

BIOCOMPUESTO DE SALVADO Y MÉTODO DE OBTENCIÓN

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención se encuentra en el campo de la industria de materiales biodegradables, envase de productos alimentarios y no alimentarios. Particularmente el desarrollo está dirigido a un biocompuesto y el método de producción del mismo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10

La tendencia actual del desarrollo de economías circulares ha impulsado la demanda de productos biodegradables que emplean subproductos provenientes de la industria, por lo que el desarrollo de materiales compuestos que incorpore fibras naturales ha experimentado un crecimiento exponencial que buscan satisfacer las exigencias del mercado mundial y la mitigación de problemas ambientales generados por materiales sintéticos.

15

En la industria de los biocompuestos se han descrito materiales lignocelulósicos que se emplean como refuerzos de matrices poliméricas para mejorar las propiedades de los polímeros, consiguiendo un incremento de la rigidez, estabilidad térmica, dimensional y propiedades de barrera para la producción de biocompuestos o materiales compuestos.

20

Se han estudiado entonces estrategias dirigidas al desarrollo de biocompuestos biodegradables económicos y amigables con el medio ambiente, que emplean fibras naturales como reemplazo de las fibras artificiales en los compuestos reforzados y procesos de obtención que permitan mejorar las propiedades mecánicas y fisicoquímicas de productos que incorporen dichos biocompuestos.

25

Por ejemplo, EP1500683 ha abordado metodologías para fabricar piezas moldeadas biodegradables a partir de material de fibra como salvado o similares, cuyas partículas se someten a un pretratamiento que mejora el proceso de fabricación y calidad de la pieza moldeada. El producto biodegradable que divulga este documento, incluye

30

preferiblemente la incorporación de aditivos como aglutinantes; que pueden ser polímeros biodegradables, que junto con un pretratamiento del salvado, generan un material resistente después del moldeo por compresión.

- 5 Por otro lado, US2003/0068427 evalúa materiales y procesos para la fabricación de molduras biodegradables a partir de salvado, en donde la formulación incorpora salvado de trigo y aditivos como fragancias, cargas no fibrosas, agentes retenedores de humedad, colorantes que son procesados en un molde bipartito que se expone a determinadas condiciones de temperatura y presión.

10

De otro modo US20190112479 divulga un composite que incorpora lignina hidrófoba entre 0,1 y 90% en una matriz polimérica y fibras naturales entre 30 y 60% como fibra de madera y aditivos. En cuanto al método para elaborar dicho material, dicho documento divulga las etapas de mezclar la lignina hidrófoba con la matriz polimérica, adicionar los
15 aditivos opcionales, fundir una mezcla de lignina hidrófoba y una matriz polimérica y extruir la mezcla en estado fundido en una extrusora de doble tornillo.

20

Sin embargo, la naturaleza hidrofílica de las fibras naturales lignocelulósicas empleadas como refuerzo en biocompuestos, difieren del carácter hidrófobo de la mayoría de
polímeros empleados como matriz, por lo que la interacción entre estos dos elementos se ve desfavorecida. Por lo tanto, persiste la necesidad de desarrollar otras alternativas de materiales biodegradables con propiedades fisicoquímicas y mecánicas mejoradas similares a los plásticos convencionales para la aplicación en productos biodegradables.

25 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

La presente invención hace referencia a un biocompuesto formado por una matriz polimérica, un refuerzo de salvado y un agente compatibilizante.

30

Adicionalmente, se desarrolla el método para la elaboración de dicho biocompuestos que principalmente comprende las etapas de calentamiento de la matriz, incorporación del agente compatibilizante, adición del refuerzo de salvado, enfriamiento, secado y

granceado, velocidad, humedad y tamaño de partícula para la producción de un biomaterial destinado a sustituir plásticos convencionales para la producción de envases en general y utensilios.

5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1A-B. Curva de TG y DTG de los biocompuestos de **A.** PLA grado extrusión salvado de trigo/5% de Anhídrido Maleico (MA) como agente compatibilizante y **B.** PLA grado extrusión /salvado de trigo/10% de Anhídrido Maleico (MA) como agente compatibilizante. Se observa el efecto de la variación de la concentración de salvado sobre la estabilidad térmica.

FIG. 2A-B. Curva de TG y DTG de los biocompuestos de **A.** PLA grado extrusión /salvado de trigo/5% de Acetil Tributil Citrato (ATBC) como agente compatibilizante y **B.** PLA grado extrusión /salvado de trigo/10% de Acetil Tributil Citrato (ATBC) como agente compatibilizante. Se observa el efecto de la variación de la concentración de salvado sobre la estabilidad térmica.

FIG. 3A-B. Curva de TG y DTG de los biocompuestos de **A.** PLA grado extrusión /salvado de trigo/5% de Ácido Láctico Oligómero (OLA) como agente compatibilizante y **B.** PLA grado extrusión salvado de trigo/10% de Ácido Láctico Oligómero (OLA) como agente compatibilizante. Se observa el efecto de la variación de la concentración de salvado sobre la estabilidad térmica.

FIG. 4. Curva de TG y DTG de los biocompuestos de PLA grado inyección /20% salvado de trigo/10% de Acetil Tributil Citrato (ATBC) como agente compatibilizante (curva roja) y PLA grado inyección /30% salvado de trigo/10% de Acetil Tributil Citrato (ATBC) como agente compatibilizante (curva azul). Se observa el efecto de la variación de la concentración de salvado sobre la estabilidad térmica.

FIG. 5A-B. Curva de DSC de los biocompuestos de **A.** PLA grado extrusión /salvado de trigo/5% de Anhídrido Maleico (MA) como agente compatibilizante y **B.** PLA grado extrusión/salvado de trigo/10% de Anhídrido Maleico (MA) como agente compatibilizante. Se observa el efecto de la variación de la concentración de salvado sobre la estabilidad térmica.

FIG. 6A-B. Curva de DSC de los biocompuestos de **A.** PLA grado extrusión /salvado de trigo/5% de Acetil Tributíl Citrato (ATBC) como agente compatibilizante y **B.** PLA grado extrusión /salvado de trigo/ 10% Acetil Tributíl Citrato (ATBC) como agente compatibilizante. Se observa el efecto de la variación de la concentración de salvado sobre la estabilidad térmica.

FIG. 7A-B. Curva de DSC de los biocompuestos de **A.** PLA grado extrusión /salvado de trigo/5% de Ácido Láctico Oligómero (OLA) como agente compatibilizante y **B.** PLA grado extrusión /salvado de trigo/ 10% Ácido Láctico Oligómero (OLA) como agente compatibilizante. Se observa el efecto de la variación de la concentración de salvado sobre la estabilidad térmica.

FIG. 8. Curva de DSC de los biocompuestos de PLA grado inyección /20% salvado de trigo/10% de Acetil Tributíl Citrato (ATBC) como agente compatibilizante (curva roja) y PLA grado inyección /30% salvado de trigo/10% de Acetil Tributíl Citrato (ATBC) como agente compatibilizante (curva azul). Se observa el efecto de la variación de la concentración de salvado sobre la estabilidad térmica.

FIG. 9A-C. Propiedades mecánicas para los biocompuestos de PLA grado extrusión, salvado de trigo y Anhídrido Maleico (MA) como compatibilizante. **A.** Tensión máxima (MPa), **B.** Módulo de Young (GPa) y **C.** Elongación a la rotura (%).

FIG. 10A-C. Propiedades mecánicas para los biocompuestos de PLA grado extrusión, salvado de trigo y Acetil Tributíl Citrato (ATBC) como compatibilizante. **A.** Tensión máxima (MPa), **B.** Módulo de Young (GPa) y **C.** Elongación a la rotura (%).

FIG. 11A-C. Propiedades mecánicas para los biocompuestos de PLA grado extrusión, salvado de trigo y Ácido Láctico Oligómero (OLA) como compatibilizante. **A.** Tensión máxima (MPa), **B.** Módulo de Young (GPa) y **C.** Elongación a la rotura (%).

FIG. 12A-C. Propiedades mecánicas para los biocompuestos de PLA grado inyección, salvado de trigo y Ácido Láctico Oligómero (OLA) como compatibilizante. **A.** Tensión máxima (MPa), **B.** Módulo de Young (GPa) y **C.** Elongación a la rotura (%).

FIG. 13. Comparación de las curvas de TG y DTG de las referencias obtenidas a escala laboratorio 8 (PLA grado extrusión /20% salvado/10% ATBC), 16 (PLA grado inyección /30% salvado/10% ATBC) vs la obtenidas a escala piloto Biocompuesto Ext (PLA grado extrusión /20% salvado/10% ATBC), Biocompuesto Iny (PLA grado

inyección /25% salvado/10% ATBC) vs PLA grado extrusión y grado inyección sin aditivos.

FIG. 14A-C. Comparación de los resultados del ensayo de tracción de las muestras inyectadas a escala laboratorio vs escala piloto **A.** Tensión máxima, **B.** Módulo de Young y **C.** Elongación a la rotura.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Biocompuestos

10

El presente desarrollo corresponde a un biocompuesto. Se entiende por biocompuesto a un material formado por al menos dos fases, en donde una de ella comprende una matriz y la otra un refuerzo de fibras naturales. En donde, la primera fase es una matriz basada en un material polimérico. La segunda fase es un material que actúa como refuerzo de fibras naturales que permite incrementar las propiedades mecánicas, estabilidad térmica y de barrera de la matriz polimérica como material convencional.

15

La matriz polimérica para efectos de la presente invención se entiende como un polímero, definido como moléculas de gran tamaño (macromoléculas), formadas por la unión repetida de moléculas más pequeñas (monómeros) mediante enlaces covalentes o un biopolímero, que se define como un material proveniente de fuentes renovables (biobasados), que pueden ser generados por sistemas biológicos o sintetizarse químicamente a partir de materiales de origen renovable. La matriz polimérica adicionalmente se caracteriza por ser resistente a productos acuosos y grasas, mantiene la torsión y es de alta transparencia.

20

25

Sin constituir una limitante, la matriz polimérica puede ser proveniente de fuentes renovables, generada por sistemas biológicos o químicamente a partir de materiales de origen renovable. Es decir la matriz polimérica puede ser de origen natural o sintético. Particularmente, cuando la matriz polimérica es sintética se selecciona, pero no se limita a, polímeros de origen sintético como ácido poliláctico (PLA), policaprolactona (PCL), polibutileno succinato (PBS), polihidroxialcanoato (PHA). Cuando la matriz polimérica

30

es de origen natural (biopolímero) seleccionada del grupo que comprende almidón, celulosa, quitosano. En una modalidad preferida, la matriz polimérica es un biopolímero, más preferiblemente PLA. La matriz polimérica se encuentra en el biocompuesto entre 30 y 94% p/p, entre 60 y 85% p/p o entre 60 y 75% p/p.

5

En otra modalidad, la matriz polimérica se selecciona de acuerdo al grado con base a la aplicación del producto final. Preferiblemente la matriz polimérica está caracterizada por ser grado extrusión, inyección o moldeo por compresión y más preferiblemente útil en aplicaciones de extrusión-termoformado. La matriz polimérica se caracteriza porque se

10 cristaliza durante el procesamiento. La matriz polimérica de grado extrusión o grado inyección tiene propiedades tales como módulo de tensión de 3500 MPa $\pm$ 1000 aproximadamente, tensión a la elongación entre 40 y 50 MPa y elongación a la rotura $<$ 5% o $<$ 6%. Particularmente para aplicaciones de inyección, la matriz polimérica se caracteriza por tener una temperatura de deflexión térmica inferior a 49°C.

15

Opcionalmente, la matriz polimérica ha sido tratada para eliminar el máximo de humedad en su composición. Particularmente la matriz polimérica tiene un máximo de humedad de 250 ppm.

20 Por otro lado, el material de refuerzo que conforma la segunda fase del biocompuesto de la presente invención, se entiende como un compuesto natural lignocelulósico formado por fibras de origen vegetal y biodegradable. Este material de refuerzo sirve como reemplazo de las fibras sintéticas tales como vidrio y carbono, y proporciona refuerzo a la matriz polimérica. El material de refuerzo mejora las propiedades convencionales de

25 la matriz polimérica como incremento de la rigidez, estabilidad térmica, dimensional y propiedades de barrera, en tanto cumple con la función de dar el soporte estructural, impermeabilidad y la resistencia contra el ataque microbiano y el estrés oxidativo.

Dicho material de refuerzo se caracteriza por comprender fibras de baja densidad,

30 entendido como fibras de baja densidad a aquellas con valores entre los 200 y 400 kg/m³, alta resistencia debido a su contenido de lignina (Lignina insoluble (TAPPI T222 om-98) de 11,77 $\pm$ 0,66), biodegradable, compostable, definido (según la norma EN 13432 –

(*Packaging. Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation. Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging*) como de biodegradación aerobia, en donde el 90% del material se debe biodegradar en un plazo de 180 días). Preferiblemente el material de refuerzo
5 corresponde a subproductos de la transformación de cereales, por ejemplo salvado de cereal. Se entiende por salvado o cascarilla al resultado de una parte de la molienda de los granos de cereales. Particularmente, procede de las cinco capas más externas del grano, formadas por una primera capa exterior de envuelta o cutícula, la segunda o epicarpio, la tercera o endocarpio, la cuarta capa denominada testa y la quinta denominada
10 aleurona.

El salvado de cereal se selecciona del grupo que comprende pero no se limita a salvado de avena, salvado de espelta, salvado de arroz, salvado de centeno, salvado de trigo, salvado de maíz, salvado de mijo, salvado de bulgur, salvado de cebada, salvado de
15 quínoa, salvado de amaranto o mezclas de los mismos. Preferiblemente el material de refuerzo es salvado de trigo. El material de refuerzo se encuentra en el biocompuesto entre 1 y 70% p/p, entre 1 y 30% p/p o entre 10 y 30% p/p.

Usualmente las fibras naturales lignocelulósicas usadas como material de refuerzo en
20 materiales compuestos (composites o biocompuestos) generan poca compatibilidad entre la fibra natural y la matriz polimérica. Debido a la naturaleza hidrófila de las fibras naturales lignocelulósicas frente al carácter hidrófobo de la mayoría de polímeros empleados como matriz polimérica, por lo tanto, la absorción de humedad es relativamente alta. En este sentido, es esencial buscar la mejorar de la adhesión del
25 material de refuerzo-matriz polimérica por lo que es necesario limitar la absorción de agua por parte de las fibras antes de su incorporación a la matriz. En el presente desarrollo, se emplean agentes compatibilizantes para modificar la superficie de las fibras naturales lignocelulósicas empleadas como material de refuerzo y así promover la mejora entre la interacción entre el material de refuerzo y la matriz polimérica, su grado de dispersión y
30 por ende las propiedades finales del biocompuesto en tanto estas dependen directamente de la compatibilidad entre la matriz polimérica y el material de refuerzo.

Una alta compatibilidad entre la matriz polimérica y el refuerzo produce una mejora de las propiedades finales del biocompuesto. Por otro lado, si la compatibilidad entre ambos componentes es baja, no se consigue una dispersión homogénea del refuerzo en la matriz polimérica, produciendo un material con propiedades finales deficientes. Por ejemplo,
5 debido a la diferente polaridad entre una matriz polimérica de PLA y un material de refuerzo de salvado de cereal, la compatibilidad entre el PLA y el salvado, es baja. Por tanto, en el presente desarrollo se han planteado diferentes vías para mejorar la compatibilidad entre ambos.

10 Para mejorar dicha compatibilidad entre la matriz polimérica y el material de refuerzo, el presente desarrollo propone la modificación química directa del salvado de cereal con un agente compatibilizante. Esta modificación química directa tiene la finalidad de incrementar el carácter hidrofóbico del salvado de cereal, mejorando así su interacción con la matriz polimérica. La modificación química del salvado de cereal consiste en la
15 sustitución de los grupos hidroxilos de la estructura del salvado de cereal por otros grupos químicos menos hidrofílicos provenientes del agente compatibilizante el cual reacciona con los grupos -OH libres de la estructura del salvado de cereal.

Como segunda estrategia, el presente desarrollo propone el uso de agentes externos
20 compatibilizantes para mejorar la interacción y por tanto, la dispersión del salvado de cereal en la matriz polimérica. Para efectos de la presente invención se entiende por agente compatibilizante a la sustancia usada para facilitar la mezcla de varios polímeros. Particularmente, su definición química se refiere a cualquier sustancia que favorezca la adherencia o compatibilidad desde el punto de vista fisicoquímico entre la matriz
25 polimérica y el refuerzo (salvado de cereal). Por ejemplo, el agente compatibilizante puede seleccionarse del grupo que comprende Anhídrido Maleico ($C_4H_2O_3$ - MA), Acetil Tributyl Citrato (ATBC) y Ácido Láctico Oligomérico (OLA).. El agente compatibilizante se encuentra en el biocompuesto entre 1 y 20% p/p, entre 5 y 15% p/p y entre un 8 y 12% p/p.

30 Adicionalmente, el biocompuesto puede incorporar otros componentes opcionales como aditivos, que en el contexto de la presente invención pueden corresponder a agentes

seleccionados del grupo que comprende colorantes, plastificantes, ayudantes de procesado, retardantes de llama, y compatibilizantes químicos. Estos componentes opcionales pueden tener la finalidad de mejorar propiedades mecánicas, físicas, químicas y estéticas.

5

En una modalidad el biocompuesto comprende PLA como matriz polimérica, salvado de trigo como material de refuerzo y ATBC como agente compatibilizante. En una modalidad preferida, el PLA se incorpora entre un 60 y 75% p/p del biocompuesto, el salvado de trigo entre un 10 y 50% del biocompuesto y el ATBC entre un 5 y 30% del biocompuesto.

10

En una modalidad el biocompuesto comprende PLA como matriz polimérica, salvado de trigo como material de refuerzo y ATBC como agente compatibilizante. En una modalidad preferida, el PLA se incorpora entre un 60 y 75% p/p del biocompuesto, el salvado de trigo entre un 10 y 30% del biocompuesto y el ATBC entre un 5 y 15% del biocompuesto.

