

Bioplásticos para aplicaciones en envases y embalaje

**Procesamiento, caracterización y comparación con
materiales tradicionales**

Proyecto final para optar al grado de Ingeniera en Materiales

Echeverria, Silvana

Mayo de 2014

Director: Dr. Ludueña, Leandro

Codirectora: Dra. Alvarez, Vera



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Resumen

Los crecientes niveles de contaminación ambiental por desecho y acumulación de plásticos han despertado el interés en el estudio de alternativas más sustentables. Una propuesta que ha recibido mucha atención últimamente son los polímeros biodegradables.

Este trabajo tuvo como objetivo el estudio y la comparación de diferentes factores que afectan al uso de materiales biodegradables y no biodegradables en aplicaciones de envases. Se prepararon muestras de materiales biodegradables: Policaprolactona (PCL), Ácido Poliláctico (PLA), almidón termoplástico (TPS). Además, se estudiaron las mezclas de PCL y TPS como una alternativa para reducir el elevado costo del material, ya que la policaprolactona tiene un precio unas 3 o 4 veces superior que los polímeros convencionales utilizados en el área de envases. Se investigó la influencia de la adición de un compatibilizante (PCL modificada con anhídrido maleico, PCLgMA) a dichas mezclas, que fue preparado en este mismo trabajo.

Se ensayaron las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas, de barrera y la biodegradabilidad de diferentes materiales biodegradables y no biodegradables. Finalmente, se analizaron diferentes factores de importancia que determinarían el uso de polímeros biodegradables, como efectos ambientales, factibilidad técnica y económica de producción, y aspectos legales y sociales.

Dentro de los materiales ensayados, el PLA fue el más prometedor, mostrando propiedades mecánicas cercanas a las de polímeros convencionales, costo razonablemente bajo y versatilidad en su uso, haciéndolo apto para la mayor parte de las aplicaciones estudiadas. El almidón presentó propiedades mecánicas reducidas y dificultades en su procesamiento, comparado con el resto de los materiales, que lo hicieron poco aplicable para ser utilizado en envases, films o bolsas. Las mezclas PCL/TPS y PCLgMA/TPS mostraron mejoras mecánicas relevantes, respecto del almidón, aunque no fueron suficientes para ser competitivas frente a los polímeros comerciales no biodegradables. Se estimó que al mezclar almidón y policaprolactona se lograrían reducciones del 20 al 25% en los precios respecto del precio actual de la policaprolactona. Sin embargo, la reducción en el precio no fue suficiente para compensar la pérdida en las propiedades mecánicas, resultando en alternativas más costosas

debido a la necesidad de incrementar los espesores de los productos para alcanzar las prestaciones mecánicas requeridas.

Contenidos

Resumen	1
1. Introducción.....	6
2. Marco teórico	9
2.1 Degradación de polímeros	9
2.2 Polímeros biodegradables.....	10
2.2.1 Ácido poliláctico (PLA).....	10
2.2.2 Policaprolactona (PCL)	11
2.2.3 Almidón	11
2.2.4 Mezclas Almidón Termoplástico/Policaprolactona.....	12
3. Materiales y métodos.....	13
3.1 Materiales	13
3.2 Preparación de las placas	13
3.3 Caracterización.....	14
3.3.1 Análisis termogravimétrico	14
3.3.2 Análisis calorimétrico (DSC)	15
3.3.3 Propiedades mecánicas.....	16
3.3.4 Absorción de humedad	17
3.3.5 Permeabilidad al vapor de agua.....	17
3.3.6 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).	18
3.3.7 Ensayo de biodegradabilidad	18
3.3.8 Reología.....	19
4. Resultados	20
4.1 Caracterización por FTIR	20
4.2 Estabilidad térmica.....	21
4.3 Análisis calorimétrico	23
4.4 Propiedades mecánicas.....	25

4.5	Reología.....	29
4.6	Absorción de humedad	33
4.7	Biodegradabilidad	35
4.8	Permeabilidad al vapor de agua.....	37
4.9	Conclusiones parciales	38
5.	Perspectivas sobre el uso de materiales biodegradables.....	40
5.1	Factibilidad Económica y cálculo del precio de venta.....	40
5.1.1	Introducción	40
5.1.2	Estudio de mercado.....	40
5.1.3	Ingeniería de producción	42
5.1.4	Evaluación económica	47
5.2	Factibilidad técnica.....	50
5.2.1	Vajilla descartable	51
5.2.2	Envases o vasos descartables.....	52
5.2.3	Botellas	55
5.2.4	Láminas.....	56
5.2.5	Bolsas.....	56
5.2.6	Films para alimentos	58
5.2.7	Sachets	59
5.3	Impacto ambiental	59
5.4	Otros factores de importancia	63
5.5	Conclusiones particulares	65
6.	Conclusiones finales	67
7.	Referencias	69
8.	Dificultades encontradas	75
9.	Trabajos a futuro.....	76
10.	Anexos	77

10.1	Estructura de costos de producción de mezclas PCL/TPS y PCLgMA/TPS.	77
10.2	Gráficos de los ensayos realizados.....	79
10.2.1	TGA.....	79
10.2.2	DSC.....	83
10.2.3	Tracción.....	87

1. Introducción

Los primeros materiales plásticos nacieron en el año 1862, pero no fue hasta la segunda mitad del siglo 20 que comenzaron a ser utilizados en forma masiva. Desde entonces, la industria plástica se ha incrementado a un ritmo del 8,7% anual. En la actualidad, los materiales plásticos forman parte de nuestra vida cotidiana y mejoran nuestra calidad de vida en innumerables aplicaciones [1].

Los principales motivos de su éxito incluyeron su facilidad de procesamiento, precios convenientes y versatilidad para abarcar una gran variedad de usos. Los procesos de producción llevan acumuladas décadas de desarrollo, logrando altas eficiencias y muy bajos costos, haciendo que sea más conveniente desechar los productos usados y producir nuevos que reciclarlos. Esto hace de los plásticos los candidatos ideales para aplicaciones de envases y embalajes [2].

En la actualidad, la industria de envases y embalajes, domina el mercado de los plásticos, representando casi un 40% del total -unas 550 mil toneladas anuales en todo el mundo [1]. Los polímeros más utilizados en estas aplicaciones son los polietilenos de alta (HDPE) y baja (LDPE) densidad, polipropilenos (PP), poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC) y polietilentereftalato (PET). La Tabla 1 muestra los principales usos de cada uno de ellos.

Tabla 1. Materiales comunes para usos de *packaging* y sus principales aplicaciones[3,4].

Material	Usos
PET	Botellas de agua, frascos y envases para condimentos
HDPE	Algunos envases y botellas, bolsas.
PVC	Films y láminas delgadas, algunas botellas.
LDPE	Bolsas, botellas y envases flexibles (aderezos), films, tapas de botellas.
PP	Botellas, envases, paquetes para alimentos (ej. papas), sorbetes, platos y vajilla descartable.
PS	Envases, vasos y vajilla descartable, bandejas,

Esta industria es responsable de un 29,5% del total de desechos plásticos [5]. Estos materiales tienen una bajísima tasa de biodegradación, por lo tanto, los residuos se acumulan. Además, la baja permeabilidad al oxígeno de muchos de estos materiales, torna más difícil la degradación de otros desechos de origen orgánico, aumentando la acumulación de residuo en los

vertederos. Los efectos fueron ignorados durante años, hasta que algunas regiones comenzaron a darse cuenta que se quedaban sin espacio físico para acumular los desechos.

El reciclaje y la reutilización de los polímeros surgieron como las primeras medidas de reducir el impacto ambiental de estos materiales, y han sido probadas muy efectivas. En la actualidad, se aplican intensos programas de reciclaje en algunos de los países más comprometidos con el medio ambiente. La Unión Europea es un ejemplo. Algunos países de esta región reciclan hasta un 80% de los desechos de la industria de envases y embalajes, siendo un 55% el promedio [6]. Sin embargo, estas medidas encuentran aplicaciones limitadas. En primer lugar, no todos los plásticos son reciclables y muchos pierden propiedades en gran medida durante este procedimiento. Además, los plásticos utilizados para alimentos, higiene o usos médicos, podrían quedar contaminados con ellos, aumentando los costos y las dificultades para su reciclaje [2].

