

Tesista: Luciana Belén Malbos

Título al que aspira: Doctora en Ciencia de Materiales, UNMdP

Tema: “Desarrollo de recubrimientos biodegradables de bajo impacto ambiental obtenidos a partir de recursos renovables, con aplicación en el área de envases”

Directora de tesis: Dra. Liliana Manfredi

Co-directora: Dra. Viviana Cyras

Lugar de Trabajo: Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA-CONICET-UNMdP)

Fecha de Defensa: 08 de julio de 2025

Jurados:

Dr. Gustavo Abraham (CdS, INTEMA)

Dra. Celina Bernal (FI-UBA)

Dra. María Cristina Area (UNSaM)

RESUMEN

El presente trabajo aborda el desarrollo y la caracterización de materiales biobasados y biodegradables con potencial aplicación en envases para alimentos, en el marco de una estrategia orientada a la economía circular y la sostenibilidad ambiental. En una primera etapa, se formularon películas poliméricas a base de poli (ácido láctico) (PLA) y almidón nativo (Alm) mediante mezclado intensivo, buscando combinar las buenas propiedades mecánicas, ópticas y de procesabilidad del PLA con el bajo costo y elevada tasa de biodegradación del almidón.

Se desarrollaron películas de PLA plastificado utilizando dos plastificantes naturales, tributirato de glicerilo (TB) y citrato de trietilo (TEC), en concentraciones de 8 y 12,5 % p/p. Estas formulaciones permitieron mejorar significativamente la flexibilidad del PLA sin afectar negativamente su estabilidad térmica ni su comportamiento como barrera al vapor de agua. La formulación con 12,5 % p/p de plastificante presentó el mejor equilibrio entre propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, de barrera y funcionales. La incorporación de gránulos de almidón actuó como fase de refuerzo, aumentando el módulo y la resistencia a la tracción. A su vez, estas películas mostraron alta transparencia en el rango visible y baja transmitancia en la región UV-C, lo cual resulta favorable para aplicaciones que requieren protección frente a la radiación ultravioleta.

En una segunda etapa, se desarrollaron películas de PLA con 30 % p/p de almidón termoplástico (TPS) mediante extrusión, procesamiento de uso industrial, con el objetivo de facilitar el escalado. Las películas obtenidas fueron más opacas y presentaron menor ductilidad debido a la separación de fases, aunque mostraron una biodegradabilidad significativamente superior en condiciones de compostaje y envejecimiento acelerado. Los ensayos de migración global demostraron que todas las formulaciones son aptas para el contacto con alimentos grasos. No obstante, las formulaciones con TPS superaron los límites reglamentarios en simulantes acuosos, restringiendo su aplicación a envases de alimentos no hidrofílicos.

Con el objetivo de desarrollar envases activos, se incorporó ácido gálico (AG) en matrices de PLA plastificado, en concentraciones del 1 y 5 % p/p. El AG otorgó capacidad antioxidante a las películas y aumentó su elongación a la rotura, además de acelerar su degradación en condiciones de envejecimiento acelerado. La liberación del compuesto activo se ajustó exitosamente a modelos cinéticos, obteniéndose coeficientes de difusión superiores a los reportados para polímeros convencionales, lo que refuerza su aplicabilidad como material activo.

Como parte de una estrategia integral de valorización de residuos agroindustriales, se utilizó bagazo cervecero (subproducto generado en grandes volúmenes por la industria local) tanto para la obtención de extractos antioxidantes como para la elaboración de un cartón celulósico estructural. La extracción de compuestos bioactivos se optimizó mediante la tecnología de líquidos presurizados, una técnica verde y eficiente, utilizando un diseño de superficie de respuesta (RSM). El extracto obtenido presentó alta actividad antioxidante, validando su potencial como aditivo para envases activos.

Finalmente, se desarrollaron materiales bicapa combinando la pulpa celulósica obtenida del bagazo con películas de PLA y PLA plastificado. Estas estructuras presentaron mejoras significativas en propiedades mecánicas y de barrera al vapor de agua respecto del cartón sin recubrimiento, con buena adhesión entre capas. Su comportamiento en condiciones de compostaje fue consistente con los requerimientos de la normativa vigente en cuanto a biodegradabilidad.