15

El biocompuesto se caracteriza por presentar propiedades mecánicas, de estabilidad térmica y de barrera mejoradas. El biocompuesto se caracteriza por presentar un índice de fluidez en masa (MFR) entre 6 y 15 g/10 min, un índice de fluidez en volumen (MVI) entre 6 y 13 cm³/10 min, una densidad de fundido entre 1 y 1,3 g/cm³, una temperatura de inicio de degradación T_{onset} entre 200 y 240°C, y una temperatura de degradación máxima T_{max} entre 270 a 380°C.

20

25 *Método de elaboración de un biocompuesto*

El presente desarrollo también se dirige al método de elaboración de un biocompuesto. El método de elaboración del biocompuesto se puede llevar a cabo en una extrusora de doble husillo. El método de elaboración del biocompuesto comprende calentar la matriz polimérica hasta obtener la matriz fundida, agregar un agente compatibilizante y un material de refuerzo, seguido a esto se enfría la mezcla, se seca y se granelea el biocompuesto para la obtención de pellets.

30

La reducción de la humedad de la matriz polimérica se puede realizar en una etapa previa al calentamiento o directamente en el calentamiento. En esta primera etapa de calentamiento, la matriz polimérica se somete a un aumento de temperatura que usualmente va desde temperatura ambiente (20 a 30°C) hasta la temperatura óptima para alcanzar el fundido del material. De manera general, las matrices poliméricas que pueden ser utilizadas en la invención tienen una temperatura de fundido que va por encima de 160°C o a una temperatura entre 165 y 170°C. Este calentamiento se puede realizar en cualquier equipo conocido por una persona medianamente versada en la materia, por ejemplo en un horno, calentador dinámico, compounding industrial o extrusora.

Posteriormente, la adición del agente compatibilizante (en proporción entre el 5 y 15%) y el material de refuerzo (en proporción entre 10 y 30%), se llevan a cabo a una temperatura entre 170 y 180°C, preferiblemente entre 165 y 170°C y se incorporan respectivamente a la matriz fundida (matriz polimérica en proporción entre 60 y 75%), hasta formar una mezcla homogénea que sale de la extrusora en forma de hilo o filamento. La velocidad de agitación para obtener la mezcla homogénea se encuentra entre 250 y 350 rpm, preferiblemente entre 300 y 350 rpm. En una modalidad, para este proceso se utiliza un equipo dosificador de tornillo gravimétrico, equipo satélite de la extrusora de doble husillo.

El enfriamiento del hilo comprende disminuir la temperatura desde entre 160 y 180°C hasta temperatura ambiente entre 20 y 40 °C. Este enfriamiento se puede realizar con aire o con agua, o combinación de los mismos. Particularmente, por inyección de aire o en un proceso de inmersión en bañera de agua, en donde el agua se encuentra por ejemplo entre 30 y 40°C. El hilo pasa por el baño de agua las veces que sea necesario o permanece con inyección de aire el tiempo que sea necesario para realizar el enfriamiento. Se obtiene el biocompuesto atemperado en forma de hilo a temperaturas entre 20 y 40°C.

Cuando se realiza el enfriamiento con agua, preferiblemente se realiza un secado del biocompuesto en donde se disminuye la humedad hasta entre el 50 y 80% de la humedad inicial.

Posteriormente se realiza la formación de pellets en donde el hilo formado de la mezcla homogénea entre la matriz polimérica, el salvado y el agente compatibilizante es transformado en pellets. Los pellets pueden tener cualquier tamaño apto para el procesamiento de los mismos en procesos posteriores como extrusión o inyección. El tamaño y la forma de los pellets depende del equipo de corte, de la forma del hilo y/o de su función. Los pellets pueden tener cualquier forma por ejemplo tipo filamento, esfera, semiesfera, plano, redondo, cilíndrico, redondeados pero planos, entre otros. El diámetro o longitud de los pellets pueden variar o ser uniforme estando entre 1 y 10 mm, entre 2 y 5 mm o preferiblemente 3 mm.

En una modalidad preferida el proceso de *compounding* (mezcla de compuestos) se lleva a cabo en una extrusora de doble husillo corrotativa con un diámetro de husillo específico y una relación longitud-diámetro (L/D) dependiendo de la capacidad. La extrusora de doble husillo está equipada con dos dosificadores gravimétricos para la alimentación del polímero en granza y la dosificación de los aditivos en polvo y un dosificador para líquidos para la adición del agente compatibilizante.

En una modalidad preferida, la incorporación de cada uno de los componentes se adiciona a diferentes condiciones de temperatura para que la dispersión del salvado sea lo más homogénea posible en el proceso de *compounding*, el agente compatibilizante sea efectivo y no se degrade el material final. Particularmente, el método de elaboración del biocompuesto comprende las etapas de calentar la matriz polimérica a una temperatura entre 140 y 190°C hasta obtener la matriz fundida, posteriormente se agrega el agente compatibilizante a una temperatura entre 140 y 200°C y se agrega el refuerzo de salvado conservando la misma temperatura entre 140 y 200°C, todo esto a una velocidad entre 100 y 350 rpm. Seguido a esto se disminuye la temperatura en la mezcla hasta temperatura ambiente (20 a 30°C) y se grancéa el biocompuesto para la obtención de pellets.

Acondicionamiento del salvado

En una modalidad preferida, previo al procesado por extrusión del biocompuesto se lleva a cabo un método para el acondicionamiento del salvado en términos de humedad y tamaño de partícula con la finalidad de reducir dichos parámetros al máximo posible.

- 5 Particularmente, el proceso de obtención de salvado tiene como entrada el producto de la molienda del cereal, reduciendo el tamaño de partícula usando un molino de corte, en donde el producto es enviado a unos tamices que lo clasifican en diferentes tamaños, los tamices tienen un rango entre 0,1 y 0,7 mm hasta obtener un salvado con un tamaño de partícula menor a 400 μm o entre 250 y 400 μm .

10

Después el producto pasa por una serie de mallas hasta llevar el producto a una granulometría homogénea (entre 50 y 90%) del total de la muestra procesada.

- Posteriormente, el producto pasa por un proceso de fricción y calentamiento para separar
15 la cáscara del endospermo.

- Una vez reducido el tamaño de partícula a la granulometría deseada, se somete a un proceso de deshumidificación en donde se retira la humedad del salvado. Ese proceso de deshumidificación se realiza por medio de calentamiento forzado, por ejemplo por
20 inyección de aire con una temperatura mayor a 90°C o por convección estática transferencia de calor al vacío. El salvado se seca hasta alcanzar una humedad residual o agua intrínseca entre 1 y 5%, preferiblemente igual o inferior al 3%.

Usos

25

- El biocompuesto obtenido es útil para la elaboración de envases, recipientes, cubertería, bandejas y en general propósitos de embalaje o empaquetado, almacenamiento y contención de materiales líquidos, sólidos y gases. Adicionalmente, la producción de utensilios en general, como utensilios de mesa, en donde para efectos de la presente
30 invención dichos usos no se limitan a las aplicaciones de comestibles o industria alimentaria, en tanto también comprende usos en los sectores de aseo, industria cosmética, farmacéutica y alimenticia.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Acondicionamiento del salvado de trigo

5

Para el procesamiento de los biocompuestos es necesario el acondicionamiento previo del salvado de trigo empleado como refuerzo. Este acondicionamiento se realiza en términos de humedad y de tamaño de partícula como se muestra a continuación:

10

- Molienda del salvado de trigo: La distribución de tamaño del salvado de trigo obtenido como subproducto en la producción molinera es 70% < 500 µm y 30% > 500 µm. Con el objetivo de aumentar la superficie específica del salvado de trigo y evitar el proceso de degradación del mismo durante el procesado del biocompuesto, el tamaño de partícula se reduce a un tamaño de entre 250 y 400 µm.

15

20

- Separación del endospermo y la cáscara del trigo: usando un equipo de clasificación de los productos derivados de la molienda del trigo, que a través de fuerza centrípeta pasan por una serie de mallas hasta llevar el producto a una granulometría homogénea (entre 70 y 90%) en la mayoría de la muestra procesada.

25

- Proceso de separación y limpia: de la etapa anterior, el producto es transportado por medio de gravedad a equipos encargados de realizar la suficiente fricción al producto e iniciar un proceso de calentamiento y desprendimiento de cáscara con los demás proteínas presentes en el subproducto.

30

- Proceso de clasificación por impacto: el producto es entregado al proceso de clasificación por impacto el cual se encarga de acelerar el producto contra un rotor e impacta el salvado generando la separación de residuos junto con la carga orgánica, lo cual contribuye a limpiar el producto y mejorar el proceso.
- Proceso de secado salvado de trigo: Partiendo de las siguientes características:

- Humedad inicial: Entre 11% y 14%
- Granulometría: 250 y 350 μm (60 a 80%).

5 El producto es descargado en una tolva con el fin de transportarlo a la cuba de acondicionamiento e iniciar el proceso de transferencia de calor (secado) por modelo de convección.

10 El producto internamente inicia la fase de elevación de temperatura hasta los 110°C y es agitado a 45 rpm por un eje central que contiene paletas direccionales y mueven el producto en todo el proceso de secado durante aproximadamente 1 hora. La transferencia de calor se realiza por medio de un calentamiento (resistencias eléctricas) de aceite térmico ubicado en la cara externa de la cuba, adicional se inyecta aire caliente (mayor a 70°C) para controlar atmosféricamente el secado del producto. El producto es expuesto por tiempo de 1 hora
15 aproximadamente a la radiación térmica producida por las resistencias y conducido por el aceite térmico ocasionando la pérdida de humedad.

La humedad del salvado representa un factor importante en tanto influye en las propiedades finales de los biocompuestos producidos, ya que podría degradar la matriz
20 polimérica si el porcentaje de salvado en la formulación es muy elevado (> 30% de salvado), por tal motivo se debe controlar menor al 5% de humedad.

Ejemplo 2: Secado de la matriz polimérica de PLA

25 El material seleccionado como matriz polimérica es ácido poliláctico (PLA), un poliéster alifático muy higroscópico, entendido como > 100 a calorías/hora en ambiente a 20°C a una atmosfera abierta. Por lo tanto, hay que tener en cuenta que para poder procesarlo es necesario un secado previo de la matriz de PLA en tanto la humedad que presenta en su estructura puede reaccionar con el polímero fundido durante el procesamiento. Dicha
30 reacción provocaría una degradación hidrolítica de dichos componentes y, por lo tanto, una pérdida de peso molecular, la cual puede provocar una disminución de propiedades tales como la resistencia a la tracción y al impacto.

El secado del PLA se llevó a cabo bajo condiciones controladas en un deshumidificador de aire seco y la humedad final de la resina ha sido determinada mediante el método de valoración Karl-Fischer.

5

Para asegurar que las condiciones de procesamiento fueron adecuadas, el material se sometió a un proceso de secado entre 3 a 5 horas entre 60 y 100°C, aceptando un valor entre 150 a 300 ppm como valor máximo de humedad requerido para el procesamiento.

10 Ejemplo 3: Formulaciones procesadas a escala laboratorio

Como refuerzo en los biocompuestos se empleó el salvado de trigo obtenido como residuo en los procesos de producción de la molienda, es decir de la molturación del grano de trigo para extraer aproximadamente el 76% de endospermo y el 24% de salvado; este
15 último, clave en el desarrollo de los biocompuestos, de acuerdo al descrito en el Ejemplo 1. El porcentaje de salvado de trigo incorporado en la matriz polimérica correspondió al 10, 15, 20, 25 y 30%.

La matriz polimérica para el desarrollo del biocompuesto es una matriz de ácido
20 poliláctico (PLA) de acuerdo a la descrita en el Ejemplo 2. En este sentido, se emplearon dos grados distintos de PLA con base en la aplicación de envase final que se le daría al biocompuesto desarrollado, por un lado la extrusión-termoformado y por otro, inyección.

Para la aplicación de extrusión-termoformado se empleó una matriz polimérica de PLA
25 grado extrusión y para la aplicación de inyección se empleó PLA grado inyección.

Con el fin de mejorar la compatibilidad entre el refuerzo de salvado de trigo y la matriz polimérica de PLA se emplearon como agentes compatibilizantes Anhídrido Maleico (MA) Acetil Tributíl Citrato (ATBC) y Ácido Láctico Oligómero (OLA) a partir de ácido
30 láctico comercial ($M_n = 60500$ g/mol). Se evaluaron dos porcentajes para cada uno de ellos: 5 y 10%.

- Formulaciones de biocompuesto para aplicación extrusión-termoformado

Nº	Refuerzo salvado de trigo	Agente compatibilizante
1	10%	5% MA
2	10%	10% MA
3	15%	5% MA
4	20%	5% MA
5	20%	10% MA
6	30%	5% MA

Tabla 2. Biocompuestos procesados por extrusión-termoformado basados en Salvado y MA como agente compatibilizante

Nº	Refuerzo salvado de trigo	Agente compatibilizante
7	20%	5% ATBC
8	20%	10% ATBC
9	30%	5% ATBC
10	30%	10% ATBC

Tabla 3. Biocompuestos procesados por extrusión-termoformado basados en Salvado y ATBC como agente compatibilizante

Nº	Refuerzo salvado de trigo	Agente compatibilizante
11	20%	5% OLA
12	20%	10% OLA
13	30%	5% OLA
14	30%	10% OLA

Tabla 4. Biocompuestos procesados por extrusión-termoformado basados en Salvado y OLA como agente compatibilizante

- Formulaciones de biocompuesto para aplicación de inyección

Nº	Refuerzo salvado de trigo	Agente compatibilizante
15	20%	10% ATBC
16	30%	10% ATBC
17	20%	5% ATBC
18	30%	5% ATBC

Tabla 5. Biocompuestos procesados por inyección basados en Salvado y ATBC como agente compatibilizante

Ejemplo 4: Propiedades térmicas de los biocompuestos desarrollados a escala laboratorio

- Biocompuestos desarrollados para aplicación de extrusión-termoformado

5

a. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis TGA de todas las muestras para aplicación extrusión-termoformado e inyección; se llevó a cabo en un analizador termogravimétrico (TGA) Q5000 IR (TA Instruments®), con la finalidad de medir la variación de la masa de la muestra evaluada cuando se somete a cambios de temperatura durante un determinado tiempo bajo una atmósfera controlada y predecir su estabilidad térmica a temperaturas de hasta 1000°C por fenómenos de descomposición, oxidación o deshidratación.

15 Se emplearon muestras entre 3 y 6 mg y se procesaron bajo una atmósfera inicial de nitrógeno y posterior de oxígeno, temperatura inicial de 25°C y posterior rampa de 20°C/min hasta 900°C y una isoterma a 900°C durante 10 minutos.

Las Figuras 1 a 3 muestran los termogramas del salvado de trigo y las curvas correspondientes a la primera derivada. Particularmente las FIG.1 A y B muestran las curvas de TG y DTG de los biocompuestos de PLA grado extrusión, salvado de trigo y MA en concentración de 5 y 10%, respectivamente. A continuación, la tabla 6 compara los principales parámetros térmicos evaluados temperatura de inicio de degradación (T_{onset}), temperatura de degradación máxima (T_{max}), el cambio de peso total producido (ΔW) y el residuo a la temperatura máxima inducida (% residuo).

25

N°	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	ΔW (%)	% residuo
PLA grado extrusión	371 ± 0	393 ± 2	$99,0 \pm 0,2$	$0,92 \pm 0,14$
1	354 ± 2	381 ± 3	$96,8 \pm 0,1$	$3,07 \pm 0,00$
2	354 ± 2	373 ± 8	$88,0 \pm 0,5$	$4,48 \pm 0,61$
3	345 ± 3	369 ± 8	$94,2 \pm 0,4$	$5,30 \pm 0,67$

4	344 ± 0	372 ± 0	93,6 ± 0,2	6,05 ± 0,22
5	345 ± 0	374 ± 0	92,5 ± 0,2	7,03 ± 0,27
6	337 ± 1	367 ± 0	90,7 ± 0,0	8,77 ± 0,04

Tabla 6. Parámetros térmicos de los biocompuestos de PLA grado extrusión/Salvado /MA

Se puede evidenciar que los resultados de TGA no muestran una mejora de la estabilidad térmica de los biocompuestos de salvado al emplear Anhídrido Maleico (MA) como agente compatibilizante. El aumento de la concentración de MA, del 5 al 10% en el biocompuesto tampoco produce una mejora en la estabilidad térmica.

Por otro lado, se evaluó la adición de ATBC como agente compatibilizante. Las figuras 2 A y B muestran las curvas de TG y DTG de los biocompuestos de PLA grado extrusión y salvado de trigo compatibilizados con un 5 y 10% Acetil Tributil Citrato (ATBC), respectivamente.

A continuación, se comparan los parámetros térmicos extraídos de los termogramas:

Nº	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	ΔW (%)	% residuo
PLA grado extrusión	371 ± 0	393 ± 2	99,0 ± 0,2	0,92 ± 0,14
7	238 ± 1	277 ± 2/369 ± 2	94,5 ± 0,3	4,82 ± 0,20
8	230 ± 2	277 ± 2/365 ± 9	94,2 ± 0,0	5,09 ± 0,21
9	220 ± 14	260 ± 11/359 ± 5	91,3 ± 1,3	8,07 ± 1,33
10	209 ± 2	250 ± 3/361 ± 0	92,0 ± 0,2	7,50 ± 0,20

Tabla 7. Parámetros térmicos de los biocompuestos de PLA grado extrusión/Salvado/ATBC

El uso de ATBC como agente compatibilizante en los biocompuesto de PLA grado extrusión /salvado de trigo tampoco produce una mejora de la estabilidad térmica de estos respecto a la matriz de PLA sin reforzar. Es más, el incremento de la concentración de ATBC al 10% en el biocompuesto disminuye de forma acentuada su estabilidad térmica.

Finalmente, las FIG. 3 A y B muestran las curvas de TG y DTG de los biocompuestos de PLA grado extrusión, salvado de trigo y Ácido Láctico Oligómero (OLA) en una cantidad de 5 y 10%, respectivamente.