Estos motivos llevaron a la aparición de materiales plásticos alternativos que pretenden tener menor impacto ambiental. Una de las opciones de mayor auge en estos tiempos, son los polímeros biodegradables. Si bien se conocen desde hace décadas, sólo hace unos pocos años que algunos de ellos comenzaron a producirse en escalas comerciales. Unos pocos han adquirido aceptación, especialmente en aplicaciones de envasado y embalaje [7].

En este trabajo, se evaluaron algunas de las alternativas biodegradables para ser utilizadas en reemplazo de polímeros no biodegradables, de uso convencional. Se seleccionaron algunos de los polímeros *commodities* utilizados en la actualidad (PE, PP y PS) y otros biodegradables estudiados en trabajos previos del grupo de investigación (Grupo de Materiales Compuestos de Matriz Polimérica, Intema). Entre los polímeros biodegradables utilizados se encuentra el ácido poliláctico, PLA, en sus versiones pura y plastificada con el aditivo comercial EJ300. Además, se seleccionaron la policaprolactona (PCL), el almidón termoplástico (TPS), y una mezcla de ambos materiales en igual fracción en peso. Como estos dos últimos polímeros son incompatibles entre sí, se completó la lista de materiales a estudiar con una mezcla de ambos materiales preparada con un compatibilizante, PCLgMA.

Se obtuvieron las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y de barrera y se estudió la biodegradabilidad de todos los materiales seleccionados. Además, se estudiaron diferentes factores de importancia en el desarrollo de polímeros biodegradables para la aplicación en

envases y embalajes, como la factibilidad técnica y económica, el impacto ambiental y la percepción del consumidor.

2. Marco teórico

La Sociedad Americana de ensayo de Materiales (*American Society for Testing of Materials, ASTM*) y la Organización de Estándares Internacionales (*International Standards Organization, ISO*) definen los plásticos degradables como *"aquellos que experimentan cambios significativos en la estructura química en condiciones ambientales específicas, resultando en la pérdida de propiedades, en un tiempo dado que determina su clasificación"*. En particular, los materiales biodegradables se clasifican como aquellos degradables por la acción microorganismos de origen natural, como bacterias, hongos o algas [8]. La generalidad de la definición tiene que ver con la variedad de condiciones que intervienen en la degradación de los diferentes materiales. Algunos polímeros que se degradan rápidamente en condiciones de compostaje industrial (altas temperaturas y humedad, con presencia de oxígeno), no lo harán en forma significativa en el suelo a temperatura ambiente, o incluso podrían producir emisiones de gases que resulten tóxicos para los seres vivos. Por eso es de gran importancia conocer las condiciones ideales para la biodegradación de estos materiales, previo al desecho de los mismos [2].

2.1 Degradación de polímeros

La degradación de polímeros ocurre normalmente debido al cambio en la configuración de las cadenas poliméricas, o debido a la ruptura de las mismas. La ruptura de las cadenas puede ocurrir en diferentes formas, entre las más comunes se cuentan la degradación hidrolítica, la degradación oxidativa y la degradación enzimática. Esta última es la comúnmente conocida como biodegradación, y consiste en la ruptura de las cadenas poliméricas por la acción de enzimas producidas por agentes bióticos. En cambio, la degradación hidrolítica consiste en la ruptura de enlaces químicos por la acción de una molécula de agua. Los poliésteres son los ejemplos más comunes de polímeros que se degradan por este mecanismo. Por último, la degradación oxidativa consiste en diferentes reacciones químicas que ocurren al formarse radicales libres en las cadenas poliméricas en presencia de oxígeno [9].

Todos los polímeros se degradan naturalmente, pero en muchos de los polímeros tradicionales el mecanismo predominante consiste en la degradación oxidativa de las cadenas poliméricas

en segmentos más pequeños. El problema es que el proceso puede tardar cientos de años en ocurrir.

2.2 Polímeros biodegradables

Algunos polímeros biodegradables han adquirido aceptación hoy en día. Entre ellos, podemos distinguir el ácido poliláctico (PLA), el almidón y la policaprolactona (PCL).

2.2.1 Ácido poliláctico (PLA)

El PLA es un polímero termoplástico de elevada rigidez y se utiliza principalmente en el campo médico, en suturas e implantes, aunque en los últimos tiempos comenzó a aplicarse en algunos envases y botellas [10]. Se trata de un poliéster alifático y se produce por la polimerización de ácido láctico. Este último se obtiene a partir de la fermentación de carbohidratos, siendo el almidón de maíz, la principal fuente hoy en día [8,11].

Este material es uno de los principales polímeros biodegradables producidos en la actualidad, y se encuentra en el mercado en diferentes grados y pesos moleculares. Su costo es relativamente bajo, en comparación con otros polímeros degradables y por ello ha comenzado a utilizarse en algunas aplicaciones comerciales de la industria de envases y embalajes [12].

El ácido poliláctico es uno de los materiales biodegradables con mayor expectativa de uso. Sus propiedades mecánicas son altas comparadas con las de las poliolefinas en general. Su Tg ronda entre los 50 y 80°C, y su grado de cristalinidad y morfología de los cristales pueden ser variados de acuerdo a las condiciones de procesamiento, dando lugar a un material con gran variedad de propiedades mecánicas [2]. Sin embargo, el PLA no puede ser degradado directamente por microorganismos, sino que su degradación ocurre primero en forma abiótica, vía hidrolítica, a temperaturas mayores que los 50°C [2]. Esta característica es de gran interés, ya que el PLA no suele contaminarse con hongos o bacterias, y puede ser utilizado para aplicaciones que involucren alimentos [12].

La degradación del PLA finaliza por vía biótica. Los microorganismos metabolizan el ácido láctico formado en la etapa anterior. Este proceso ocurre en presencia de oxígeno y forma

dióxido de carbono y agua. El PLA es completamente biodegradable en condiciones de compostaje industrial, pero tardará años en hacerlo en otras condiciones [2,8].

2.2.2 Policaprolactona (PCL)

La policaprolactona (PCL) es un poliéster semicristalino y biodegradable que proviene del petróleo. Se caracteriza por una baja temperatura de transición vítrea (alrededor de los -60°C) y baja temperatura de fusión (alrededor de los 60°C). Además, tiene una elevada deformación a la rotura, y bajo módulo en tracción. La degradación de la policaprolactona también ocurre en primera instancia por vía hidrolítica. Luego, los productos son degradados enzimáticamente por una gran variedad de microorganismos [2].

Este polímero ha recibido mucha atención últimamente por ser altamente biodegradable, resistente químicamente y fácilmente procesable [2,8]. Además, este material está comenzando a producirse a escala industrial.

Las principales limitaciones en el uso de PCL en aplicaciones de envases y embalajes son su alto costo y bajas propiedades mecánicas. Por estos motivos se ha propuesto que podría ser mezclada con otros polímeros o reforzada con nanopartículas [13–15]. Por otro lado, su velocidad de degradación no es tan alta como la del almidón, y por este motivo también se ha propuesto que mezclarla mejoraría esta condición [16].

2.2.3 Almidón

El almidón es un polisacárido que se encuentra en muchos vegetales como medio de almacenamiento de energía. Este material es fácilmente degradado por enzimas producidas por un gran número de organismos vivos. Se encuentra naturalmente formando gránulos que consisten en zonas amorfas y cristalinas. Esta conformación hace que la temperatura de fusión del almidón sea mucho mayor que su temperatura de degradación, haciendo muy difícil el procesamiento por medios convencionales [8,12,17].

