model for synthetic biodegradable poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate). *Biomacromolecules*, 4(4), 995-999.
- [23] Webster, T. J., Siegel, R. W., & Bizios, R. (1999). Osteoblast adhesion on nanophase ceramics. *Biomaterials*, 20(13), pp. 1221-1227.
- [24] Webster, T. J., Ergun, C., Doremus, R. H., Siegel, R. W., & Bizios, R. (2000). Enhanced functions of osteoblasts on nanophase ceramics. *Biomaterials*, 21(17), pp. 1803-1810.
- [25] Utracki, L. A. (2004). *Clay-containing polymeric nanocomposites (Vol. 1)*. iSmithers Rapra Publishing.
- [26] Pluta, M., Galeski, A., Alexandre, M., Paul, M. A., & Dubois, P. (2002). Polylactide/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: structure and some physical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(6), pp. 1497-1506.
- [27] Ray, S. S., & Bousmina, M. (2005). Poly (butylene succinate-co adipate)/montmorillonite nanocomposites: effect of organic modifier miscibility on structure, properties, and viscoelasticity. *Polymer*, 46(26), pp. 12430-12439.

- [28] Siddiqui, M. A., & Ahmed, Z. (2005). *Mineralogy of the Swat kaolin deposits, Pakistan. Arabian Journal for Science and Engineering*, 30(2), pp. 195-218.
- [29] Clay—Columbia Encyclopedia Article about Clay, Home Page: www.columbia.thefreedictionary.com, accessed July 10 2007.
- [30] Montmorillonite, Home Page: www.en.wikipedia.org, accessed July 9, 2007.
- [31] Nanocor, *Technical Data, General Information about Nanocore Nanoclay, G-100 (12/04)*, Nanocor Inc., IL.
- [32] ClositeR Additives, *Nano-Scale Additives for Reinforced Plastics*, Southern Clay Products Inc., Austin, TX
- [33] Uddin, F. (2008). *Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. Metallurgical and Materials Transactions A*, 39(12), pp. 2804-2814.
- [34] Anon.: *Terramin Clay—A California Living Clay*, Home Page: www.rawfoodinfo.com, accessed July 9, 2007.
- [35] Anon.: *Cavities and Gum Diseases in Americans Increase at an Alarming Rate*, Home Page: www.topix.net, accessed July 9, 2007.
- [36] C. Morrow, B. Radney, and J. Byerlee: *Fault Mechanics and Transport Properties of Rocks*, Academic Press, Cambridge, June 10–11, 1990, p. 69.
- [37] M.A. Siddiqui and Z. Ahmed: *Arab. J. Sci. Eng.*, 2005, vol. 30 (2A), p. 196.
- [38] Y. Yiqi: *Textile Res. J.*, Aug. 2005, HomePage: www.allbnsint.com.
- [39.] Ishak, Z. M., Mohd Ishak, Z. A., Zainuddin, N., & Ariff, Z. M. (2018). *Effect of masterbatch on the mechanical and thermal properties of polypropylene. Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, 12(4), 3355-3367
- [40] J. Li, L. Lai, L. Wu, S. J. Severtson, W. J. Wang, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018, 6, 6654.
- [41] M. P. Calderaro, I. F. Pinheiro, D. S. Souza, C. C. Pagotto, A. R. Morales, *J. Appl. Polym. Sci.* 2021, 138, 50414.
- [42] S. P. Bangar, W. S. Whiteside, V. Chaudhary, P. P. Akhila, K. S. Sunooj, *Trends Food Sci. Technol.* 2023, 140, 104148.6
- [43] P. Krishnamachari, J. Zhang, J. Lou, J. Yan, L. Uitenham, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 2009, 14, 336.
- [44] S. K. Swain, S. Nazrul, S. K. Das, A. Biswal, L. Behera, *Mater. Today Commun.* 2023, 37, 107073.
- [45] Utracki LA (2004) *Clay-containing polymeric nanocomposites. Rapra Technology*,

Sawbury

- [46] Bhattacharya SN, Gupta RK, Kamal MR (2008) *Polymeric nano-composites*. Hanser, Munich
- [47] J. Xie, Z. Wang, Q. Zhao, Y. Yang, J. Xu, G. I. N. Waterhouse, K. Zhang, S. Li, P. Jin, G. Jin, *ACS Omega* 2018, 3, 1187.
- [48] S. Sanchez-Valdes, M. L. Lopez-Quintanilla, E. Ramírez- Vargas, F. J. Medellín-Rodríguez, J. M. Gutierrez-Rodríguez, *Macromol. Mater. Eng.* 2006, 291, 128.
- [49] S. Mooninta, S. Poompradub, P. Prasassarakich, *J. Polym. Environ.* 2020, 28, 3116.
- [50] J. Li, L. Lai, L. Wu, S. J. Severtson, W. J. Wang, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018, 6, 6654.
- [51] Y. Zhao, J. Lai, Y. Huang, H. Jiang, Y. Sun, Y. Li, Y. Li, F. Li, Z. Luo, D. Xie, *Appl. Clay Sci.* 2023, 234, 106854.
- [52] P. P. Chu, J. M. Huang, H. D. Wu, C. R. Chiang, F. C. Chang, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1999, 37, 1155.
- [53] R. Santamaría, J. I. Eguiazabal, *Polym. Test.* 2012, 31, 367.
- [54] Y. Xu, J. M. A. Hanna, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 99, 1684.
- [55] R. Venkatesan, N. Rajeswari, *Polym. Adv. Technol.* 2017, 28, 20.
- [56] M. P. Calderaro, C. I. G. Sarantopoulos, E. M. S. Sanchez, A. R. Morales, *J. Appl. Polym. Sci.* 2020, 137, 49522.
- [57] J. S. Youm, H. R. Ban, J. H. Chang, J. C. Kim, *Macromol. Res.* 2020, 28, 356.
- [58] S. Guzman-Puyol, J. J. Benítez, J. A. Heredia-Guerrero, *Food Res. Int.* 2022, 161, 111792.
- [59] H. Ebrahimi, B. Abedi, H. Bodaghi, G. Davarynejad, H. Haratizadeh, A. Conte, *J. Food Process. Preserv.* 2018, 42, e13466.