La siguiente tabla, resume los parámetros térmicos evaluados para el biocompuesto compatibilizado con OLA:

Nº	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	ΔW (%)	% residuo
PLA grado extrusión	371 ± 0	393 ± 2	99,0 ± 0,2	0,92 ± 0,14
11	337 ± 1	370 ± 1	93,4 ± 0,3	5,35 ± 0,21
12	338 ± 2	369 ± 1	94,6 ± 1,1	4,96 ± 1,13
13	328 ± 2	359 ± 1	90,8 ± 0,8	7,55 ± 0,65
14	323 ± 3	353 ± 8	90,7 ± 0,1	8,73 ± 0,16

Tabla 8. Parámetros térmicos de los biocompuestos de PLA grado extrusión/Salvado /OLA

5

Así como con los demás agentes compatibilizantes empleados, la adición de ácido láctico oligómero (OLA) a los biocompuestos de PLA grado extrusión y salvado de trigo afecta de forma negativa a la estabilidad térmica de estos, presentando valores de temperatura de inicio de degradación (T_{onset}) menores que la de la matriz de PLA grado extrusión sin reforzar. Sin embargo, cabe destacar, que la adición de mayores concentraciones (10%) de OLA no acentúa este efecto.

10

b. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

15

Con la finalidad de evaluar de manera más detallada la estabilidad térmica de los biocompuestos, se llevó a cabo un análisis por DSC para obtener un estudio de las distintas transiciones térmicas que presentan los materiales evaluados.

20

El análisis de DSC de todas las muestras, para aplicación extrusión-termoformado e inyección; se llevó a cabo en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Q2000 (TA Instruments®), con el objetivo de medir la diferencia de flujo de calor necesario para aumentar la temperatura de una muestra y una referencia inerte, en función de la temperatura.

Se emplearon muestras de 10 mg aproximadamente y se procesaron bajo una atmósfera de nitrógeno, a una temperatura de equilibrio de 20°C, primer calentamiento de 23 hasta 250°C a 10°C/min, enfriamiento de 250°C hasta 0°C a 10°C/min y un segundo calentamiento de 0°C hasta 250°C a 10°C/min.

5

El análisis de DSC llevado a cabo, permitió la determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura y entalpía de fusión (T_m y ΔH_m), temperatura y entalpía de cristalización fría (T_{cc} y ΔH_{cc}) y grado de cristalinidad (X_c), tomando como referencia la especie en estado 100% cristalino.

10

Las figuras 5 a 7 representan las curvas de DSC del proceso de enfriamiento y del segundo calentamiento. La curva obtenida en el primer barrido de calentamiento no se muestra ya que su función es borrar la historia térmica del material.

15 Específicamente, las Figuras 5A y B muestran las curvas de DSC de los biocompuestos de PLA grado extrusión, salvado de trigo y Anhídrido Maleico (MA) como agente compatibilizante en una cantidad de 5 y 10%, respectivamente.

20 A continuación, la siguiente tabla compara los principales parámetros térmicos evaluados, T_g , T_{cc} , T_m , ΔH_{cc} , T_m y ΔH_m extraídos de la segunda curva de calentamiento de los biocompuestos de PLA grado extrusión y salvado de trigo compatibilizados con Anhídrido Maleico (MA).

N°	2° Calentamiento					
	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{mI} (°C)	T_{mII} (°C)	ΔH_m (J/g)
PLA grado extrusión	52 ± 1	112 ± 1	34 ± 1	147 ± 0	153 ± 0	37 ± 2
1	37 ± 1	101 ± 1	32 ± 1	131 ± 0	142 ± 0	37 ± 2
2	36 ± 1	91 ± 3	27 ± 1	128 ± 1	141 ± 0	37 ± 4
3	33 ± 1	103 ± 1	20 ± 1	129 ± 0	140 ± 0	26 ± 2
4	24 ± 13	98	8	122	130	13
5	48 ± 2	120 ± 2	9 ± 1	144	149 ± 2	11 ± 2

6	42 ± 9	123	8	-	145	9
---	--------	-----	---	---	-----	---

Tabla 9. Parámetros térmicos extraídos de las curvas de DSC de los biocompuestos de PLA grado extrusión/Salvado /MA

La adición de salvado y MA a la matriz de PLA grado extrusión produce un desplazamiento hacia valores de temperatura inferiores para los procesos de transición vítrea (T_g), cristalización fría (T_{cc}) y fusión (T_m). Cabe destacar la mayor variabilidad entre resultados (valores de desviación estándar) observada en las referencias con mayor proporción de salvado, lo que se puede deber a la dificultad de procesado que han presentado estas referencias, probablemente a la posible agua introducida junto al salvado.

De igual modo, las FIG. 6A y B muestran las curvas de DSC de los biocompuestos de PLA Grado Extrusión /salvado compatibilizados con 5 y 10% de Acetil Tributil Citrato (ATBC), respectivamente. Adicionalmente, la siguiente tabla compara los parámetros térmicos anteriormente mencionados:

N°	2° Calentamiento					
	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{mI} (°C)	T_{mII} (°C)	ΔH_m (J/g)
PLA grado extrusión	52 ± 1	112 ± 1	34 ± 1	147 ± 0	153 ± 0	37 ± 2
7	28 ± 5	94 ± 10	22 ± 1	126 ± 6	141 ± 3	29 ± 5
8	31 ± 9	97 ± 6	21 ± 2	132 ± 11	144 ± 8	27 ± 2
9	16 ± 0	88 ± 2	14 ± 2	130 ± 0	—	15 ± 2
10	26 ± 15	88 ± 16	16 ± 1	136 ± 3	149	24 ± 1

Tabla 10. Parámetros térmicos extraídos de las curvas de DSC de los biocompuestos de PLA grado extrusión/Salvado /ATBC

La adición de mayores proporciones de salvado a una concentración fija de agente compatibilizante (ATBC) produce un desplazamiento de los procesos de transición vítrea (T_g), cristalización fría (T_{cc}) y fusión (T_m) hacia valores de temperatura menores. Sin embargo, la adición de mayores concentraciones de agente compatibilizante en los biocompuestos con una misma concentración de salvado no produce cambios

significativos en sus propiedades térmicas teniendo en cuenta la gran variabilidad entre resultados.

Finalmente, las FIG 7A y B muestran las curvas de DSC de los biocompuestos de PLA grado extrusión, salvado de trigo y Ácido Láctico Oligómero (OLA) en un 5 y un 10%, respectivamente. De igual modo, la siguiente tabla compara los parámetros térmicos evaluados extraídos de la segunda curva de calentamiento de los biocompuestos de PLA grado extrusión /salvado compatibilizados con Ácido Láctico Oligómero (OLA).

N°	2° Calentamiento					
	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _{mI} (°C)	T _{mII} (°C)	ΔH _m (J/g)
PLA grado extrusión	52 ± 1	112 ± 1	34 ± 1	147 ± 0	153 ± 0	37 ± 2
11	51 ±	116 ± 2	23 ± 3	142 ± 0	150 ± 0	26 ± 4
12	49 ± 0	111 ± 5	26 ± 4	140 ± 0	149 ± 0	29 ± 5
13	21 ± 4	107	4	—	132	4
14	46	125	6	—	146	6

10 Tabla 11. Parámetros térmicos extraídos de las curvas de DSC de los biocompuestos de PLA grado extrusión/Salvado/OLA

Tal y como se observó anteriormente, la adición de OLA a la matriz de PLA grado extrusión no produce cambios significativos en las propiedades térmicas de los biocompuestos, ya que tanto el OLA como el PLA poseen la misma naturaleza química. Sin embargo, el incremento de la concentración de salvado en el biocompuesto provoca un desplazamiento de los procesos de transición vítrea (T_g), cristalización fría (T_{cc}) y fusión (T_m) hacia valores menores de temperatura, efecto ya observado previamente en los biocompuestos de PLA grado extrusión /Salvado debido a la probable degradación hidrolítica de las cadenas de PLA por acción del agua que queda ocluida en la estructura del salvado tras su secado.

- Biocompuestos desarrollados para aplicación de inyección

a. Análisis termogravimétrico (TGA)

Con base a los resultados obtenidos para los biocompuestos para aplicaciones de extrusión-termoformado se seleccionaron las formulaciones más prometedoras para las pruebas de obtención de biocompuestos para aplicaciones de inyección. Así entonces, se desarrollaron formulaciones basadas en 20 y 30% de salvado de trigo, seleccionándose como agente compatibilizante el Acetil Tributyl Citrato (ATBC), a una concentración del 10%. La FIG. 4, muestra los termogramas de TGA (TG) y las curvas de la primera derivada (DTG) de los biocompuestos obtenidos.

En la siguiente tabla se comparan los parámetros térmicos extraídos de los termogramas de los biocompuestos de PLA grado inyección/salvado compatibilizado con ATBC:

Nº	T _{onset} (°C)	T _{maxI} (°C)	ΔW _I (%)	T _{maxII} (°C)	ΔW _{II} (%)	% residuo
PLA grado inyección	356	—	—	379	99,9	—
15	229	269	9	362	85,0	5,4
16	236	282	16	363	76,1	7,5

Tabla 12. Parámetros térmicos de los biocompuesto de PLA grado inyección/Salvado/ATBC

Las curvas de DTG de los biocompuestos presentan dos procesos de degradación, mientras que para la matriz de PLA grado inyección sólo es posible observar un único proceso de degradación. El primer proceso de degradación se puede asociar a la degradación del salvado y el agente compatibilizante (ATBC) y el segundo proceso, producido a valores de temperatura más elevada, se atribuye a la degradación de la matriz polimérica. En el segundo proceso de degradación se puede observar cómo la adición de proporciones mayores de salvado de trigo mejora la estabilidad térmica de los biocompuestos.

b. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con base en los resultados obtenidos para los biocompuestos para aplicaciones de extrusión-termoformado se seleccionaron las formulaciones más prometedoras para aplicaciones de inyección. La FIG. 8 muestra la curva de DSC de los biocompuestos de PLA grado inyección reforzados con salvado de trigo y compatibilizados con un 10% de ATBC.

La tabla a continuación compara los parámetros térmicos extraídos de la segunda curva de calentamiento de los biocompuestos de PLA grado inyección y salvado compatibilizados con un 10% de ATBC.

10

N°	2° Calentamiento					
	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _{mf} (°C)	T _{mII} (°C)	ΔH _m (J/g)
PLA grado inyección	58	123	22,2	—	149	23,9
15	32	98	22,5	131	144	26,7
16	32	97	19,2	133	145	25,1

Tabla 13. Parámetros térmicos extraídos de las curvas de DSC de los biocompuestos de PLA grado inyección/Salvado/ATBC

Los resultados muestran un desplazamiento de los procesos de transición vítrea (T_g), cristalización fría (T_{cc}) y fusión (T_m) hacia valores menores de temperatura en los biocompuestos de salvado respecto a la matriz de PLA grado inyección sin reforzar. Además, es posible observar como el pico de fusión en los biocompuestos aparece desdoblado. Este efecto, tal y como se ha explicado antes, se podría deber al efecto plastificante que aporta el Acetil Tributil Citrato (ATBC) a la matriz polimérica sumado a la posible degradación hidrolítica de la matriz polimérica por acción del agua que aún queda ocluida en el salvado tras su secado.

De la evaluación de las propiedades térmicas de los biocompuestos evaluados tal y como se desarrollaron en los Ejemplos 1 a 4, es posible concluir que los biocompuestos del presente desarrollo son materiales biodegradables bajo las condiciones de compostabilidad industrial. Se entiende por biodegradable a aquel material que puede

descomponerse en elementos químicos naturales por la acción de agentes biológicos como las bacterias, las plantas o los animales, junto con otros agentes físicos como el sol y el agua, en condiciones ambientales que se dan en la naturaleza y que transforman estas sustancias en nutrientes, dióxido de carbono agua y biomasa. Se entiende por compostable a aquel material que puede ser degradado por la acción de los organismos (es decir, biológicamente) produciendo dióxido de carbono, agua, compuestos inorgánicos y biomasa en un periodo de tiempo controlado y bajo condiciones determinadas (humedad, temperatura y oxígeno).

- Adicionalmente, es posible evidenciar que la matriz de PLA es estable cuando el salvado de trigo incorporado en el biocompuesto no tiene una humedad mayor al 5%, con el fin de evitar una degradación hidrolítica al mezclarse con la matriz polimérica de PLA.

Para los ejemplos desarrollados, el patrón de comparación o blanco corresponde a la matriz de PLA sin compatibilizar y sin adición de salvado; logrando con los biocompuestos de la presente invención llegar a las mismas condiciones de desempeño que el patrón.

Ejemplo 5: Propiedades mecánicas de los biocompuestos desarrollados a escala laboratorio

- Biocompuestos desarrollados para aplicación de extrusión-termoformado

a. Análisis de tracción

Los análisis de tracción de todas las muestras, para aplicación extrusión-termoformado e inyección; se llevó a cabo en una máquina de ensayos universal Testometric modelo M350-20CT® (Rochdale, Reino Unido), con el objetivo de determinar parámetros mecánicos típicos tales como, módulo elástico o módulo de Young el cual define la rigidez del material, la elongación a la rotura que indica la capacidad que tiene el material para deformarse antes de llegar al punto de rotura y la resistencia a la tensión máxima definida como la relación de la máxima carga soportada durante la prueba de tensión entre

el área de la sección transversal original. Los ensayos se realizaron siguiendo la norma UNE EN ISO 527-2:1997 con una velocidad de avance de 20 mm/min y una distancia entre mordazas de 50 mm.

- 5 Se seleccionaron los parámetros de tensión máxima, módulo de Young y elongación a la rotura para evaluar el comportamiento mecánico de las muestras ensayadas, siendo el último parámetro (elongación a la rotura) el más crítico para las pruebas de extrusión termoformado. Los resultados para las propiedades mecánicas obtenidos para cada uno de los biocompuestos procesados se muestran en las figuras 9 a 11.

10

Particularmente, las FIG. 9 A, B y C, comparan los valores de tensión máxima, módulo de Young y elongación a la rotura para los biocompuestos basados en PLA grado extrusión y salvado de trigo compatibilizados con Anhídrido Maleico (MA).

- 15 Se evidencia que el uso de MA como agente compatibilizante del salvado, no produce un incremento de los valores de tensión máxima en los biocompuestos. En una primera etapa se evaluó el efecto de dos concentraciones diferentes de MA, sin embargo, tras comprobar que el uso de concentraciones mayores de compatibilizante no mejoraba las propiedades mecánicas de los biocompuestos, se seleccionó un 5% como concentración óptima para
20 evaluar el comportamiento de los biocompuestos con mayores proporciones de salvado. En general, los biocompuestos compatibilizados con MA presentan valores de tensión máxima menores que los observados para los biocompuestos sin compatibilizar, lo que indica que el MA no ha producido la compatibilidad esperada entre el refuerzo (salvado de trigo) y la matriz de PLA grado extrusión.

25

En cuanto a los valores de módulo de Young, es posible observar un ligero aumento en los biocompuestos compatibilizados con MA, asociada a la rigidez que presentan estos materiales. Finalmente, los biocompuestos compatibilizados con MA presentan valores de elongación a la rotura ligeramente mayores que la de sus biocompuestos homólogos
30 sin compatibilizar, efecto probablemente debido al carácter plastificante que puede aportar el MA.

De otro modo, las FIG. 10 A, B y C evidencian los valores de los mismos parámetros mecánicos anteriormente evaluados para los biocompuestos basados en PLA grado extrusión y salvado compatibilizados con Acetil Tributil Citrato (ATBC).

- 5 A partir de los resultados de tensión máxima, no parece que el uso de ATBC mejore la compatibilidad entre el salvado y la matriz de PLA grado extrusión, tal y como muestra la disminución observada en los valores de tensión máxima al aditivar la matriz de PLA con proporciones mayores de agente compatibilizante. Sin embargo, la disminución de los valores de módulo de Young y el incremento de la elongación a la rotura observada
10 en los biocompuestos de PLA grado extrusión/salvado/ATBC indican que el uso de ATBC como agente compatibilizante aumenta la flexibilidad en los biocompuestos. Este efecto es mucho más acentuado al aumentar la proporción de agente compatibilizante en el biocompuesto, lo que puede deberse al efecto plastificante de este aditivo.
- 15 Finalmente, las FIG. 11 A, B y C muestran la comparación de los valores mecánicos ya mencionados para los biocompuestos basados en PLA grado extrusión/salvado de trigo /Ácido Láctico Oligómero (OLA) como agente compatibilizante.

No se observan cambios significativos en las propiedades mecánicas de los
20 biocompuestos de PLA grado extrusión y salvado compatibilizados con OLA respecto a los biocompuestos sin aditivar. En general, la adición de OLA a la matriz de PLA grado extrusión no produce cambios significativos en sus propiedades mecánicas del PLA. Únicamente es posible apreciar una reducción acentuada de la capacidad de elongación a rotura al emplear mayores concentraciones de OLA (10%). Sin embargo, al aditivar el
25 OLA en el biocompuesto de PLA/Salvado, es posible observar una disminución en los valores de tensión máxima y elongación a la rotura en comparación con la matriz de PLA y sus biocompuestos sin compatibilizar, así como un ligero incremento de los valores de módulo de Young, asociado a una mayor rigidez de los materiales.

- 30
- Biocompuestos desarrollados para aplicación de inyección
 - a. Análisis de tracción

Con base a los resultados obtenidos para los biocompuestos para aplicaciones de extrusión-termoformado se han seleccionado las formulaciones más prometedoras para las pruebas de obtención de biocompuestos para aplicaciones de inyección. Así entonces,
5 se desarrollaron formulaciones basadas en PLA grado inyección, salvado de trigo y ATBC como agente compatibilizante al 10%. Las FIG 12 A, B y C comparan los valores de tensión máxima, módulo de Young y elongación a la rotura para dichos biocompuestos.

10 *Ejemplo 6: Propiedades de barrera (OTR y WVTR) de los biocompuestos desarrollados a escala laboratorio*

La evaluación de las propiedades barrera se llevó a cabo en las formulaciones seleccionadas como más prometedoras a partir de los resultados anteriores. Con base a
15 los resultados barrera obtenidos se seleccionará una formulación para cada tipo de aplicación, extrusión-termoformado e inyección, para su escalado piloto.