El almidón puede ser modificado para ser procesado como un material termoplástico tradicional. Esta modificación consiste en la desestructuración de los gránulos, en un proceso

conocido como gelatinización y su producto es el almidón termoplástico (TPS). Entre los procesos de gelatinización posibles, el más usado requiere de la presencia de un plastificante (como agua, glicerol o etilenglicol) a temperaturas entre 90 y 120°C y la ayuda de esfuerzos de corte durante el procesamiento [2].

El almidón es un material abundante y de muy bajo costo, lo cual lo hace atractivo para aplicaciones de corto tiempo de uso, como envases, films y bolsas. Pero tanto el almidón en su forma natural, como el TPS, tienen propiedades mecánicas muy pobres en general, y las mismas varían enormemente según la fuente. Además, es un material muy hidrofílico por su alto contenido de grupos hidroxilos. Para compensar estos defectos, suele mezclarse este material con otros polímeros, como PCL, PLA, o reforzarse con nanopartículas [2,18].

2.2.4 Mezclas Almidón Termoplástico/Policaprolactona

En muchos casos se ha sugerido la posibilidad de mezclar estos dos polímeros para salvar las limitaciones de uno y otro. La adición de PCL al TPS disminuiría la hidrofiliidad y mejoraría las propiedades mecánicas y procesabilidad del TPS puro. Por otro lado, también se obtendría un material de menor costo y mayor velocidad de degradación que la PCL pura [19]. Sin embargo, dado que la policaprolactona es altamente hidrofóbica y el almidón hidrofílico, ambos polímeros son altamente inmiscibles y no existe una gran mejora en las propiedades finales al mezclar estos materiales. El agregado de un compatibilizante podría mejorar la interfaz entre ambos materiales, produciendo las mejoras esperadas en las propiedades. Uno de los materiales más utilizados para este fin es la PCLgMA, que consiste en una cadena de policaprolactona con grupos anhídrido maleico injertados [20]. La introducción este grupo funcional en la PCL aumenta la polaridad de la molécula, mejorando la compatibilidad con el almidón.

3. Materiales y métodos

3.1 Materiales

Para la preparación del almidón termoplástico (TPS) se utilizó almidón de mandioca en forma de polvo. El etilenglicol (EG, J.T. Baker) se utilizó como plastificante en el proceso de gelatinización y el ácido esteárico (AE, Schuchardt Merck OHG) se empleó como lubricante.

Se utilizó una policaprolactona (PCL) de peso molecular 80,000 gr/mol (CAPA FB100, Perstorp) tanto para la preparación de las mezclas con almidón termoplástico como para la placa de PCL pura. El anhídrido maleico (AM) fue utilizado para la compatibilización de la PCL con el TPS y fue suministrado por Carlo Erba Reagents. Se utilizó Peróxido de Benzoílo (BZP), suministrado por Aldrich Chemistry, como iniciador para la modificación de la policaprolactona.

El ácido poliláctico (PLA) utilizado fue el 3051D de Nature Works y se utilizó como plastificante el GlyetherEJ-300 (poliglicidil éter de glicerol) de JSI Co., Ltd.

Además, se utilizaron polietileno (PE, Dow), polipropileno (PP, Braskem) y poliestireno (PS, HF 555, Resirene).

3.2 Preparación de las placas

En primer lugar, se obtuvo almidón termoplástico por mezclado en fundido en un mezclador tipo Brabender. Las condiciones de operación fueron de 100°C, 60rpm y 6 minutos. Se utilizó una relación de almidón/AE/EG de 74,5/0,5/25 en peso, seleccionándose esta composición a partir de los resultados obtenidos en trabajos anteriores [21].

Luego, se preparó el compatibilizante para las mezclas con almidón termoplástico. Se modificó químicamente a la PCL con anhídrido maleico iniciando la reacción con peróxido de benzoílo para formar el compatibilizante (PCL-gAM). La reacción se llevó a cabo en un mezclador tipo Brabender para proporciones en peso de PCL/AM/BZP de 95/4,5/0,5. Se utilizó durante la reacción un flujo constante de N₂ por encima de la cámara de mezclado para evitar efectos adversos del O₂ en la reacción. Las condiciones de reacción fueron 100°C, 60 rpm y 5,5

minutos, que fueron seleccionadas para alcanzar el mayor grado de modificación posible, según lo reportado por Jacob y col.[22].

Se prepararon mezclas PCL/TPS y PCLgMA/TPS, ambas con una relación de 50/50 en peso. Las mismas se obtuvieron por mezclado en fundido en un mezclador tipo Brabender a 100 rpm, 100°C durante 5 minutos.

Finalmente, todos los materiales (PLA, PLA plastificado (PLAej300), PCL, PE, PP y PS) fueron sometidos a similares condiciones de procesamiento: 100 rpm, 5 min, a temperatura aproximadamente 40°C mayor que la temperatura de fusión (para los semicristalinos) o que la Tg del material (para los amorfos). La Tabla 2 muestra las temperaturas de mezclado seleccionadas para procesar cada material.

Tabla 2. Temperaturas de mezclado

Material	Temperatura (°C)
PLA	185
PLAej300	190
PCL	100
PE	170
PP	205
PS	145

Se obtuvieron placas de cada mezcla mediante moldeo por compresión. Se utilizó una prensa hidráulica con enfriamiento mediante circulación de agua. Las mezclas se calentaron a la misma temperatura que la de mezclado y se las dejó durante 10 minutos sin aplicar presión hasta lograr la fusión. Luego, se aplicó una presión de 50 kg/cm² durante 10 minutos y, finalmente, se enfriaron los moldes hasta temperatura ambiente mediante un flujo de agua.

3.3 Caracterización

3.3.1 Análisis termogravimétrico

Con el fin de conocer la estabilidad térmica de las muestras, se realizaron ensayos de termogravimetría (TGA). El equipo utilizando fue el TA Instruments TGA Q500 y las muestras se

calentaron desde 25°C hasta 700°C a una velocidad de 10°C/min. Los ensayos se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno.

3.3.2 Análisis calorimétrico (DSC)

Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido TA Instrument Q2000 para la caracterización térmica de las muestras. Las mismas se ensayaron según las recomendaciones de las normas ASTM D 3417 y D 3418. Se sometió a las muestras a un ciclo térmico Calentamiento/Enfriamiento/Calentamiento, donde el primer calentamiento tuvo como objetivo borrar la historia térmica del material. Los calentamientos se realizaron a 10°C/min desde una temperatura 20°C menor que la esperada para la T_g (temperatura mínima) hasta unos 20°C menos que la temperatura de inicio de degradación de cada polímero, determinada previamente por TGA. Luego, se mantuvo la muestra durante 5 minutos a la temperatura alcanzada, y finalmente se enfriaron hasta la temperatura mínima a 10°C/min.

Se determinaron las temperaturas de fusión y transición vítrea (T_g), los calores de fusión, y el grado de cristalinidad con los datos obtenidos en el segundo calentamiento. Las temperaturas de fusión se calcularon como el punto máximo en el pico de fusión. La T_g, se estimó como el valor localizado a la mitad de la altura entre las temperaturas máxima y mínima de la transición vítrea (ver Figura 1).

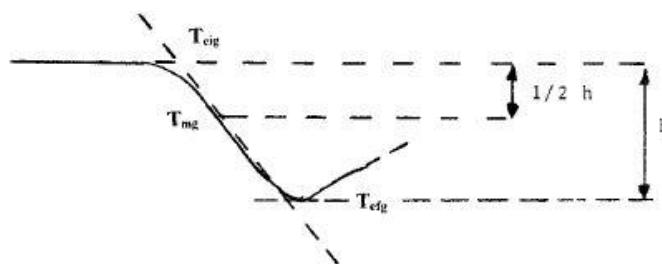


Figura 1. Determinación de la temperatura de transición vítrea mediante DSC. T_{eig} y T_{eig} son, respectivamente, las temperaturas máxima y mínima de transición. T_{mg} es la temperatura designada como T_g.