En conclusión, los resultados obtenidos evidencian que la combinación de polímeros biodegradables como PLA y almidón, plastificantes naturales y compuestos bioactivos, permite desarrollar materiales funcionales adecuados para aplicaciones en envases sostenibles. Asimismo, se demostró la viabilidad técnica de valorizar integralmente un residuo agroindustrial local, como el bagazo cervecero, para su aplicación tanto en sistemas estructurales como activos. Las formulaciones propuestas, obtenidas mediante tecnologías convencionales, representan una alternativa promisoriosa a los materiales sintéticos de un solo uso, alineándose con los principios de sostenibilidad ambiental, economía circular y aprovechamiento de recursos renovables.

ABSTRACT

This study focuses on the development and characterization of bio-based and biodegradable materials with potential applications in food packaging, as part of a strategy aligned with the principles of the circular economy and environmental sustainability. In the first stage, polymer films based on poly (lactic acid) (PLA) and native starch were formulated through intensive mixing, aiming to combine the good mechanical, optical, and processing properties of PLA with the low cost and high biodegradation rate of starch.

Plasticized PLA films were developed using two natural plasticizers, tributyrin (TB) and triethyl citrate (TEC), at concentrations of 8 wt% and 12,5 wt%. These formulations significantly improved the flexibility of PLA without negatively affecting its thermal stability or water vapor barrier performance. The formulation with 12,5 wt% plasticizer showed the best balance of mechanical, thermal, optical, barrier, and functional properties. The incorporation of starch granules acted as a reinforcing phase, increasing the modulus and tensile strength. In addition, these films exhibited high transparency in the visible range and low transmittance in the UV-C region, which is favorable for applications requiring protection against ultraviolet radiation.

In the second stage, PLA films containing 30 wt% of thermoplastic starch (TPS) were developed through extrusion, an industrial processing method, with the aim of

facilitating scale-up. The resulting films were opaquer and exhibited lower ductility due to phase separation, although they showed significantly improved biodegradability under composting and accelerated weathering conditions. Global migration tests demonstrated that all formulations are suitable for contact with fatty foods. However, the formulations containing TPS exceeded regulatory limits in aqueous simulants, thereby restricting their use to packaging for non-hydrophilic food products.

With the aim of developing active packaging, gallic acid (AG) was incorporated into plasticized PLA matrices at concentrations of 1 wt% and 5 wt%. AG provided the films with antioxidant capacity and increased their elongation at break, in addition to accelerating their degradation under accelerated weathering conditions. The release of the active compound was successfully fitted to kinetic models, yielding diffusion coefficients higher than those reported for conventional polymers, further supporting their applicability as active materials.

As part of a comprehensive strategy for the valorization of agro-industrial waste, brewer's spent grain, a by-product generated in large volumes by the local industry, was used both for the extraction of antioxidant compounds and to produce a structural cellulosic cardboard. The extraction of bioactive compounds was optimized using pressurized liquid extraction, a green and efficient technique, through a response surface methodology (RSM) design. The extract exhibited high antioxidant activity, confirming its potential as an additive for active packaging.

Finally, bilayer materials were developed by combining the cellulosic cardboard obtained from brewer's spent grain with PLA and plasticized PLA films. These materials showed significant improvements in mechanical properties and water vapor barrier performance compared to the uncoated cardboard, with good interlayer adhesion. Their behavior under composting conditions was consistent with the requirements of current regulations regarding biodegradability.

In conclusion, the results obtained demonstrate that the combination of biodegradable polymers such as PLA and starch, natural plasticizers, and bioactive compounds enables the development of functional materials suitable for sustainable packaging applications. Furthermore, the technical feasibility of fully valorizing a local agro-industrial residue, such as brewer's spent grain, was demonstrated for use in both structural and active systems. The proposed formulations, produced using conventional technologies, represent a promising alternative to single-use synthetic materials, aligning with the principles of environmental sustainability, circular economy, and the use of renewable resources.