Los equipos empleados para los ensayos de permeabilidad fueron PERMATRAN-W modelo 3/34 (Mocon, Inc., Minneapolis, MN) y equipo MOCON OX-TRAN modelo
20 2/21 ST (Mocon, Inc., Minneapolis, MN), con la finalidad de determinar la capacidad del material para permitir la adsorción, absorción y transmisión de gases, vapores y aromas en función de las variables velocidad de transmisión al oxígeno (OTR) y permeabilidad al O₂, velocidad de transmisión al vapor de agua (WVTR) y permeabilidad al vapor de agua.

25

Los ensayos se realizaron según la norma ASTM D3985-17 para las medidas de permeabilidad al oxígeno y según la norma ASTM F1249-13 para las medidas de permeabilidad al vapor de agua.

- 30
- Biocompuestos desarrollados para aplicación de extrusión-termoformado

Las siguientes tablas muestran el espesor, las propiedades barrera (OTR, permeabilidad al oxígeno, WVTR y permeabilidad al vapor de agua) y el grado de mejora de los biocompuestos evaluados para aplicaciones de extrusión-termoformado.

Nº	Espesor (µm)	OTR (mL/m ² ·día)	Permeabilidad O ₂ (mL·µm/m ² ·día·atm)	% Mejora
PLA grado extrusión	612 ± 17	44,8 ± 4,9	27478 ± 3686	—
8	614 ± 6	36,3 ± 0,5	22316 ± 118	19%
10	623 ± 1	37,6 ± 0,4	23418 ± 294	15%

5 *Tabla 14. Valores de espesor, propiedades de barrera (OTR y permeabilidad al oxígeno) y grado de mejora de los biocompuestos evaluados para aplicación de extrusión-termoformado*

Nº	Espesor (µm)	WVTR (g/m ² ·día)	Permeabilidad O ₂ (g·µm/m ² ·día)	% Mejora
PLA grado extrusión	612 ± 17	22,9 ± 6,7	14180 ± 4599	—
8	614 ± 6	30,5 ± 0,3	18756 ± 333	No mejora
10	623 ± 1	32,5 ± 3,1	20271 ± 1985	No mejora

10 *Tabla 15. Valores de espesor, propiedades de barrera (WVTR y permeabilidad al vapor de agua) y grado de mejora de los biocompuestos evaluados para aplicación de extrusión-termoformado*

Los resultados de la Tabla 14 muestra una mejora a la barrera al oxígeno en los biocompuestos de PLA grado extrusión reforzados con salvado y compatibilizados con un 10% de Acetil Tributyl Citrato (ATBC) siendo esta mejora de un 19 y 15% en los biocompuestos reforzados con un 20 y un 30% de salvado, respectivamente. Por tanto, mayores proporciones de salvado en el biocompuesto no acentúan este efecto.

La Tabla 15 muestra los resultados de barrera al vapor de agua, en general, no se observa una mejora de la barrera al vapor de agua en los biocompuestos PLA/salvado/ATBC en comparación con la matriz de PLA grado extrusión.

- Biocompuestos desarrollados para aplicación de inyección

Del mismo modo, las siguientes tablas muestran los valores para el espesor, las propiedades barrera (OTR, permeabilidad al oxígeno, WVTR y permeabilidad al vapor de agua) y el grado de mejora de los biocompuestos evaluados para aplicaciones de inyección.

5

Nº	Espesor (µm)	OTR (mL/m ² ·día)	Permeabilidad O ₂ (mL·µm/m ² ·día·atm)	% Mejora
PLA grado inyección	614 ± 12	47,6 ± 4,5	28999 ± 2675	—
15	629 ± 1	40,4 ± 1,0	25385 ± 583	12%
16	637 ± 1	34,6 ± 1,9	22038 ± 1235	20%

Tabla 16. Valores de espesor, propiedades de barrera (OTR y permeabilidad al oxígeno) y grado de mejora de los biocompuestos evaluados para aplicación de inyección

Para los biocompuestos basados en la matriz de PLA grado inyección como comparativa, también se midió la permeabilidad del blanco de PLA grado inyección. Los resultados muestran una mejora a la barrera al oxígeno en los biocompuestos de PLA grado inyección reforzados con salvado y compatibilizados con un 10% de Acetil Tributyl Citrato (ATBC) siendo esta mejora de un 12 y un 20% en los biocompuestos reforzados con un 20 y un 30% de salvado, respectivamente. Por tanto, mayores proporciones de salvado en el biocompuesto, produce una mejora de la barrera al oxígeno en estos biocompuestos.

Nº	Espesor (µm)	WVTR (g/m ² ·día)	Permeabilidad O ₂ (g·µm/m ² ·día)	% Mejora
PLA grado inyección	614 ± 12	13,7 ± 0,7	8245 ± 453	—
15	629 ± 1	26,5 ± 0,3	16077 ± 641	No mejora
16	637 ± 1	25,2 ± 0,5	16053 ± 274	No mejora

Tabla 17. Valores de espesor, propiedades de barrera (WVTR y permeabilidad al vapor de agua) y grado de mejora de los biocompuesto evaluados para aplicación de inyección

20

En el caso de los biocompuestos desarrollados para aplicaciones de inyección, ninguna de las formulaciones desarrolladas presentó una mejora en las propiedades barrera al vapor de agua.

5 Ejemplo 7: Formulación de biocompuestos para la obtención de prototipo de envase por extrusión-termoformado

10 Las formulaciones destinadas al desarrollo del producto final disponen de un biocompuesto con la mayor proporción de salvado posible, sin afectar las propiedades del producto final. En este sentido, de acuerdo a los resultados obtenidos en los Ejemplos 1 a 6 desarrollados a escala laboratorios se seleccionaron las siguientes formulaciones para producción a escala piloto y obtención de un prototipo de envase:

Código	Matriz polimérica	%	Refuerzo	%	Agente compatibilizante
Biocompuesto Ext	PLA grado extrusión	20	Salvado de trigo	10	Acetil Tributyl Citrato (ATBC)
Biocompuesto Iny	PLA grado inyección	25	Salvado de trigo	10	Acetil Tributyl Citrato (ATBC)

Tabla 18. Biocompuestos procesados a escala piloto

15

Ejemplo 8: Método de producción de los biocompuestos a escala piloto

El proceso que se llevó a cabo para la producción de los biocompuestos citados en el Ejemplo 7 comprende las siguientes etapas:

20

- Acondicionamiento del salvado de acuerdo al Ejemplo 1
- Secado de la matriz polimérica de acuerdo al Ejemplo 2
- Procesado de Extrusión: para el proceso de extrusión se empleó una extrusora doble husillo corrotativa, con un diámetro de husillos de 25 mm y una relación de longitud-diámetro (L/D) de 40D. La extrusora está equipada con dos dosificadores gravimétricos, uno principal para la alimentación del polímero en granza y un segundo para la dosificación de aditivos en polvo. Para la

25

adición del agente compatibilizante fue necesario el uso de un dosificador para líquidos. La línea de extrusión contará también con un baño para enfriar el biocompuesto procesado, un secador y una granceadora.

- 5 El perfil de temperaturas empleado para el procesamiento de las dos formulaciones seleccionadas, Biocompuesto Ext y Biocompuesto Iny, estuvo comprendido entre los 165 y 170°C. La velocidad de procesamiento se ha mantenido en todos los casos en 300 rpm.

Se evaluó el protocolo de adición de cada uno de los aditivos con el objetivo de introducir cada uno de los aditivos en el momento óptimo del proceso para que la dispersión del salvado sea la adecuada, el agente compatibilizante sea efectivo y no se degrade el material final. Así entonces se agrega el salvado de trigo durante el proceso de extrusión, empleando el dosificador gravimétrico para polvo Brabender DDW-MD2-DSR28-10, mientras que el agente compatibilizante Acetil Tributíl Citrato (ATBC) se incorporó en
10
15 posteriormente, a través del dosificador gravimétrico para líquidos Brabender FDDW-MD2-DZP-6.

Al final de la línea de extrusión, se obtiene el biocompuesto en forma de hilo que corresponde a la mezcla homogénea de salvado de trigo, ATBC y PLA, este hilo que está
20 a una temperatura de 170°C se enfría hasta atemperado entre 20 y 30°C pasándolo por una bañera de agua. Al hilo obtenido se le retira la humedad tangible con una corriente de aire para posteriormente pasar al proceso de corte en donde se forman pellets tipo filamento.

25 Ejemplo 9: Caracterización de los biocompuestos obtenidos a escala piloto vs escala laboratorio

- Análisis termogravimétrico (TGA) para aplicación extrusión-termoformado vs inyección

30

Las dos referencias de compound obtenidas (Biocompuesto Ext y Biocompuesto Iny) se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico, y se midió su valor de índice de

fluidez (MFI) y densidad en fundido. El equipo y método empleados para el análisis TGA corresponde al explicado en el Ejemplo 4.

La FIG 13 evidencia una comparativa de las curvas termogravimétricas (TG) y de la primera derivada (DTG) de los biocompuestos de PLA grado extrusión + 20% Salvado + 10% ATBC y PLA grado inyección + 25% Salvado + 10% ATBC obtenidos a escala laboratorio y piloto con las curvas de las matrices de PLA grado extrusión y PLA grado inyección sin aditivar.

A continuación, se resumen los parámetros térmicos temperatura de inicio de degradación (T_{onset}), temperatura de degradación máxima (T_{max}), cambio de peso total producido (ΔW) y residuo a la temperatura máxima inducida (%) extraídos de las curvas de TG y DTG de los biocompuestos:

	PLA grado extrusión + Salvado + 10% Acetil Tributil Citrato (ATBC)			PLA grado inyección + Salvado + 10% Acetil Tributil Citrato (ATBC)		
	PLA (Blanco)	Laboratorio (20% salvado)	Piloto (20% Salvado)	PLA (Blanco)	Laboratorio (30% Salvado)	Piloto (25% Salvado)
T_{onset} (°C)	371	230	236	356	236	231
T_{maxI} (°C)	-	277	279	-	282	272
ΔW_I (%)	-	14,5	15,1	-	16,0	16,9
T_{maxII} (°C)	393	365	372	379	363	366
ΔW_{II} (%)	99,0	79,7	79,3	99,9	76,1	76,0
Residuo (%)	0,92	5,1	5,4	0,0	7,4	6,9

Tabla 19. Parámetros térmicos extraídos de las curvas de TG y DTG de las dos referencias de biocompuestos procesadas a escala laboratorio y piloto y la de sus blancos.

- Índice de fluidez y densidad de fundido para aplicación extrusión-termoformado vs inyección

Adicionalmente, se llevó a cabo la determinación del índice de fluidez en masa (MFR) y en volumen (MVI), y el valor de densidad en fundido de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 1133-1:2012 // UNE-EN ISO 1133-2:2012.

El equipo empleado fue un medidor del índice de fluidez GÖTTFERT MI-3, con la finalidad de determinar el índice de fluidez en masa (MFR), expresado como los gramos de material que fluyen en 10 minutos, así como el índice de fluidez en volumen (MVI), expresado en centímetros cúbicos por 10 minutos.

5

Se empleó una muestra de 3 a 8 g, bajo una atmósfera de aire o nitrógeno, temperatura de 190°C, una carga de 2,16 kg y un tiempo de precalentamiento de 5 minutos. La norma utilizada para dicho procedimiento fue la ISO 1133 parte 1 y parte 2.

10 En la siguiente tabla se muestran los resultados de índice de fluidez en masa (MFR), índice de fluidez en volumen (MVI) y densidad en fundido de los biocompuestos producidos para aplicaciones de extrusión-termoformado (Biocompuesto Ext) e inyección (Biocompuesto Iny). Como comparativa también se muestran los resultados obtenidos para las matrices de PLA grado extrusión y PLA grado inyección sin aditivar.

15

	PLA grado extrusión	Biocompuesto Ext	PLA grado inyección	Biocompuesto Iny
MFR (g/10 min)	2,6 ± 0,0	7,9 ± 0,1	6,3 ± 0,0	15,1 ± 0,3
MVI (cm ³ /10 min)	2,2 ± 0,0	6,6 ± 0,1	5,4 ± 0,0	12,6 ± 0,2
Densidad en fundido (g/cm ³)	1,2 ± 0,0	1,19 ± 0,01	1,2 ± 0,0	1,20 ± 0,01

Tabla 20. Índice de fluidez en masa y volumen y densidad de fundido de los Biocompuestos Ext y Biocompuestos Iny vs sus matrices sin aditivar.

20 Tal y como muestran los resultados, la adición de salvado y ATBC a la matriz de PLA produce un aumento significativo de los valores de índice de fluidez de los biocompuestos producidos. Un incremento acentuado del índice de fluidez en un polímero puede atribuirse a una posible degradación de este durante su procesado. Sin embargo, el uso de plastificantes, como es el caso del ATBC empleado como agente compatibilizante, también produce un incremento de la fluidez del material.

25

Por tanto, con el fin de evaluar el efecto del agente ATBC de forma individual sobre la matriz de PLA, también se realizaron las medidas del índice de fluidez de la matriz de PLA grado inyección aditivada con 10% de Acetil Tributil Citrato (ATBC). En la siguiente tabla se comparan los valores de índice de fluidez en masa (MFR), índice de fluidez en volumen (MVI) y densidad en fundido de la matriz PLA grado inyección, la mezcla PLA grado inyección/10% ATBC y el biocompuesto de PLA grado inyección/25% salvado de trigo/ 10% ATBC.

	PLA Grado Inyección	PLA Grado Inyección /10ATBC	Biocompuesto Iny
MFR (g/10 min)	6,3 ± 0,0	11,2 ± 0,4	15,1 ± 0,3
MVI (cm ³ /10 min)	5,4 ± 0,0	9,7 ± 0,2	12,6 ± 0,2
Densidad en fundido (g/cm ³)	1,2 ± 0,0	1,1 ± 0,0	1,2 ± 0,0

Tabla 21. Índice de fluidez en masa y volumen y densidad de fundido del biocompuesto Iny vs la matriz sin aditivar y la mezcla de la matriz con ATBC.

10

Los resultados muestran un incremento acentuado de la fluidez del material como efecto de la adición de ATBC a la matriz de PLA, ya que se trata de un agente plastificante. Sin embargo, el hecho de aditivar un 25% de salvado de trigo a la mezcla de PLA grado inyección/10% ATBC también produce un incremento notable de la fluidez del biocompuesto final, indicando una posible degradación de la matriz polimérica. La combinación de la humedad presente en el salvado con las altas temperaturas alcanzadas durante el procesamiento del biocompuesto puede generar reacciones de hidrólisis en la matriz de PLA, provocando la degradación de la misma.

20 Ejemplo 10: Proceso de producción de envases por extrusión-termoformado

La formulación seleccionada para la producción de los prototipos de envase para aplicaciones de extrusión-termoformado fue la descrita en el Ejemplo 7: PLA grado extrusión + 20% Salvado + 10% Acetil Tributil Citrato (ATBC).

25

Una vez procesado el biocompuesto de dicha formulación de acuerdo al método descrito en el Ejemplo 8, se procedió a la obtención de los prototipos de envase a través de las siguientes etapas:

1. Producción de lámina plana mediante proceso de extrusión: el procesado de la lámina plana se realizó en una línea de coextrusión Dr. Collin. Esta línea está compuesta por tres extrusoras monohusillo acopladas a un bloque de distribución, lo que también le permite obtener estructuras de hasta cinco capas (ABCBA), el bloque de
5 distribución está conectado a un cabezal de espesor variable con un ancho nominal de 500 mm.

La línea (CR30), está equipada para la recogida de material con un rodillo con pulido espejo termostatzado sobre el que entra en contacto el material fundido. Adicionalmente,
10 el material puede enfriarse mediante un cuchillo de aire, con la opción de utilizar un rodillo secundario que controle el proceso actuando contra el rodillo de recogida de material. La tensión del material puede controlarse por par o porcentaje de tracción de las unidades de bobinado de la línea.

15 Previo a la producción de la lámina, se procedió al secado y cristalización del biocompuesto obtenido empleando dos deshumidificadores industriales, respectivamente, para ello se sometió el material a un tiempo de secado de doce horas a 95°C. El contenido de humedad final se validó mediante valoración Karl Fisher, con el fin de prevenir la degradación del material durante su procesado y se empleó un purgado
20 en la tolva mediante corriente de nitrógeno durante el procesado.

Como resultado se procesó una lámina de PLA grado extrusión / 20% salvado de trigo / 10% de ATBC DE 600 micras de espesor y 400 mm de ancho. El perfil de temperaturas empleado para el procesado de lámina de PLA grado extrusión / 20% salvado de trigo /
25 10% ATBC, estuvo comprendido entre los 175 y 200°C. La velocidad de procesado se ha mantenido en todos los casos en 150 rpm y la velocidad del chill roll a 0.85 m/min.

2. Obtención de los prototipos de envase mediante termoformado de la lámina plana: una vez producida la lámina plana, se procedió a la producción de los
30 prototipos de envase mediante el termoformado de la lámina. Para ello, se empleó una termoformadora semiautomática, con sistema asistido de contramolde, este equipo permite la posibilidad de trabajar tanto con moldes macho como hembra.

Se obtuvieron dos prototipos diferentes con el fin de abarcar diferentes aplicaciones finales. Para ello se obtuvo un primer prototipo para aplicaciones tipo plato y un segundo prototipo, de menor tamaño, para aplicaciones tipo recipiente monodosis para salsas.

5 Las condiciones de procesado empleadas en el termoformado de los prototipos de envase para aplicaciones tipo plato y recipiente monodosis para salsas, se especifica como sigue:

- Prototipo para aplicaciones tipo plato: el perfil de temperaturas empleado estuvo comprendido entre 65 y 70°C, con un tiempo de calentamiento de 8 segundos y 1
10 segundo de vacío.
- Prototipo para aplicaciones tipo recipiente monodosis para salsas: el perfil de temperaturas empleado estuvo comprendido entre 65 y 70°C, con un tiempo de calentamiento de 7 segundos y 2 segundos de vacío.