Los calores de fusión (ΔH_f) se determinaron integrando el área del pico de fusión. Con este valor se calculó el grado de cristalinidad según la ecuación 1.

$$\text{Grado de cristalinidad (\%)} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f,100\%}} 100\% \quad \text{Ecuación 1}$$

$\Delta H_{f,100}$ se refiere a la entalpía de una muestra 100% cristalina [23–25]. Los valores de entalpía de PCLTPS y PCLgMA/TPS se calcularon sólo para la fracción en masa que corresponde a PCL.

3.3.3 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los materiales se estudiaron mediante un ensayo de tracción en una máquina de ensayos universales Instron3369. Se utilizaron probetas de tipo *huesito*, de 63mm de longitud total, con una sección angosta de 12 mm de largo y 6 mm de ancho. Las probetas fueron acondicionadas previamente a 22°C y 60% de humedad relativa. La velocidad del ensayo se seleccionó de modo tal que el mismo durase entre 0,5 y 5 minutos según las recomendaciones de la norma ASTM D883. Las mismas se detallan en la Tabla 3. El ensayo se realizó a temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) y a una humedad relativa del 45%. En todos los casos los ensayos fueron realizados un mes después del proceso de mezclado.

Se utilizó una celda de carga de 50 kN para todas las muestras, excepto las de almidón termoplástico, que se ensayaron con una de 100 N.

Tabla 3. Velocidades de ensayo

Material	Velocidad de ensayo (mm/min)
TPS	10
PCL/TPS	100
PCLgMA/TPS	10
PCL	100
PCLgMA	1
PLA	1
PLAej300	10
PE	75
PP	1
PS	0,1

3.3.4 Absorción de humedad

Se realizó un ensayo de absorción de humedad a 90% de HR. Las muestras utilizadas fueron de 2 cm x 2 cm de área y se las secó durante 72 hs en una estufa de vacío a 40°C. Las mismas se ubicaron en un recipiente de 30 cm de diámetro conteniendo una solución de glicerina y agua (35% p/p de glicerina) en el fondo que origina una atmósfera con 90% HR en la parte superior del recipiente, según lo descrito por la norma ASTM D 5032. Las muestras se pesaron periódicamente a modo de obtener las curvas de absorción de agua. El ensayo se detuvo cuando las muestras alcanzaron un peso constante o bien, cuando comenzaron su proceso de degradación.

El cambio de peso debido a la absorción de agua (ΔW) se calculó según la ecuación 2.

$$\Delta W(\%) = \frac{M - M_0}{M_0} 100\% \quad \text{Ecuación 2}$$

Siendo M la masa de la muestra a un dado tiempo y M_0 su masa inicial.

3.3.5 Permeabilidad al vapor de agua

Se determinó la permeabilidad al vapor de agua de los distintos materiales según los lineamientos de la norma ASTM E96, utilizando el *método seco*. Se utilizaron recipientes cilíndricos de 39 mm de diámetro y 42 mm de altura que se llenaron de cloruro de potasio (previamente secado en estufa de vacío durante 12 hs) hasta 1/4 de la altura aproximadamente. Se colocó una muestra en forma de disco en el extremo libre del recipiente y se selló con silicona. Los recipientes se colocaron en un recipiente hermético mantenido a 90% de humedad relativa y aproximadamente 22°C. El peso de los recipientes fue registrado periódicamente.

Se calcularon la transmisión de vapor de agua (WVT), la permeabilidad y la permeabilidad promedio en el espesor según las ecuaciones 3, 4 y 5.

$$WVT \left(\frac{g}{sm^2} \right) = \frac{G}{tA} = \frac{\left(\frac{G}{t} \right)}{A} \quad \text{Ecuación 3}$$

$$P \left(\frac{g}{sm^2Pa} \right) = \frac{WVT}{\Delta P} = \frac{WVT}{S(R_1 - R_2)} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$\bar{P} \left(\frac{g}{sm^2Pa} \right) = P \cdot e \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde G es la variación de masa en un dado tiempo, t es el tiempo, A es el área de transmisión, e es el espesor, ΔP es la diferencia de presiones parciales del vapor de agua a cada lado de la película, S es la presión de saturación de agua pura, R_1 la humedad relativa de la fuente (ambiente) y R_2 la humedad relativa del sumidero (cloruro de calcio). La relación G/t se obtiene graficando la primera en función de la segunda y obteniendo la pendiente una vez que se llegue al régimen lineal.

3.3.6 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).

Se obtuvieron espectros infrarrojos en un espectrofotómetro Nicolet 6700 Thermo Scientific, en modo Reflectancia Total Atenuada (ATR). Se tomó un promedio de 32 barridos, entre 4000–600 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} .

3.3.7 Ensayo de biodegradabilidad

Se estudió la biodegradación de los diferentes materiales en un ambiente de tierra (resaca de pino) con un 50% en peso de agua. Se prepararon muestras de 1,5 cm x 1,5 cm que se pesaron inicialmente y se enterraron en macetas. Las muestras se extrajeron periódicamente y se midió su peso en húmedo, al abandonar la maceta, y en seco, luego de permanecer en una estufa de vacío a 40°C durante 3 días.

Se calculó el porcentaje de pérdida de peso (ΔW_b) como:

$$\Delta W_b(\%) = \frac{M_0 - M}{M_0} 100\% \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde M es la masa de la muestra a un dado tiempo y M_0 su masa inicial.

3.3.8 Reología

La reología en fundido de los sistemas se estudió por medio de reometría dinámica de platos paralelos. Se realizaron las mediciones en un intervalo de frecuencias de entre 0,63 y 630 s⁻¹, a un 2% de deformación. Las temperaturas de ensayo, mostradas en la Tabla 4 se seleccionaron teniendo en cuenta las temperaturas de procesamiento.

Tabla 4. Temperaturas de ensayo de reología

Material	Temperatura (°C)
PLA	190
PLAej300	190
PCL	100
PCLgMA	100
PCL/TPS	120
PCLgMA/TPS	120
TPS	120
PE	170
PP	200
PS	230

4. Resultados

4.1 Caracterización por FTIR

Se realizaron espectros de FTIR de la policaprolactona y la policaprolactona modificada con el fin de confirmar, y si fuera posible, cuantificar la reacción de maleinización. Los resultados se muestran en la Figura 2. Ambos espectros muestran la banda característica del grupo éster entre 1790 y 1560 cm^{-1} . No se encontraron diferencias relevantes entre los espectros de los dos materiales.

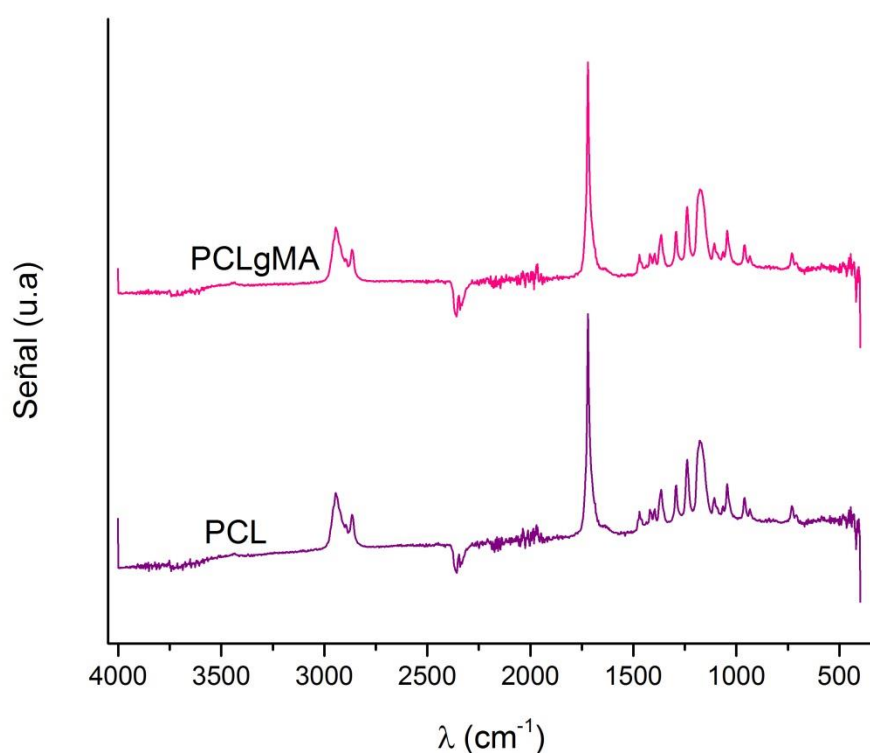


Figura 2. Espectros FTIR de la policaprolactona y la policaprolactona modificada químicamente.

Algunos autores utilizaron esta técnica y encontraron bandas a longitudes de onda de 1786 y 1860 cm^{-1} que atribuyeron a los estiramientos simétrico y asimétrico del grupo C=O del anhídrido cíclico, los grupos funcionales que presentaría el anhídrido maleico injertado según el camino de reacción propuesto en este trabajo [20,22]. Dichas señales no se encontraron en las muestras analizadas. Esto indicaría que la reacción de injerto no fue completada, aunque también existe la posibilidad de que esta técnica no permita detectar estas bandas por la alta intensidad relativa de la banda éster.

Aunque la metodología experimental fue la misma que la reportada por otros autores, no se obtuvieron los resultados esperados. Posibles fuentes de error podrían darse en las condiciones de almacenamiento. El anhídrido maleico hidroliza formando ácido maleico en presencia de humedad ambiente relativamente alta [26]. El ácido maleico tiene una reactividad mucho más baja, y por lo tanto, no produciría la reacción de grafting esperada. Si este fuese el caso, los cambios sufridos por el material podrían ser producto del corte de cadenas producido por acción del peróxido y, probablemente por alguna reacción secundaria.

Para discernir si la reacción no ocurrió en lo absoluto, no pudo ser detectada, o si otro camino de reacción fue el preferencial se planea en trabajos a futuro incorporar a la investigación otras técnicas de caracterización, como espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR).

4.2 Estabilidad térmica

La Tabla 5 resume los resultados más relevantes del análisis termogravimétrico. Se indican T_o , la temperatura de inicio del proceso de degradación y T_d , la temperatura de máxima velocidad de degradación (Figura 3). Las curvas restantes pueden consultarse en el anexo (sección 10.2.1).

Tabla 5. Temperaturas de inicio y de máxima velocidad de degradación, temperatura de fusión.
En los casos de PCL/TPS y PCLgMA/TPS se consideró el menor valor de T_o .

Muestra	T_o (°C)	T_d (°C)
PE	456	483
PP	430	460
PS	390	417
PLA	333	366
PLAej300	233	286
PCL	382	411
PCL/TPS	295, 388	318, 406
TPS	102, 233, 294	158, 247, 318
PCLgMA/TPS	297, 374	316, 393
PCLgMA	373	409

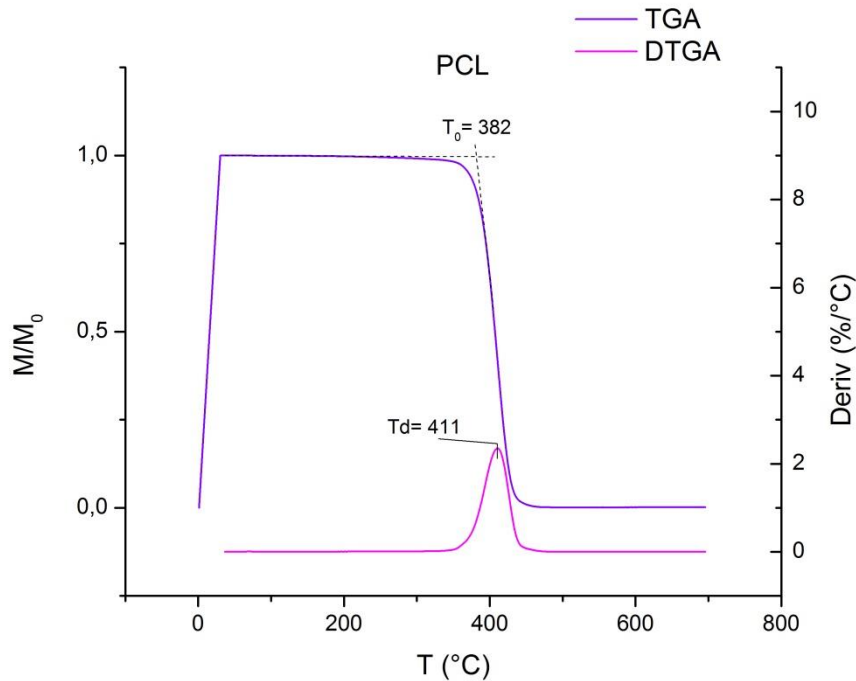


Figura 3. Termograma de la policaprolactona. M/M_0 es la relación de masa respecto de la inicial (masa residual). Se indican las temperaturas de inicio (T_0) y máxima velocidad de degradación (T_d).

La descomposición térmica del PE, PP, PS, PLA, PCL y PCLgMA ocurrió en una única etapa, con temperaturas de degradación entre los 330 y 460°C. La policaprolactona y su modificación mostraron la mayor diferencia de temperaturas entre la degradación y la fusión. La ventana se hizo más pequeña hacia el polietileno y polipropileno y finalmente, el PLA mostró el menor rango de temperaturas de procesamiento.

El ácido poliláctico plastificado, también se descompuso térmicamente en una única etapa, pero mostró una severa reducción de la temperatura de inicio de la degradación respecto del material sin plastificar. Este efecto de la interacción entre un material base y un plastificante ha sido reportado anteriormente. El plastificante puede aumentar o disminuir la temperatura de inicio de degradación. Además, en muchos casos no ocurre la pérdida del plastificante previo al inicio de la degradación [27]. Este es el caso que muestra la menor amplitud térmica entre los eventos de fusión y degradación y, por lo tanto, las menores posibilidades de variar la temperatura durante el procesamiento.

El almidón termoplástico siguió una descomposición térmica en tres pasos. La primera etapa corresponde a la pérdida de agua, la segunda a la descomposición parcial del almidón y del glicerol, y la última a la oxidación del almidón parcialmente descompuesto [28].

En el caso de las mezclas PCL/TPS y PCLgMA/TPS, la descomposición ocurrió en dos pasos. El primero, de menor temperatura, se correspondería con la descomposición térmica del almidón termoplástico, y el segundo con la de PCL. En este sentido, si bien se redujo la estabilidad térmica de las muestras por la adición del TPS, siguen presentando un amplio rango de temperatura de procesamiento.