15

Ejemplo 11: Proceso de producción de envases por inyección

Para aplicaciones de inyección, la formulación seleccionada para la producción de los prototipos de envase fue la descrita en el Ejemplo 7: PLA grado inyección + 25% Salvado
20 + 10% Acetil Tributil Citrato (ATBC).

En este caso, una vez procesado el compound de dicha formulación, la obtención de los prototipos de envase se produjo en una única etapa.

25 Para la obtención de los prototipos de envase por inyección se empleó un equipo de inyección de accionamiento eléctrico de la marca, el cual posee una fuerza de cierre de 45 Ton y cuya unidad de inyección emplea un husillo de relación L/D 22 y diámetro 45 mm.

30 Previo a la producción de los prototipos de envase por inyección, se procedió al secado y cristalización del compound obtenido empleado dos deshumidificadores industriales, respectivamente. Para ello se sometió el material a un tiempo de secado de doce horas a

95 °C. El contenido de humedad final se validó mediante valoración Karl Fisher, con el fin de prevenir la degradación del material durante su procesado.

5 El perfil de temperaturas empleado para la producción de los prototipos de envase estuvo comprendido entre los 180 y 195°C. El tiempo de enfriamiento se ha mantenido en todos los casos entre 18 y 20 segundos, y la presión durante la etapa de dosificación en 100 bares.

10 Se obtuvieron dos prototipos de envase diferente con el fin de abarcar un mayor número de aplicaciones finales. En este caso, se obtuvo un prototipo tipo vaso apto para diferentes aplicaciones y además se inyectaron probetas de diferente forma y espesor con el fin de simular un prototipo válido para cubertería.

15 Ejemplo 12: Propiedades mecánicas de los envases procesados por extrusión-termoformado

20 Las propiedades mecánicas de los prototipos de envase obtenidos mediante extrusión-termoformado se evaluaron mediante ensayos de compresión y resistencia a la punción. Además, las láminas obtenidas mediante extrusión también se evaluaron a través de ensayos de tracción.

25 Se empleó la máquina de ensayos universal Testometric modelo M350-20CT (Rochdale, Reino Unido), con la finalidad de llevar a cabo el ensayo de compresión para la descripción del comportamiento del material cuando está sometido a una carga de compresión a una velocidad uniforme, ensayo de resistencia a la punción para evaluar la resistencia de un material a posibles perforaciones, ya sea por la naturaleza del alimento o por situaciones accidentales externas y el ensayo de tracción para medir la resistencia del material a una fuerza estática o aplicada lentamente. Dichos ensayos se realizaron bajo las normas UNE-EN ISO 604, UNE-EN 14477 y UNE EN ISO 527-2:1997, respectivamente

- Ensayos de tracción de la lámina plana

Se evaluaron las propiedades mecánicas de la lámina obtenida mediante extrusión a través de ensayos de tracción. El ensayo se realizó tanto en dirección transversal como longitudinal. Los valores de tensión máxima, módulo de Young y elongación a la rotura en cada una de las direcciones ensayas se muestran en las siguientes tablas:

Tensión máxima (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Elongación de rotura (%)
14,3 ± 0,6	1,5 ± 0,1	2, 2 ± 0, 4

Tabla 22. Resultados de tracción del ensayo realizado en dirección transversal.

Tensión máxima (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Elongación de rotura (%)
17,6 ± 2,1	1,6 ± 0,1	3,0 ± 0, 6

Tabla 23. Resultados de tracción del ensayo realizado en dirección longitudinal.

Los resultados muestran ligeras diferencias en los valores obtenidos al realizar el ensayo transversal o longitudinalmente, pudiéndose observar valores ligeramente superiores al ensayar la lámina plana en la dirección longitudinal.

- Ensayo de compresión de los envases tipo plato

En un análisis de resistencia a la compresión se determina cuanta fuerza es capaz de soportar una muestra antes de deformarse hasta un valor determinado. Este valor es importante de cara a tener en cuenta el peso que ha de soportar el envase durante su almacenamiento y transporte. Cuanto mayor sea el valor, más carga es capaz de soportar el envase.

La siguiente tabla muestra el valor de fuerza necesario para deformar el envase un 50% de su altura total (13 mm) mediante compresión:

	Fuerza de deformación (N)	Deformación (mm)
Prototipo tipo plato PLA grado extrusión/20% salvado /10% ATBC	256 ± 24	5,1 ± 0, 5

Tabla 24. Resultados de fuerza y deformación del ensayo de compresión del prototipo de envase tipo plato por extrusión.

- Ensayo de compresión de los envases tipo recipiente monodosis para salsas

5

Del mismo modo que para el prototipo de envase tipo plato, el prototipo de envase tipo recipiente monodosis para salsas también se evaluó mediante ensayos de compresión. En la siguiente tabla se muestra el valor de fuerza necesario para deformar el envase un 50% de su altura total (13 mm) mediante compresión:

10

	Fuerza de deformación (N)	Deformación (mm)
Prototipo tipo recipiente monodosis para salsas PLA grado extrusión /20% salvado/10% ATBC	213 ± 4	6,1 ± 0, 1

Tabla 25. Resultados de fuerza y deformación del ensayo de compresión del prototipo de envase tipo recipiente monodosis para salsas por extrusión.

- Ensayo de punción de los envases tipo plato

15

Además de los ensayos de resistencia a la compresión, también se realizaron análisis de resistencia a la punción a los prototipos de envase tipo plato. En un ensayo de resistencia a la punción se mide la resistencia de una muestra en forma de lámina o film, a ser perforada por un punzón. Cuanto mayor sea la energía necesaria para que se produzca la perforación, mayor resistencia de la lámina o film a ser perforado. A partir de este análisis se pretende simular una posible rotura de la base del prototipo de envase tipo plato por efecto de la punción por un tenedor o un cuchillo.

20

En la siguiente tabla se muestran los valores de fuerza necesarios para la rotura mediante punción de la base del prototipo de envase tipo plato, así como la elongación que se produce tras su rotura.

25

	Fuerza de rotura (N)	Deformación de rotura (mm)
Prototipo tipo plato PLA grado extrusión / 20% salvado / 10% ATBC	33,4 ± 1	3,5 ± 0, 1

Tabla 26. Resultados de fuerza de rotura y deformación del ensayo de resistencia a la punción del prototipo de envase tipo plato por extrusión.

Ejemplo 13: Propiedades mecánicas de los envases procesados por inyección

5

Las propiedades mecánicas de los prototipos de envase obtenidos mediante inyección también se evaluaron mediante ensayos de compresión. Además, también se realizaron ensayos de caída de los prototipos obtenidos y ensayos de tracción sobre las probetas inyectadas.

10

- Ensayo de compresión de los envases tipo vaso

Además de la formulación seleccionada para aplicaciones de inyección (PLA grado inyección / 25% de salvado de trigo / 10% ATBC), también se obtuvieron prototipos de envase por inyección empleando la formulación producida para aplicaciones de extrusión-termoformado (PLA grado extrusión / 20% de salvado de trigo / 10% ATBC), ya que esta contenía menor proporción de salvado y aún seguía presentando valores de MFI dentro del rango adecuado para su procesado por inyección.

15

20 En la siguiente tabla se muestra el valor máximo de fuerza necesario para deformar el envase en un porcentaje determinado mediante compresión.

	Fuerza máxima (N)	Deformación máxima (%)
Prototipo tipo vaso PLA grado inyección / 25% salvado / 10% ATBC	1473 ± 131	3,5 ± 0, 1
Prototipo tipo vaso PLA grado extrusión / 20% salvado / 10% ATBC	2241 ± 134	4,0 ± 0, 3

Tabla 27. Resultados de fuerza máxima y de deformación del ensayo de compresión del prototipo de envase tipo vaso por inyección

25

- Ensayo de impacto por caída libre de los envases tipo vaso

El ensayo de caída se llevó a cabo en base a la norma UNE EN 22248, la cual tiene como objetivo determinar la resistencia de los envases completos, llenos con los productos que van a contener y cerrados a un choque vertical por caída libre. El ensayo consiste en

levantar el envase a una altura determinada por encima de una superficie rígida y liberarlo a continuación para que caiga sobre esta superficie (denominada “superficie de choque”). Para ello es necesario definir las condiciones de acondicionamiento del envase, la altura de caída, el alimento a contener y la posición del envase.

5

Para el caso de los prototipos de envase tipo vasos obtenidos mediante inyección se seleccionó yogurt cremoso como alimento a contener, el envase se colocó apoyado sobre su base y cerrado con film de aluminio adhesivo y fue acondicionado previamente a 23°C y humedad relativa del 50%. Por último, se definieron varias alturas, teniendo en cuenta las alturas de los lineales de los supermercados y la posibilidad de que el envase se le caiga a una persona de las manos. Las alturas seleccionadas fueron 60, 80, 100 y 120 cm. Para cada una de las alturas se llevaron a cabo tres réplicas del ensayo.

10

Se evaluó el comportamiento de las dos referencias procesadas para este prototipo de envase. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos para cada una de ellas, indicando el número de réplicas que han pasado el ensayo vs. el número total de réplicas ensayadas.

15

	120 cm	100 cm	80 cm	60 cm
Prototipo tipo vaso PLA grado inyección / 25% salvado / 10% ATBC	0/3	0/3	0/3	1/3
Prototipo tipo vaso PLA grado extrusión / 20% salvado / 10% ATBC	0/3	2/3	3/3	3/3

Tabla 28. Resultados ensayo caída libre prototipos envase tipo vaso por inyección

20

Los resultados muestran diferencias significativas entre ambas referencias, destacando que la referencia con un porcentaje de salvado superior no pasa el ensayo en ninguna de las alturas seleccionadas. En el caso de la referencia con un 20% de salvado, la altura máxima superada es de 100 cm.

25

- Ensayo de tracción de los envases tipo probeta

Finalmente, se evaluaron las propiedades mecánicas de las probetas inyectadas a través de ensayos de tracción. Los resultados obtenidos para las probetas procesadas se

comparan con los obtenidos para las probetas producidas a escala laboratorio con el fin de tener una comparativa. Dichos resultados se evidencian en la Figura 14 A, B y C, en donde se muestra la comparativa para los valores de tensión máxima, módulo de Young y elongación a la rotura.

5

Los resultados no muestran diferencias significativas entre los materiales obtenidos a escala laboratorio y piloto. Es más, es posible observar un ligero aumento de los valores de elongación a la rotura en la muestra PLA grado inyección / 25% de salvado de trigo / 10% ATBC procesada a escala piloto, indicando una menor rigidez en los biocompuestos probablemente debida a una mejor dispersión del refuerzo en la matriz polimérica.

10

De acuerdo a los resultados obtenidos en los ejemplos anteriores, se evidencia que las propiedades de estabilidad térmica de los biocompuestos procesados tanto a escala piloto como a escala laboratorio arrojaron resultados positivos para este desarrollo, evidenciándose que la adición de un agente compatibilizante y particularmente ATBC genera un efecto plastificante que permite el aumento significativo del índice de fluidez. Particularmente, el agente compatibilizante permite que la mezcla ocurra y a la vez le imparte estabilidad, de tal manera que los elementos que forman el biocompuesto se comportan como si fueran realmente miscibles entre sí, es decir, de, el agente compatibilizante genera una mejora significativa en el resultado final pues facilita el proceso de mezcla homogénea, aunque en ella coexistan todavía las fases individuales de cada uno de los tipos de resinas presente con sus propiedades. Adicionalmente, el incremento en la fluidez del material también fue evidente al añadir mayores concentraciones de salvado. Generando una dispersión homogénea de los componentes, logrando así una mayor optimización del biocompuesto.

15

20

25

En cuanto a la resistencia térmica de los biocompuestos procesados, es posible observar una disminución de la estabilidad térmica de estos al aumentar la proporción de salvado en el biocompuesto. Por lo tanto, pareciera que el porcentaje ideal de salvado corresponde al 25% para garantizar las características funcionales del biocompuesto.

30

- Los resultados de DSC mostraron una posible degradación de la matriz polimérica de PLA a altos contenidos de salvado en el biocompuesto (>40%), probablemente debida al alto contenido de agua (>13% humedad) que aún contiene el salvado de trigo procedente del mismo sin ningún acondicionamiento. Este hecho puede producir la degradación
- 5 hidrolítica del PLA durante el procesado de los biocompuestos. Es por esto, que es un requerimiento inicial acondicionar el salvado de trigo para llevarlo a sus condiciones óptimas de procesamiento. Esto garantiza que no va a tener efectos degradación hidrolítica.
- 10 En general, el empleo de agentes compatibilizantes produce un efecto plastificante de la matriz polimérica debido al bajo peso molecular que presentan estos aditivos, lo que favorece la movilidad de las cadenas del PLA y mejora el proceso de mezclado de los dos componentes de la formulación (PLA + Salvado de Trigo).
- 15 De otro modo, el empleo de agente compatibilizante, preferiblemente ATBC produjo una mejora en las propiedades mecánicas de los biocompuestos desarrollados, observándose un incremento en los valores de elongación a la rotura respecto a la matriz de PLA sin aditivar. Además las propiedades de barrera al oxígeno también se vieron favorecidas en los biocompuestos aditivados con agente compatibilizante. En el caso de los
- 20 biocompuestos basados en el grado de PLA para extrusión, el incremento de salvado en la composición no mejora la barrera al oxígeno. Sin embargo, aquellos basados en el grado de PLA para inyección sí que mejoran la barrera al aumentar mayor proporción de salvado en el biocompuesto.
- 25 Por otro lado, la etapa de acondicionamiento del salvado de trigo empleado como material de refuerzo favoreció la interacción entre los elementos que forman el biocompuesto, en tanto como se mencionó anteriormente; a medida que se disminuye la humedad favorece que no ocurra una degradación hidrolítica del material mejorando las condiciones finales del producto. Adicionalmente, la disminución de la granulometría del salvado facilita la
- 30 incorporación del mismo en la matriz polimérica logrando una dispersión homogénea del biocompuesto.

Finalmente, los ensayos desarrollados sobre los envases producidos, demuestran que los biocompuestos desarrollados se pueden procesar de manera satisfactoria para su uso como materiales para la producción de envases en general, con la ventaja de que todos los materiales utilizados para la formulación de los biocompuestos son compostables y/o biodegradables cuyo origen es a partir de una fuente de origen renovable y por tanto se espera que el material final cumpla con la norma de compostabilidad industrial UNE-EN 13432:2001. En términos de i) caracterización de los materiales, en donde se requiere un contenido mínimo de materia orgánica (> 50%) y los niveles máximos de metales regulados y otras sustancias peligrosas, ii) biodegradación, en donde se exigen envases compostables para ser completamente biodegradable. La biodegradabilidad se prueba preferiblemente de acuerdo con la norma ISO 14855, iii) desintegración, definida como la desaparición física y visual de una forma específica (con un espesor máximo) de los envases. Esto puede ser evaluado en un ensayo de compostaje a escala piloto (ISO 16929) o en un ensayo de compostaje a escala de laboratorio (ISO 20200) en algunos casos específicos y iv) calidad del compost, evaluada por medio de análisis físico-químicos y también por los ensayos de toxicidad de las plantas (OCDE 208) determinando la germinación y el crecimiento.

REIVINDICACIONES

1. Un biocompuesto que comprende una matriz polimérica, un refuerzo de salvado
5 y un agente compatibilizante.
2. El biocompuesto según la Reivindicación 1, en donde el refuerzo de salvado se
selecciona entre salvado de avena, espelta, arroz, centeno, trigo, maíz, mijo, bulgur,
cebada, quinoa o amaranto, o combinación de los mismos.
10
3. El biocompuesto según la Reivindicación 1, en donde la matriz polimérica es
ácido poliláctico (PLA), celulosa, polibutileno succinato (PBS), quitosano,
policaprolactona (PCL) o polihidroxialcanoato (PHA).
- 15 4. El biocompuesto según la Reivindicación 3, en donde la matriz polimérica es
grado extrusión, inyección o moldeo por compresión.
5. El biocompuesto según la Reivindicación 1, en donde el agente compatibilizante
se selecciona entre anhídrido maleico ($C_4H_2O_3$), acetil tributil citrato (ATBC) y ácido
20 láctico oligómero (OLA).
6. El biocompuesto según la Reivindicación 1, que opcionalmente comprende
aditivos que se seleccionan entre colorantes, plastificantes, ayudantes de procesado y
retardantes de llama.
25
7. El biocompuesto de la Reivindicación 1, en donde el refuerzo de salvado tiene un
tamaño de partícula entre 0,1 y 0,7 mm y una humedad residual entre 1 y 5%.
8. El biocompuesto según la Reivindicación 1, en donde la matriz polimérica está
30 entre 30 y 94% p/p, el refuerzo de salvado está entre 1 y 70% p/p y el agente
compatibilizante está entre 1 y 20% p/p.

9. El biocompuesto según la Reivindicación 1, caracterizado porque comprende entre 60 y 85% p/p de matriz polimérica, entre 1 y 30% p/p de refuerzo de salvado y entre 5 y 15% p/p de agente compatibilizante.
- 5 10. El biocompuesto según la Reivindicación 1, que comprende PLA como matriz polimérica, refuerzo de salvado de trigo y ATBC como agente compatibilizante.
11. El biocompuesto según la Reivindicación 10, que comprende entre 60 y 75% de PLA, entre 1 y 30% de refuerzo de salvado de trigo y entre 5 y 15% de ATBC.
- 10 12. El biocompuesto según la Reivindicación 1, caracterizado por:
- un índice de fluidez en masa (MFR) entre 6 y 15 g/10 min,
- un índice de fluidez en volumen (MVI) entre 6 y 13 cm³/10 min,
- una densidad de fundido entre 1 y 1,3 g/cm³,
- 15 una temperatura de inicio de degradación T_{onset} entre 230 y 240°C,
- una temperatura de degradación máxima T_{max} entre 270 a 280°C.
13. Uso del biocompuesto según la Reivindicación 1, para producción de envases, recipientes, cubertería, bandejas y utensilios.
- 20 14. Un método para la elaboración de un biocompuesto según la Reivindicación 1, que comprende:
- a) calentar una matriz polimérica a una temperatura entre 165 y 170°C hasta obtener la matriz fundida;
- 25 b) agregar un agente compatibilizante a la matriz fundida de la etapa a) a una temperatura entre 170 y 180°C;
- c) a la mezcla de la etapa b) agregar un refuerzo de salvado a una temperatura entre 170 y 180°C;
- d) enfriar la mezcla de la etapa c) hasta temperatura ambiente;
- 30 e) secar y grancear;
- en donde las etapas a) - c) se llevan a cabo a una velocidad de entre 250 y 350 rpm.

15. El método de la Reivindicación 14, en donde la matriz polimérica tiene un máximo de humedad de 250 ppm.

5 16. El método de la Reivindicación 14, en donde el refuerzo de salvado tiene un tamaño de partícula menor a 0,5 mm y una humedad residual menor o igual al 3%.

17. El método de la Reivindicación 14, en donde el proceso se realiza preferiblemente en una extrusora de doble husillo.

10

RESUMEN

El presente desarrollo se refiere a un biocompuesto que incorpora salvado de cereales como material de refuerzo en una matriz polimérica, empleando agentes
5 compatibilizantes que favorecen la interacción de dichos materiales. El presente desarrollo también se refiere al método para producir dicho biocompuesto bajo condiciones controladas de operación: temperatura, velocidad, tamaño de partícula y humedad, que comprende las etapas de calentar la matriz polimérica, agregar un agente compatibilizante y un material de refuerzo, enfriar la mezcla, secar y grancear, para
10 permitir la obtención de un producto con características fisicoquímicas y mecánicas especiales, similares a las presentadas por los plásticos convencionales.

FIGURAS

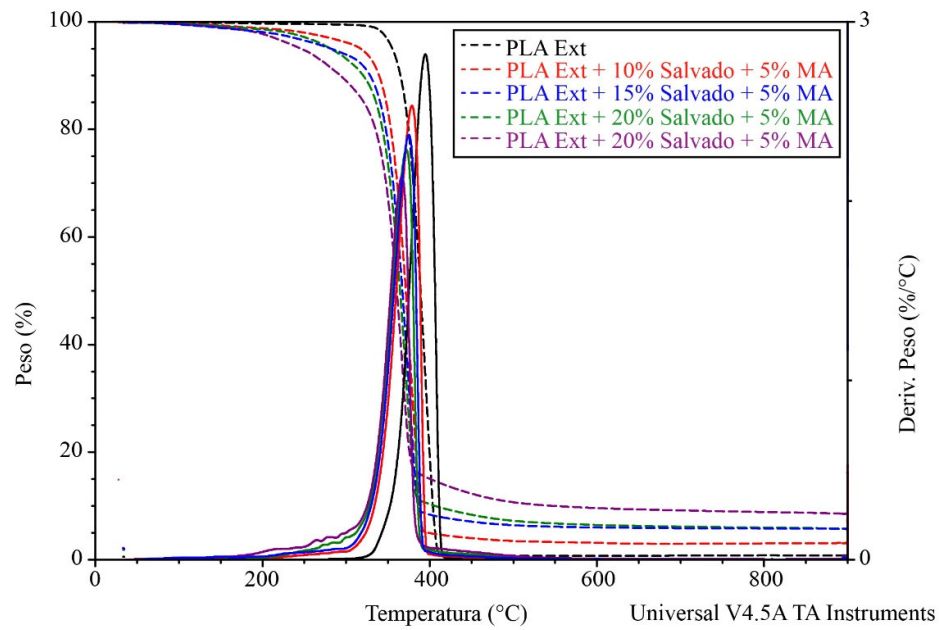


FIG. 1A

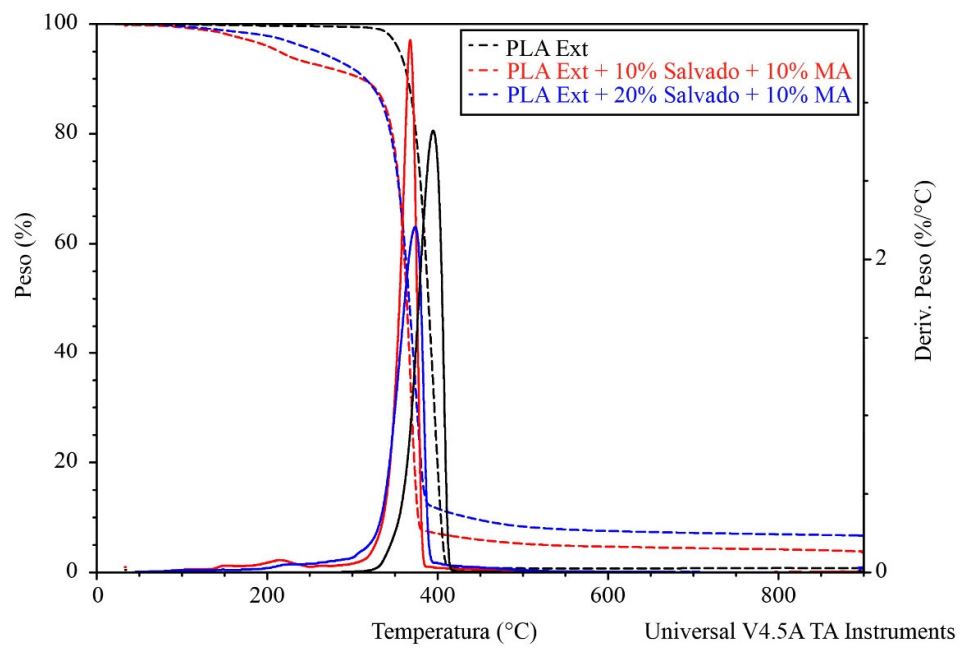


FIG. 1B

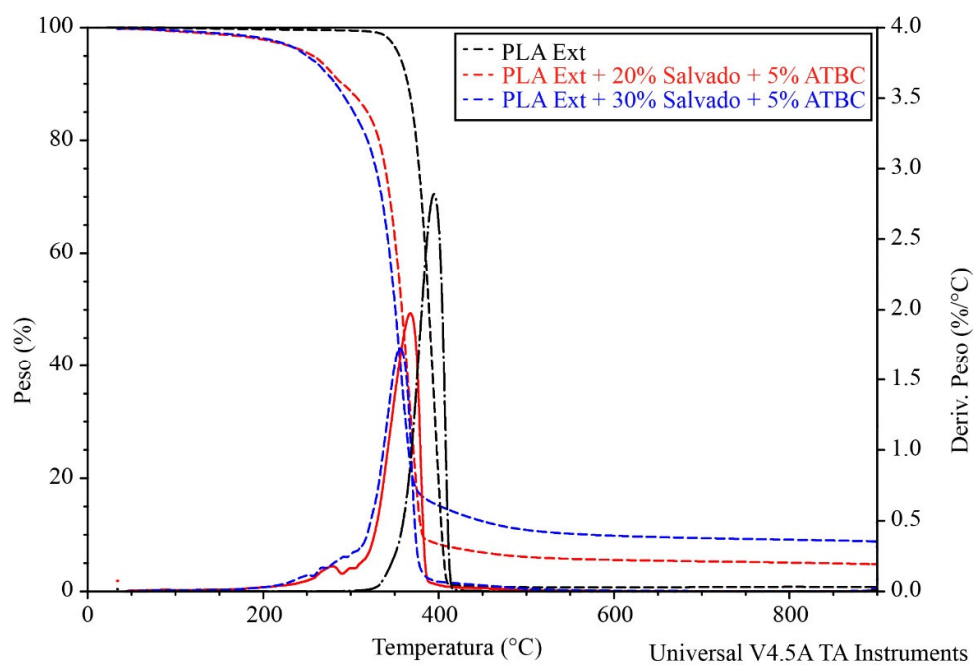


FIG. 2A

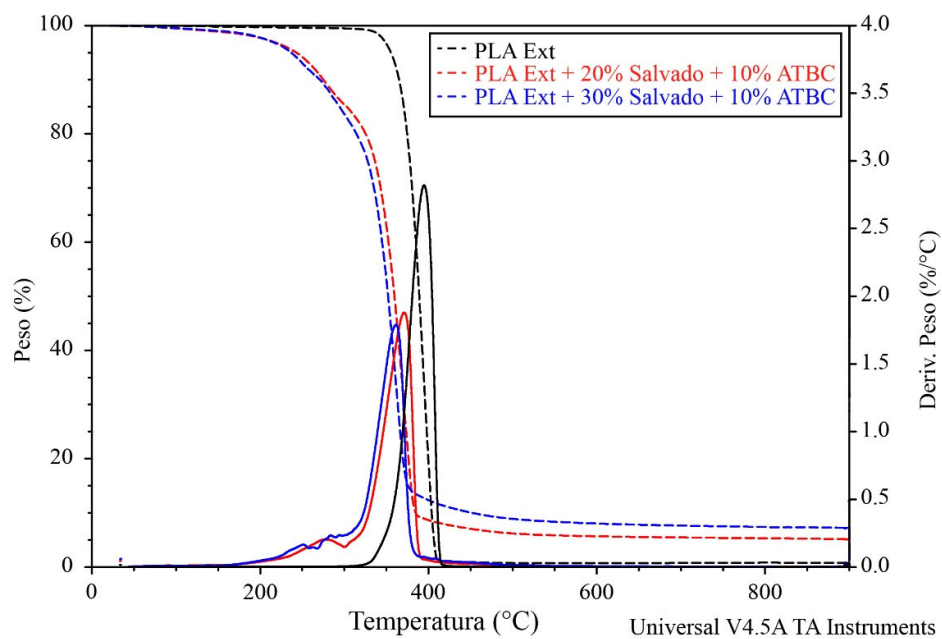


FIG. 2B

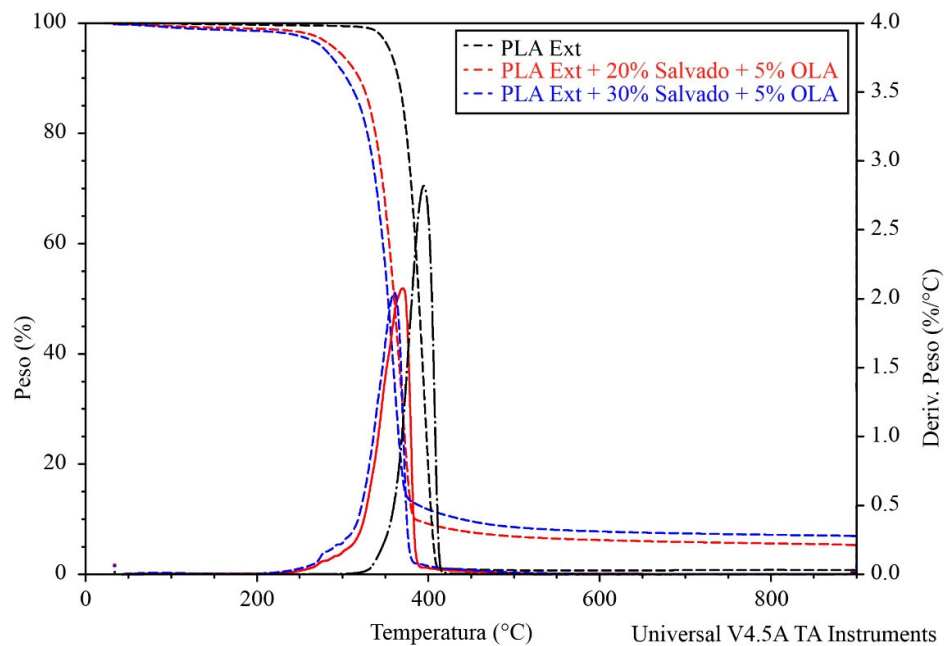


FIG. 3A

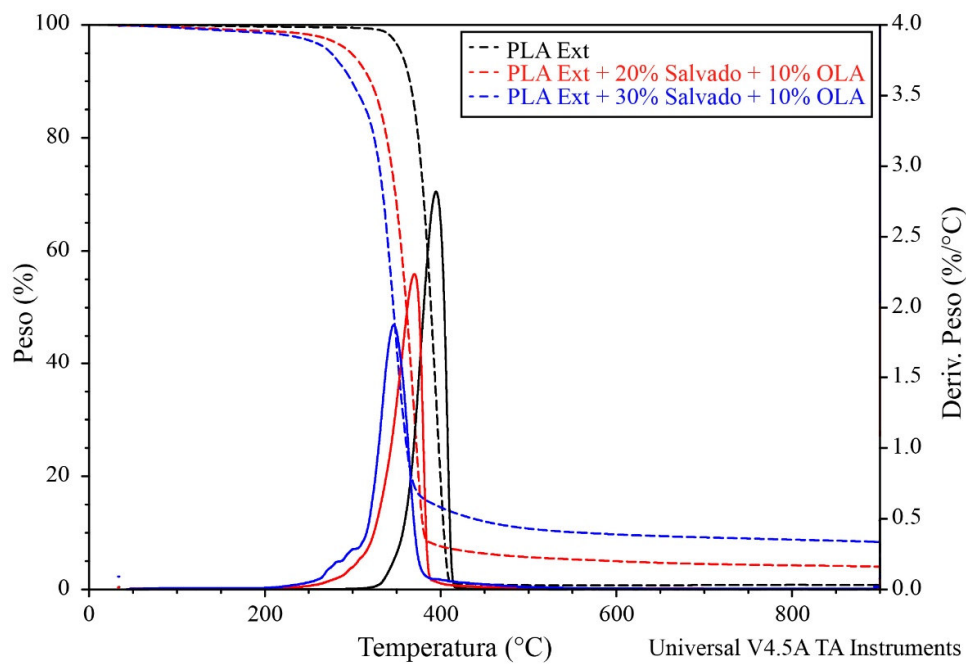


FIG. 3B

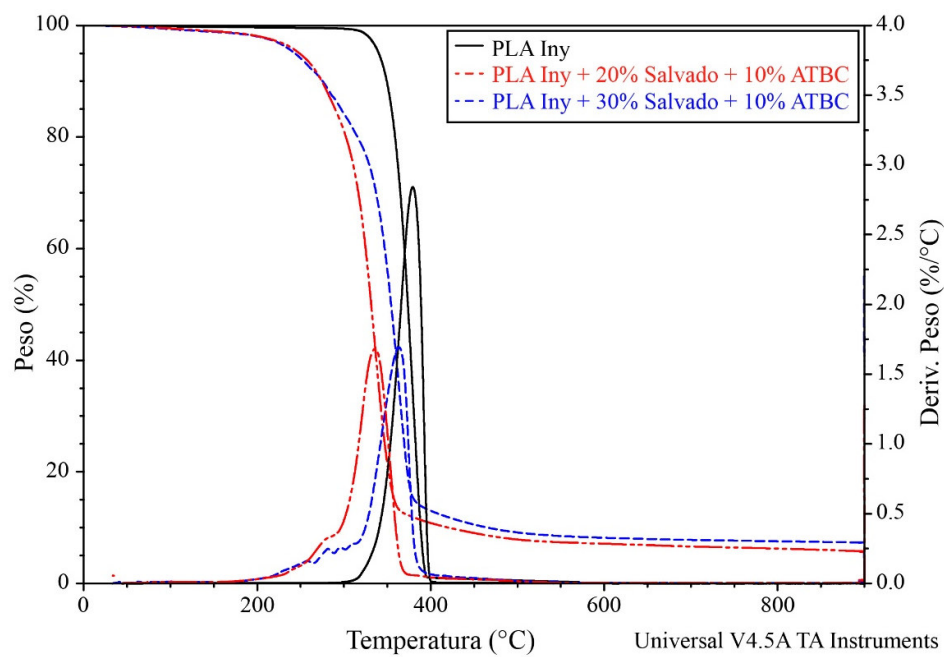


FIG. 4

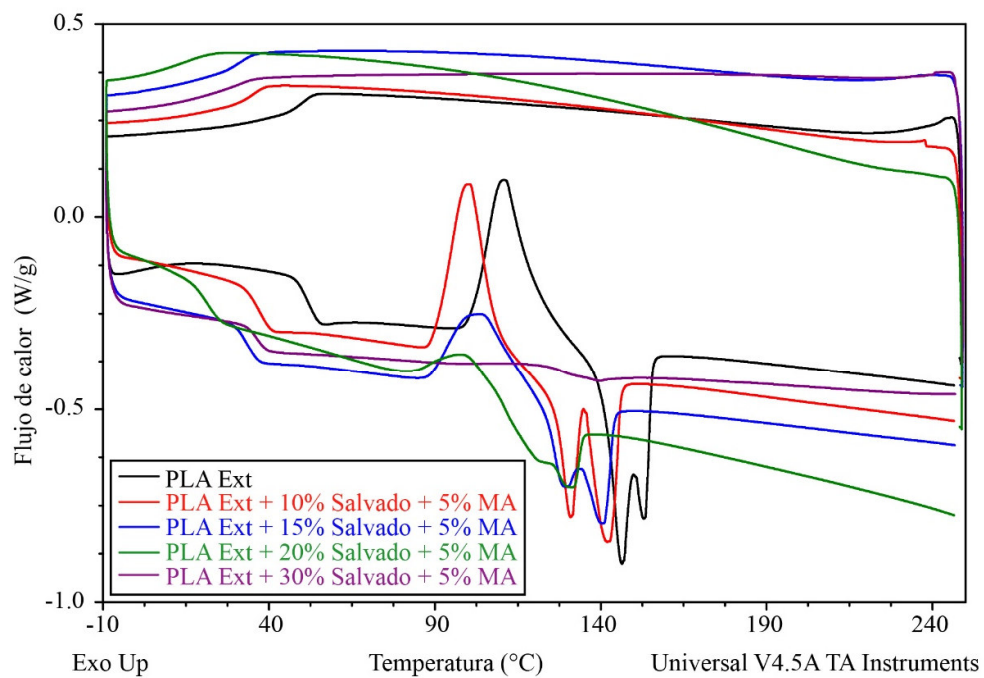


FIG. 5A

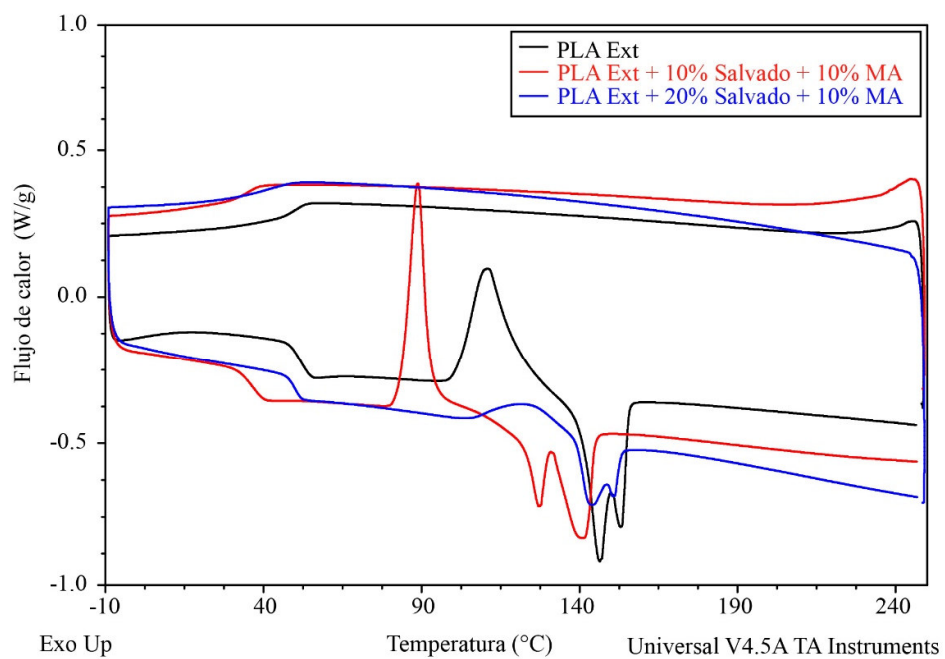


FIG. 5B

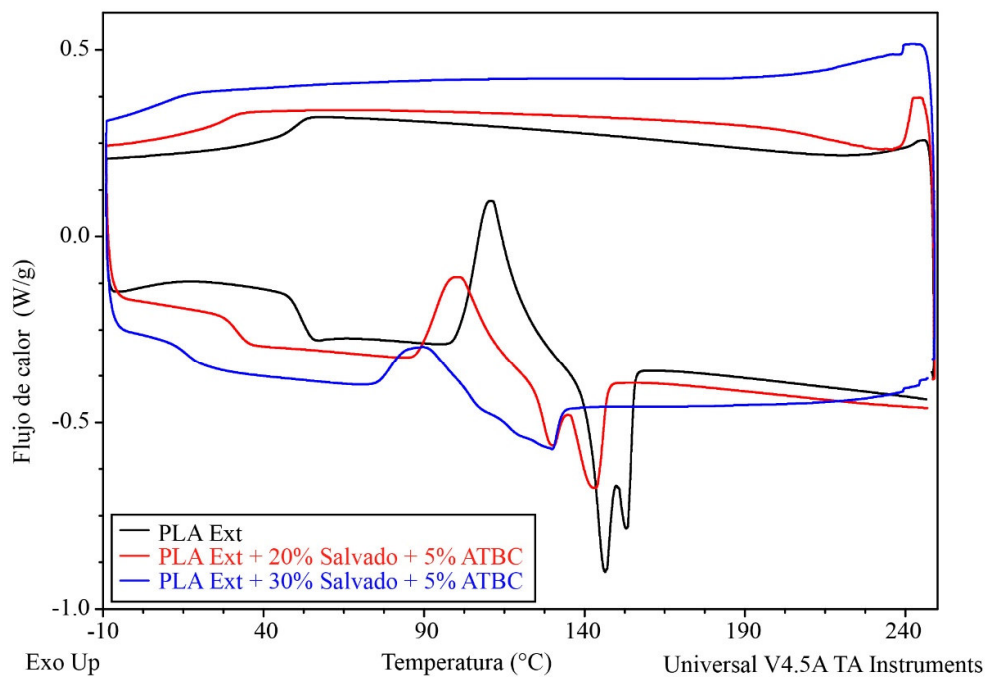


FIG. 6A

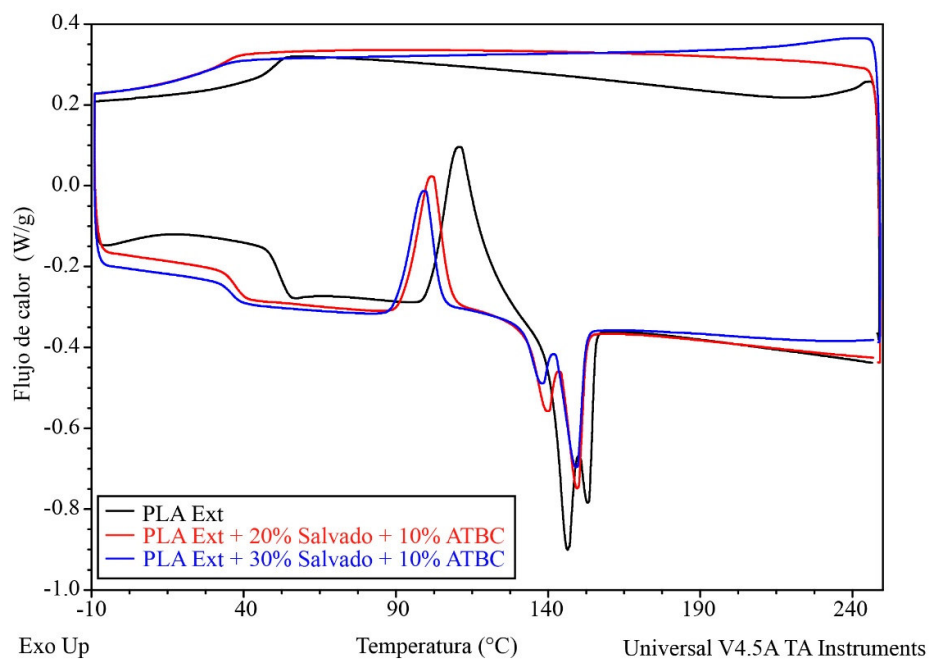


FIG. 6B

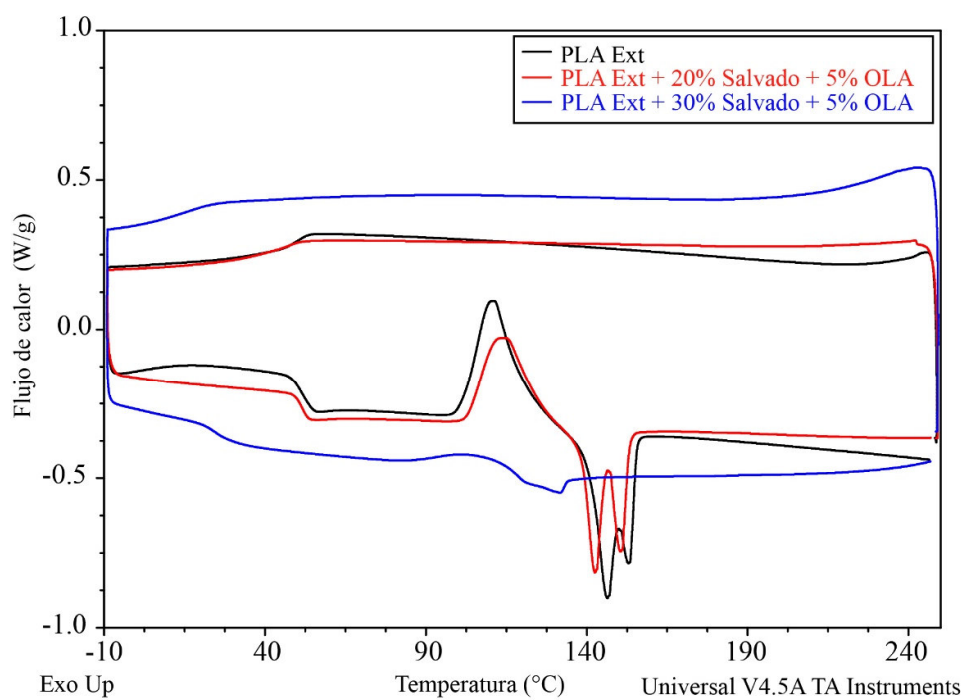


FIG. 7A

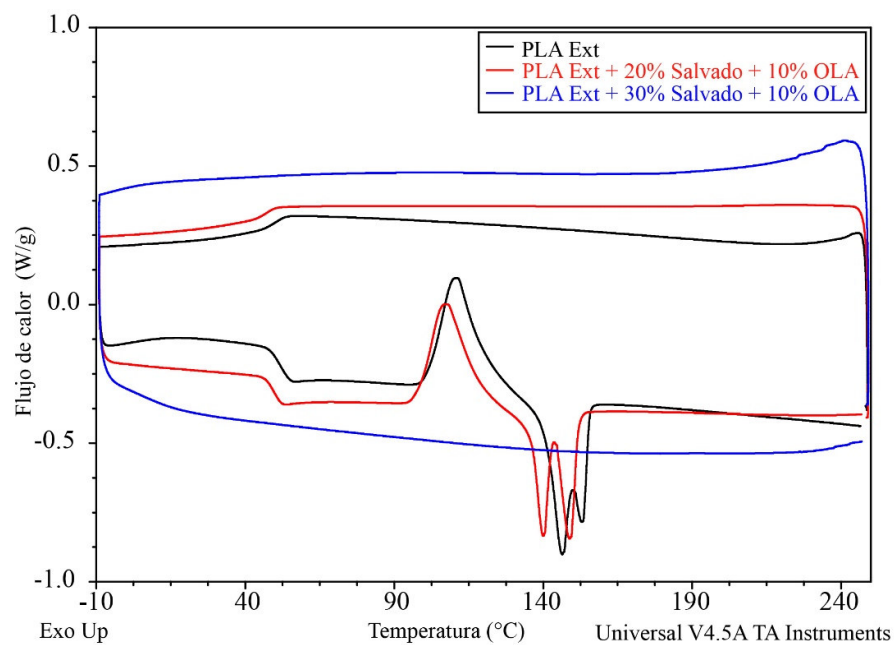