4.3 Análisis calorimétrico

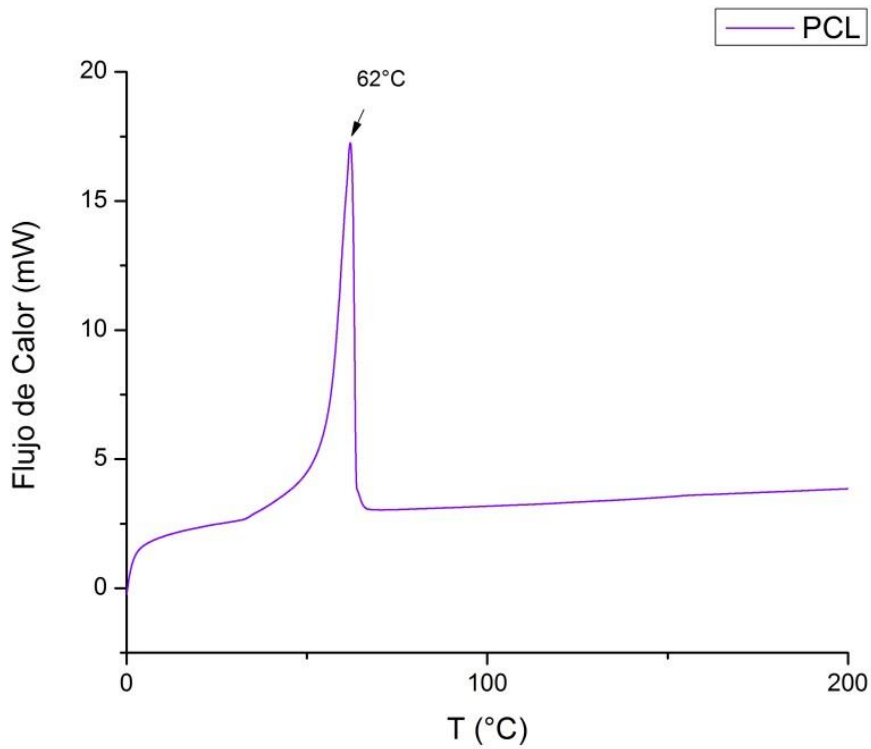
Los eventos térmicos de cada material fueron también estudiados mediante DSC. Se registraron las temperaturas de fusión (T_f) y de transición vítrea (T_g), así como el calor de fusión (ΔH_f). Los resultados se muestran en la Tabla 6 y en la sección 10.2.2. Además, se incluyeron las temperaturas de inicio de la degradación (obtenidas de las curvas de TGA, en la sección anterior) y la relación entre la fusión y el inicio de la degradación (en temperatura absoluta), que da una idea de la amplitud térmica para el procesamiento.

Tabla 6. Características térmicas de los materiales estudiados. *El grado de cristalinidad se calculó para la fase PCL en función de la composición [23,29].

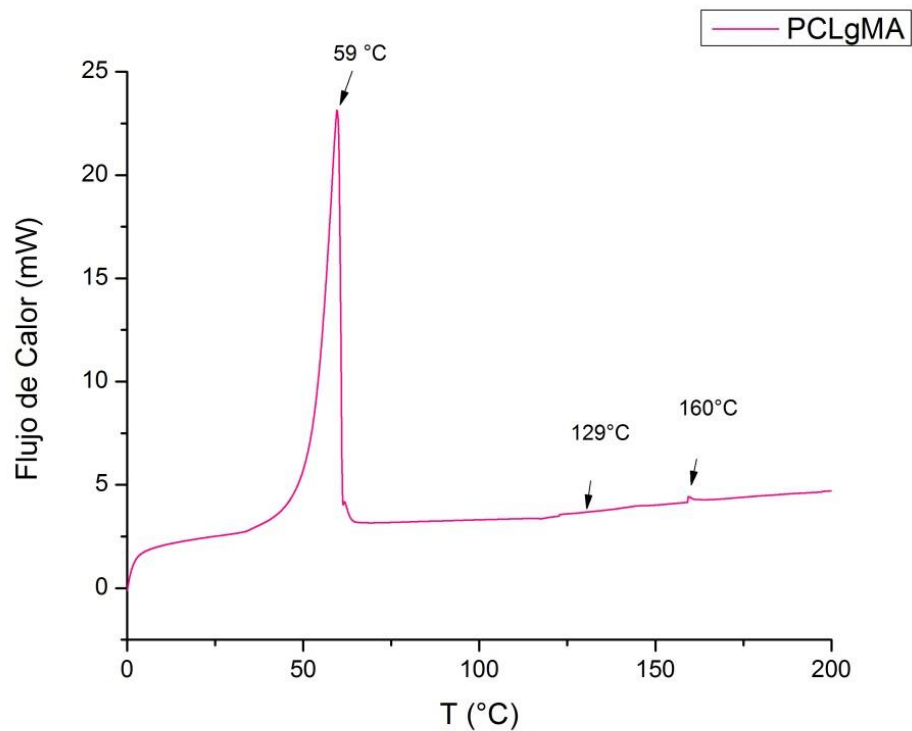
Muestra	$\Delta H_{f,100\%}$ (J/g)	T_f (°C)	T_g (°C)	ΔH_f (J/g)	Grado de cristalinidad (%)	T_o (°C)	T_o/T_f
PE	293,00	135	-	176,41	60	456	1,8
PP	207,00	163	-10	78,47	38	430	1,6
PS	-	-	96	-	-	390	-
PLA	93,10	150	54	26,62	29	333	1,4
PLAej300	93,10	149	48	29,73	32	233	1,2
PCL	136,00	62	-59	65,29	48	382	2,0
PCL/TPS*	136,00	59	-60	65,52	48	295	1,7
TPS	-	-	-	-	-	233	-
PCLgMA/TPS	-	59	-58	71,61	-	297	1,7
PCLgMA	-	60	-57	77,05	-	373	1,9

Los resultados para el polietileno, polipropileno y poliestireno son consistentes con los reportados en bibliografía [2,23]. La PCLgMA presentó un punto de fusión ligeramente menor que el material original. Esto podría deberse a un cambio en la morfología de los cristales debido a una posible reducción del peso molecular de la PCL durante la reacción química [30].

El DSC de la PCLgMA presentó dos eventos exotérmicos adicionales que no se encontraron en el de la PCL (Figura 4). Uno ocurrió a los 129°C y el otro a los 160°C. Estas temperaturas coinciden con los puntos de fusión y ebullición del ácido maleico, 130 – 140°C y 160°C respectivamente [31]. Dichos eventos sólo aparecieron en el primer calentamiento, lo cual podría significar que efectivamente existía ácido maleico libre en la muestra y se evaporó durante el primer calentamiento. Por otro lado, la adición de almidón tanto a la PCL pura como al PCLgMA produjo una ligera disminución de la temperatura de fusión. Este resultado ya había sido reportado en bibliografía anteriormente, y se atribuye a la formación de interacciones tipo puente de hidrógeno entre los grupos hidroxilo del almidón y los carbonilos de la policaprolactona [16].



a.



b.

Figura 4. DSC de la policaprolactona (a) y de la policaprolactona modificada (b).

La T_g del PLA disminuyó ligeramente con el agregado del plastificante, pero la variación no es demasiado significativa. Por otro lado, este es el caso que muestra la menor amplitud térmica entre los eventos de fusión y degradación, dando las menores posibilidades de variar la temperatura durante el procesamiento. Desde este punto de vista, la plastificación tampoco fue efectiva.

4.4 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas en tracción se resumen en la Tabla 7. El módulo se calculó como la pendiente en el inicio de la curva para una correlación R^2 de al menos 0,997. La tensión máxima fue tomada como el máximo valor registrado de tensión. La tensión de fluencia, así como la deformación en fluencia, se calcularon como las máximas tensión y deformación previas a la etapa de estiramiento en frío. La deformación a la rotura se tomó como el valor de deformación en el punto de rotura (pérdida de carga).

Tabla 7. Propiedades mecánicas medidas en tracción de los materiales estudiados.

Material	Tensión de fluencia (MPa)	Tensión Máxima (MPa)	Deformación en fluencia (%)	Deformación a la rotura (%)	Módulo (MPa)
PCL	17,0 ± 1,4	30 ± 12	8 ± 2	480 ± 60	415 ± 10
PCL/TPS	6,7 ± 0,8	7,5 ± 1,4	15 ± 6	190 ± 80	132 ± 22
TPS	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	40 ± 10	50 ± 10	22 ± 8
PCLgMA/TPS	6,5 ± 0,4	6,5 ± 0,4	17 ± 2	26 ± 4	165 ± 5
PCLgMA	3,5 ± 0,8	3,5 ± 0,8	4 ± 1	4 ± 10	560 ± 44
PLA	56,0 ± 5,0	56,0 ± 5,0	1,6 ± 0,2	2,7 ± 2	4300 ± 190
PLA ej300	10,0 ± 4,0	9,0 ± 12,0	80,0 ± 40,0	300 ± 110	906 ± 430
PE	33,0 ± 6,0	33,0 ± 6,0	5,5 ± 0,8	600 ± 500	1500 ± 500
PP	13,0 ± 1,0	13,0 ± 1,0	2,7 ± 0,6	3 ± 2	1200 ± 100
PS	28,0 ± 6,0	28,0 ± 6,0	0,78 ± 0,03	0,78 ± 0,03	4400 ± 130

La Figura 5 muestra las diferentes curvas tensión-deformación para las muestras con policaprolactona y el TPS. La totalidad de las curvas se muestra en la sección 10.2.3.