FIG. 7B

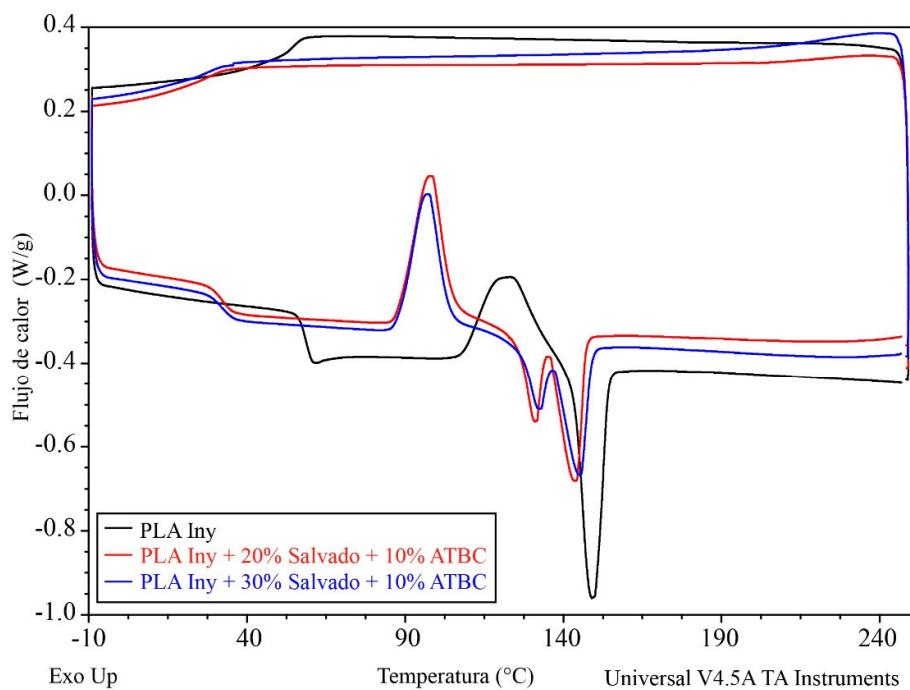


FIG. 8

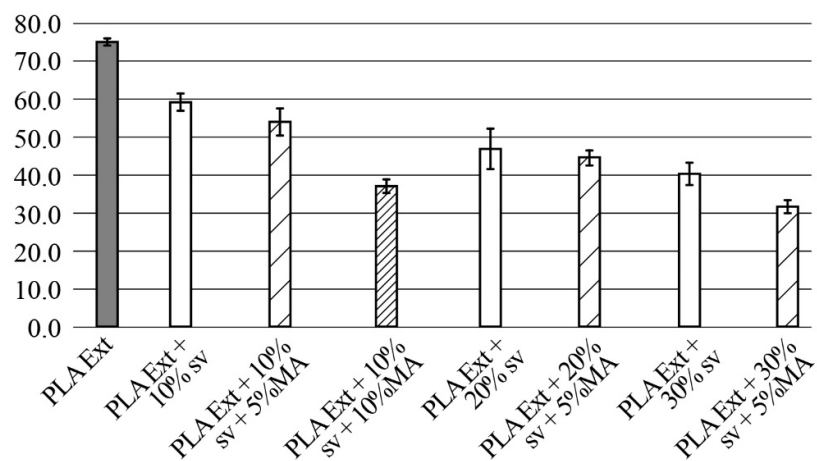


FIG. 9A

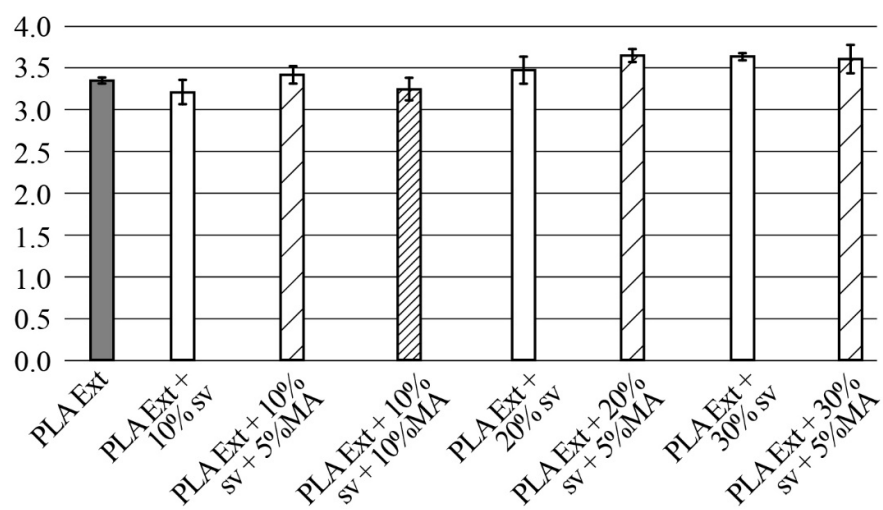


FIG. 9B

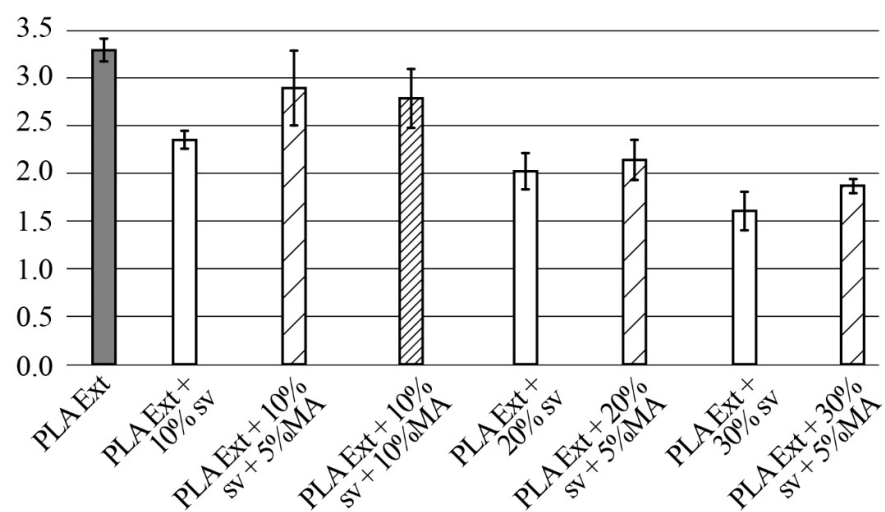


FIG. 9C

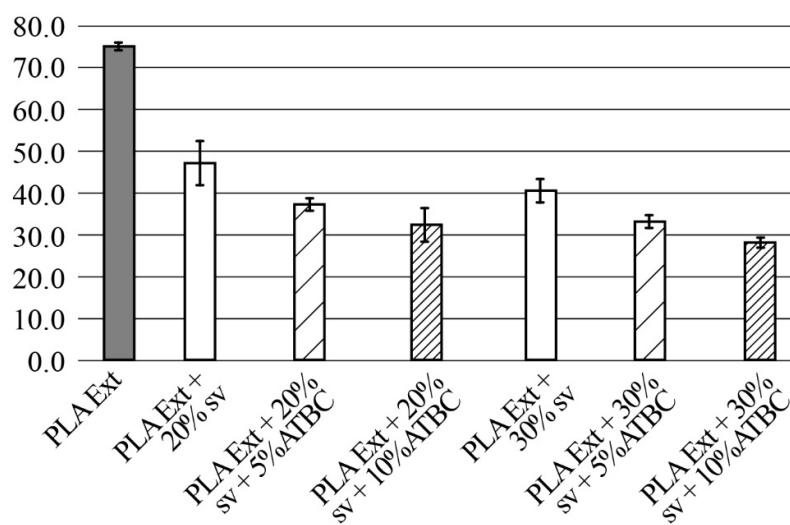


FIG. 10A

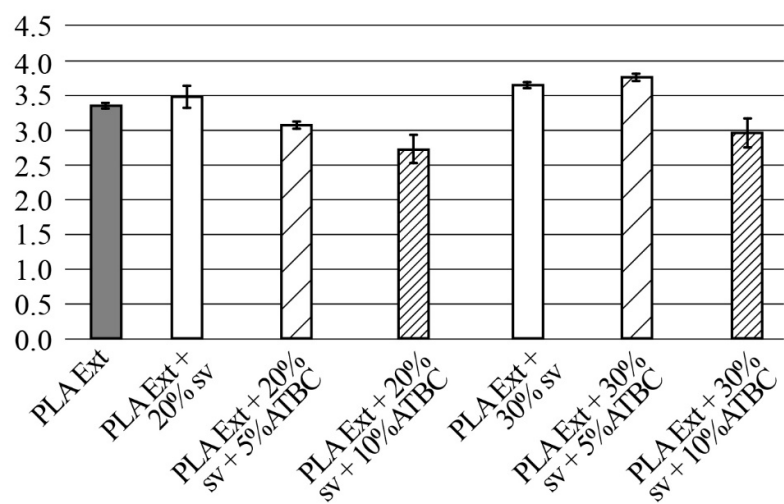


FIG. 10B

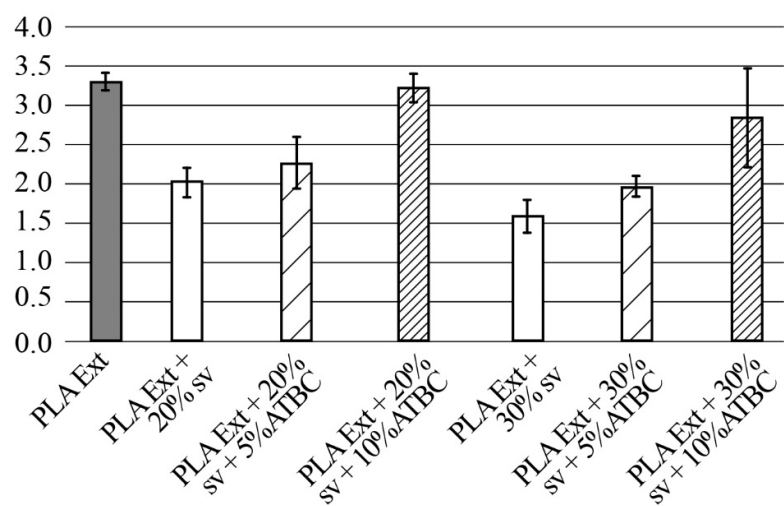


FIG. 10C

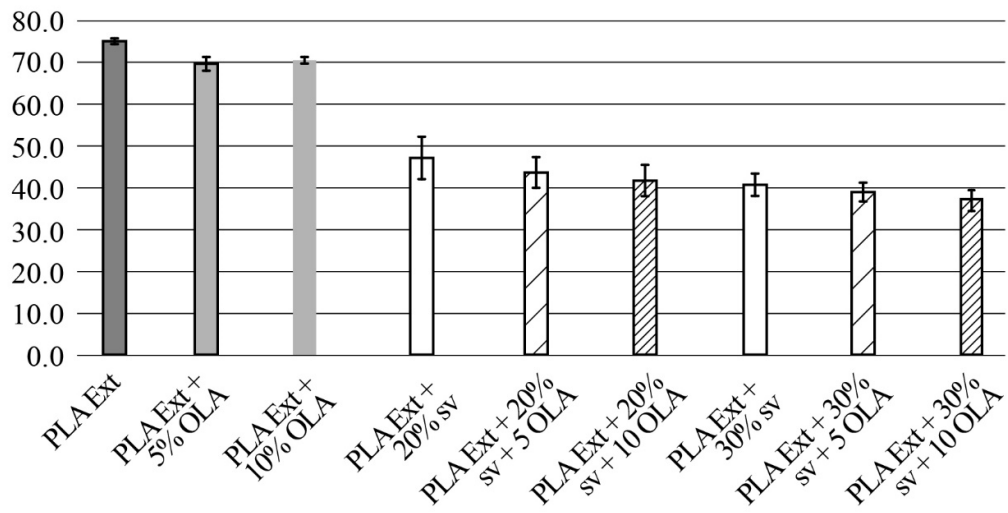


FIG. 11A

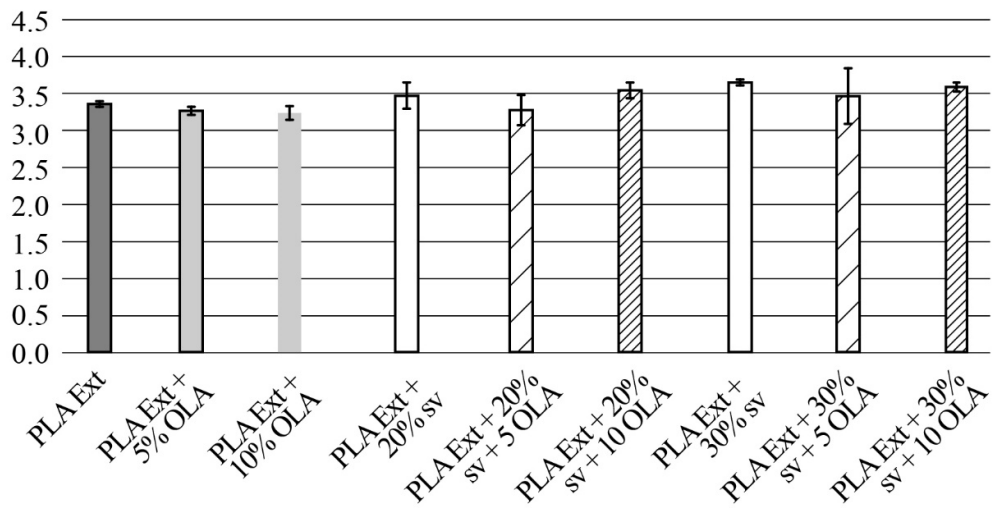


FIG. 11B

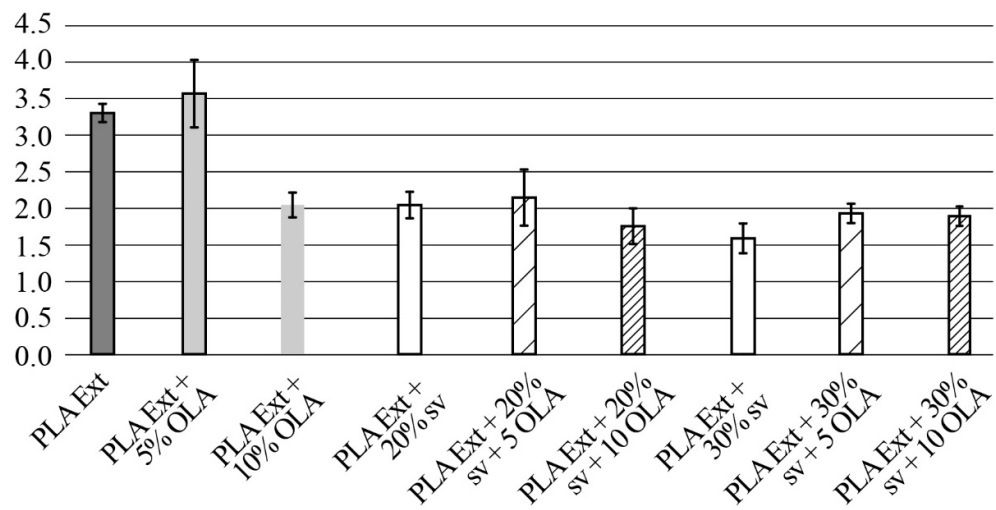


FIG. 11C

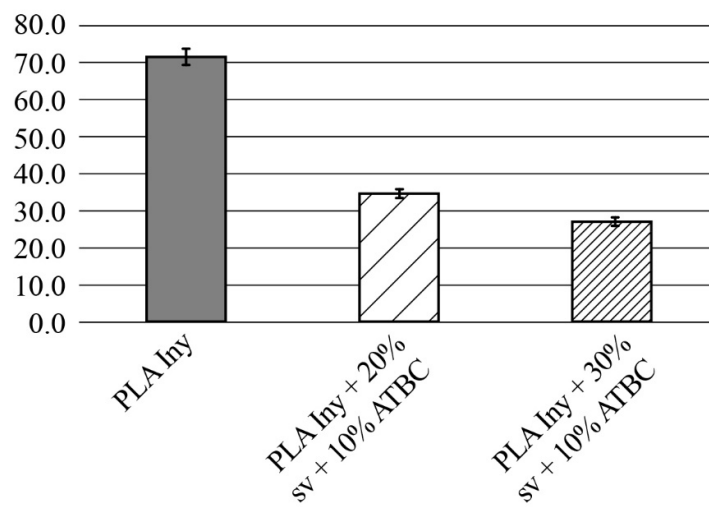


FIG. 12A

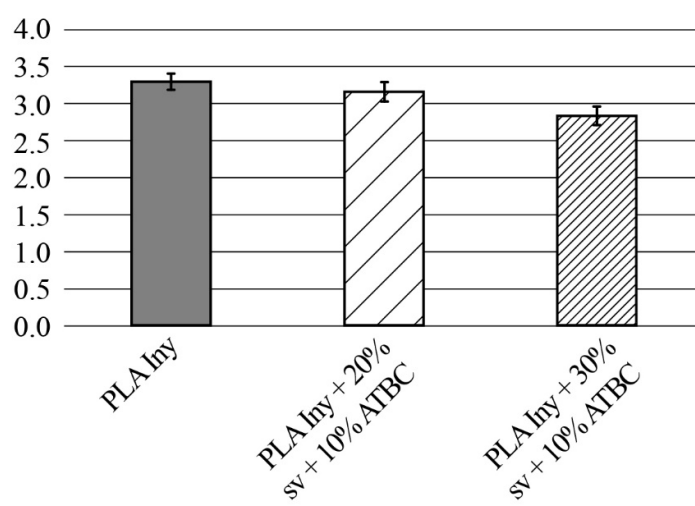


FIG. 12B

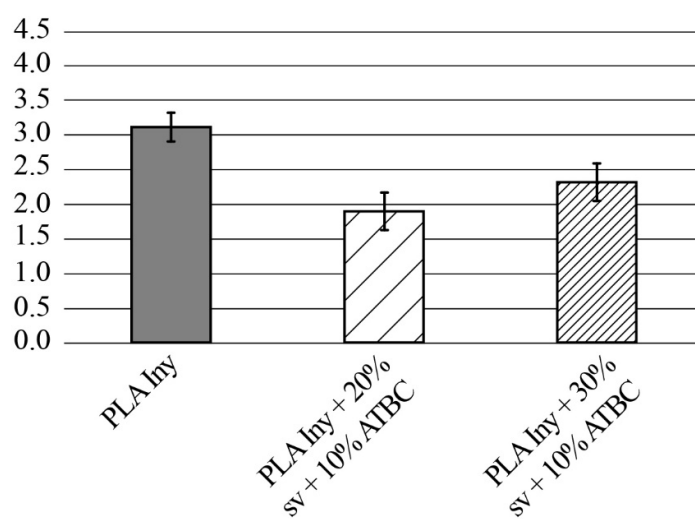


FIG. 12C

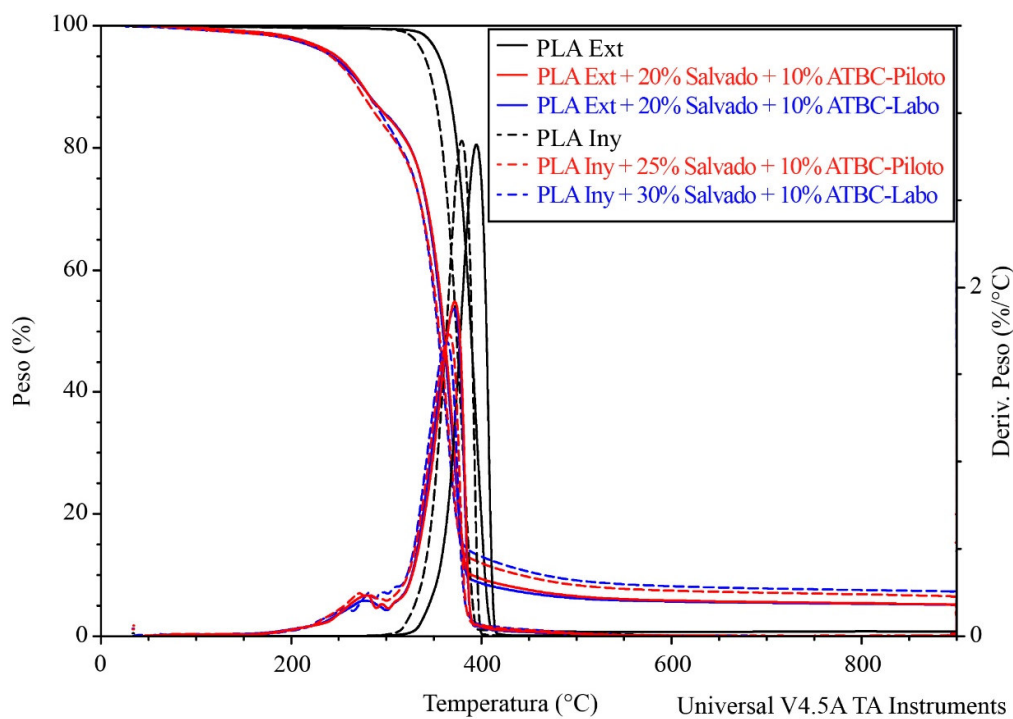


FIG. 13

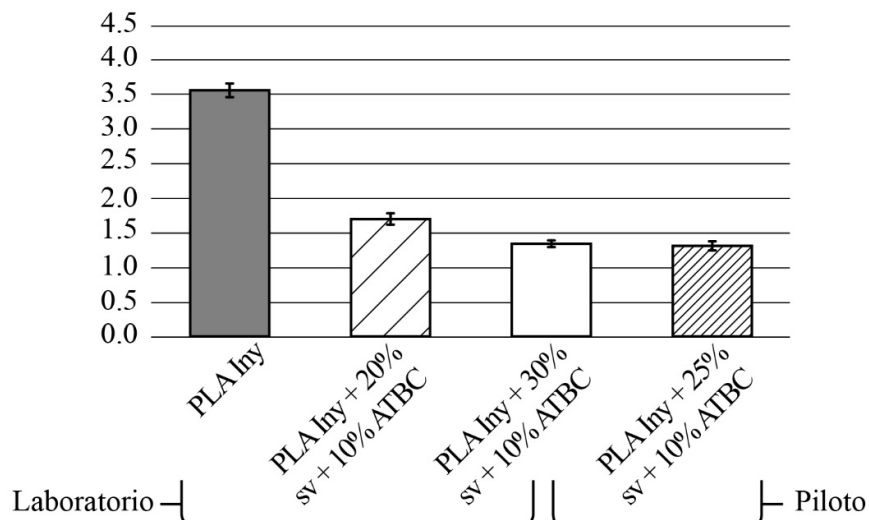


FIG. 14A

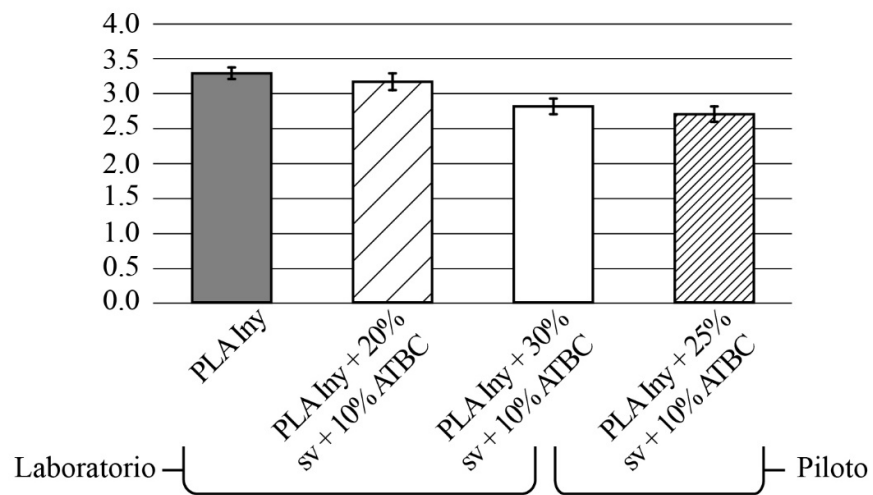


FIG. 14B

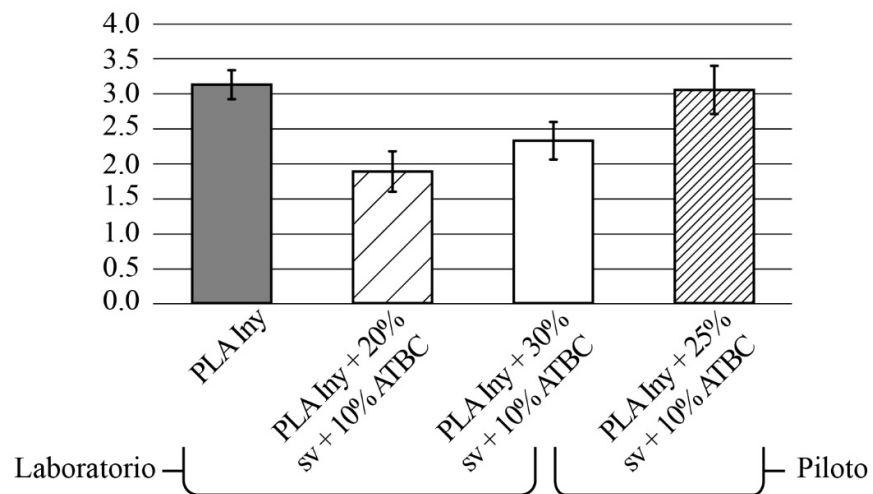


FIG. 14C