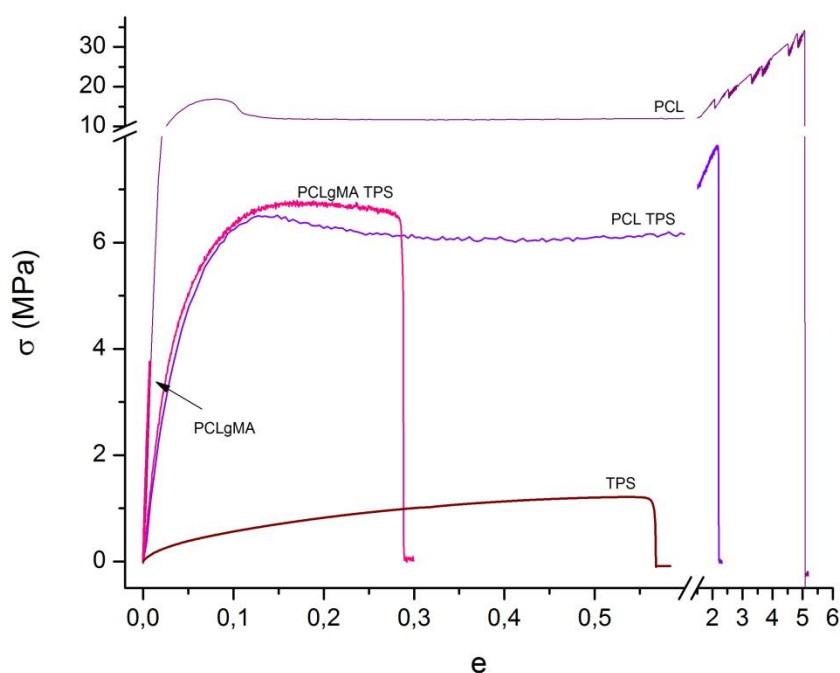


Figura 5. Curvas tensión – deformación de PCL, PCLgMA, PCL/TPS, PCLgMA/TPS y TPS.

En primer lugar, se pueden observar algunas diferencias en las muestras de PCLgMA respecto de la PCL pura. Se aprecia un aumento de un 25% en el módulo y una severa caída de las

tensiones de fluencia y máxima. Cabe destacar que la PCLgMA recién procesada mostraba propiedades mecánicas similares a las de la PCL pura. Al pasar el tiempo el material se fragilizó hasta alcanzar las propiedades mostradas en la Tabla 7. Es posible que la generación de radicales libres se prolongara durante cierto tiempo después de la preparación de las placas, debido a la presencia de peróxido de benzoilo residual. Cabe destacar que todas las muestras fueron ensayadas luego de un mes del proceso de mezclado. Finalmente, el cambio en las propiedades mecánicas podría deberse distintas reacciones secundarias provocadas por el peróxido de benzoilo, una que daría lugar al corte de algunas cadenas, fenómeno que también fue reportado en trabajos anteriores [22,32], y al menos otra que induciría el entrecruzamiento de otras.

La Tabla 7 muestra que habría una mejora de las propiedades mecánicas de las mezclas respecto de las propiedades del almidón termoplástico puro, aunque las mezclas muestran propiedades muy por debajo de las de la PCL pura, tanto en la mezcla compatibilizada como en la no compatibilizada.

El módulo en tracción de la mezcla PCLgMA/TPS muestra un incremento del 25% respecto del de la mezcla PCL/TPS. Sin embargo, no puede asegurarse que esto se deba al efecto de la compatibilización, ya que la PCLgMA posee mayor módulo que la PCL pura.

El módulo en tracción de las mezclas, tiene una magnitud comprendida entre las predichas por los modelos de la regla de las mezclas en forma directa e inversa. El modelo de Hirsch propone obtener el módulo en tracción de una mezcla a partir de la suma ponderada de los modelos en serie y paralelo [33]. Su ecuación es:

$$E_m = x(E_1V_1 + E_2V_2) + (1 - x) \frac{E_1E_2}{E_1V_2 + E_2V_1} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde E_m es el módulo en tracción de la mezcla, E_1 y E_2 son los módulos de los componentes, V_1 y V_2 son las fracciones en volumen de cada componente y x es un parámetro ajustable que resulta en la regla de las mezclas cuando vale 1, y en el modelo de la suma de las inversas cuando vale 0.

El parámetro se calculó para que la ecuación ajuste a los módulos obtenidos experimentalmente para las mezclas PCL/TPS y PCLgMA/TPS. Sus valores fueron de 0,45 y 0,46

respectivamente. Esto indicaría que no parece haber un cambio en el comportamiento de las mezclas, y por lo tanto, el cambio en el módulo de las mezclas se debería al mayor módulo de la PCLgMA respecto de la PCL más que a la compatibilización de los componentes.

Al analizar el comportamiento de la resistencia mecánica de las mezclas, se encontró que en la mezcla sin compatibilizar las propiedades disminuyen con la incorporación del TPS. Esto sería consistente con el análisis inmediatamente anterior. Sin embargo, el efecto es inverso en la muestra compatibilizada, la tensión máxima de la mezcla es mayor que la tensión de cada uno de sus componentes por separado. Este efecto no es esperado de un compatibilizante, ya que no se supone un comportamiento sinérgico en las propiedades mecánicas, sino que se mejore la interfaz entre las dos fases para reducir las fallas en este lugar [34]. Por otro lado, la PCLgMA presenta propiedades completamente diferentes a las de PCL pura, y por este motivo es difícil separar el efecto de la compatibilización de otros posibles efectos. La mejora de la tensión de rotura de la mezcla PCLgMA/TPS respecto de la muestra PCLgMA podría estar relacionada con que el proceso de fragilización que sufre la PCLgMA ocurre a diferente velocidad en la mezcla con TPS.

Sin embargo, el efecto que se espera obtener es una mejora en las propiedades respecto de las de la policaprolactona pura, y esto no se observa en ninguna de las mezclas. La PCLgMA, aunque funcionaría como compatibilizante, tiene propiedades muy reducidas respecto del material original. Esto se nota principalmente en el cambio en el mecanismo de rotura, pasando de un material muy dúctil a uno extremadamente frágil (Figura 5). Por este motivo, no puede concluirse que se alcance una mejora efectiva en las propiedades finales.

Respecto del PLA, la incorporación del Glyether[®] EJ300 como plastificante es efectiva desde el punto de vista de las propiedades mecánicas. Se reducen el módulo, la tensión de fluencia y de rotura y se incrementa la elongación en fluencia y a la rotura. Sin embargo, los márgenes de error observados elevados y se deben principalmente a inhomogeneidades en la placa de PLAej300. Esto podría deberse a una distribución poco homogénea del plastificante.

Por último, encontramos que algunos de los materiales biodegradables ensayados tienen propiedades similares a las de los polímeros convencionales. El PLA tiene un módulo similar al del poliestireno y la resistencia a la tracción es considerablemente superior. Además, la capacidad de deformación es casi 3 veces y media mayor que la del PS.

La muestra plastificada del PLA se comporta de forma similar al PE y PP, desde el punto de vista mecánico. El módulo en tracción y la tensión máxima son similares a los de estos materiales.

Respecto de las mezclas con policaprolactona, las propiedades más altas son las de la placa pura. Las mezclas con almidón no alcanzan valores suficientemente altos en ninguna de las propiedades como para ser comparables con las propiedades de los polímeros tradicionales.

Sin embargo, el análisis de las propiedades mecánicas sin priorizar una aplicación en particular puede llevar a conclusiones erróneas. Es posible que las propiedades mecánicas de un material estén sobredimensionadas para determinada aplicación. En las próximas secciones se discutirán algunas aplicaciones en particular donde podría resultar factible la aplicación de algunos de los materiales que se ven desfavorecidos en cuanto a propiedades mecánicas.

4.5 Reología

La Figura 6 muestra el comportamiento reológico de los materiales ensayados.

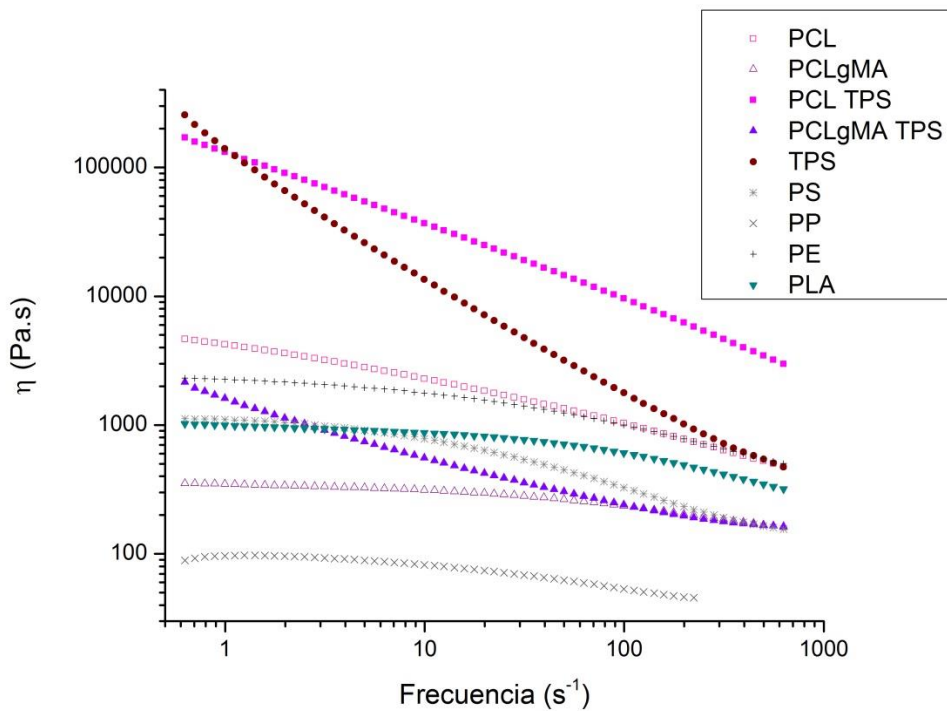


Figura 6. Curvas de viscosidad en función de la frecuencia.

La curva del PLAej300 no se muestra debido a que el material sufrió degradación a frecuencias más allá de 60 s^{-1} . Esto es esperable y consistente con los resultados de termogravimetría discutidos previamente.

La PCL modificada químicamente presentó una disminución de la viscosidad en todo el rango de frecuencia. Esto probablemente se deba a un efecto de pérdida de peso molecular durante la reacción de maleinización [22,32]. En cuanto a la PCLgMA/TPS, se observa que posee una viscosidad bastante superior que la PCLgMA a bajas frecuencias, pero las dos curvas prácticamente se superponen a frecuencias superiores.

La Figura 7 muestra el intervalo de velocidades de corte y viscosidad es que comúnmente están presentes en distintos métodos de procesamiento.

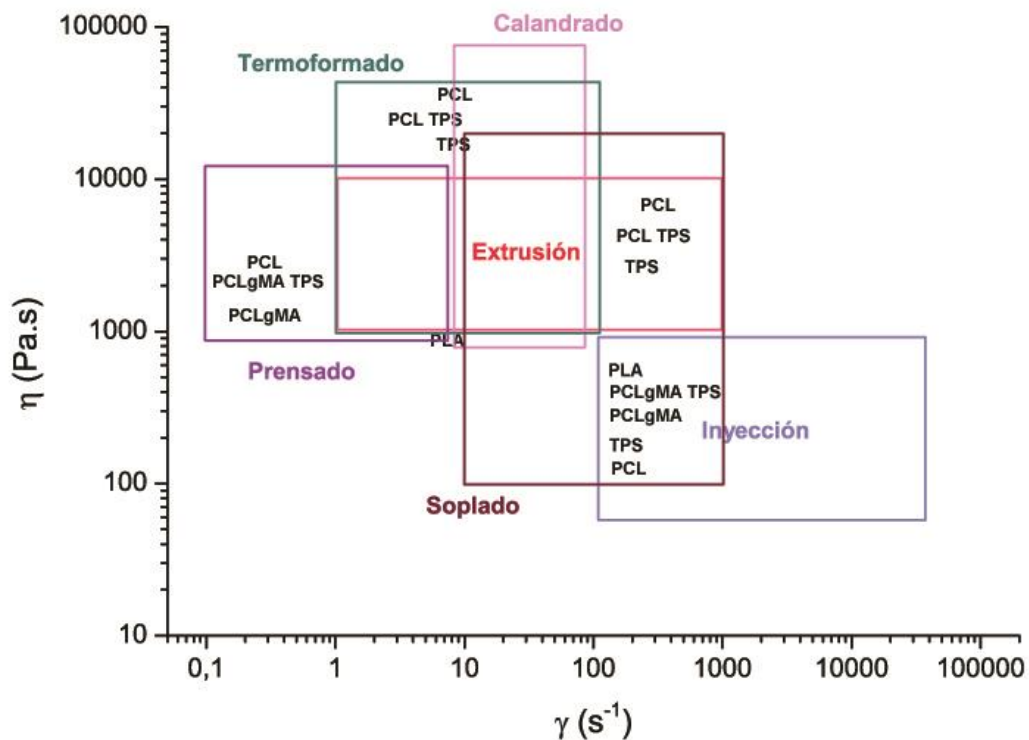


Figura 7. Intervalos de velocidades de corte alcanzados usualmente por diferentes técnicas de procesamiento [35–40].

Desafortunadamente, esta técnica de reometría no permite obtener valores de viscosidad en fundido en el rango de velocidades de cortes presentes en los métodos de procesamiento de polímeros por extrusión, soplado, calandrado e inyección, que está comprendido entre los 10 y

100.000 s⁻¹ aproximadamente. Sin embargo, permite hacer algunas comparaciones acerca de los métodos de procesamiento a velocidades de corte bajas. Se puede observar que la mayoría de los polímeros biodegradables ensayados se ubican en el gráfico (Figura 6) entre los polímeros convencionales, especialmente entre las curvas de PP y PE. Las excepciones son tanto el TPS como la mezcla PCL/TPS, que muestran una viscosidad considerablemente mayor.

El termoformado consiste en aplicar una diferencia de presión determinada a una placa de polímero termoplástico de modo tal que tome la forma de un molde. Este proceso requiere una viscosidad de trabajo suficientemente baja para permitir copiar correctamente la forma del molde a la menor presión posible. Sin embargo, la viscosidad debe ser suficientemente alta como para que permita un espesor razonablemente parejo y el fluido no se acumule en el fondo del molde [41]. En la Figura 7 se observa que la PCL, el almidón termoplástico y su mezcla se encuentran en el intervalo de viscosidades indicado para este tipo de procesamiento. Sin embargo, aunque las mezclas restantes no aparezcan en esa área del gráfico, podrían ser procesadas por este método disminuyendo la temperatura de procesamiento, inclusive por debajo de las temperaturas de fusión en algunos casos (procesamiento "en sólido", SPPF) [41]. Para el PLA, el intervalo de temperaturas para este tipo de procesamiento ronda entre los 80 y los 110°C [25].

La extrusión de polímeros como forma de procesamiento implica colocar un cabezal con la geometría deseada a la salida de una extrusora. En este caso, los mismos materiales que eran aptos para el procesamiento por termoformado también resultan serlo para el conformado por extrusión. Este proceso, normalmente requiere que el polímero se encuentre fundido, y por lo tanto existen limitaciones más estrictas en las temperaturas de trabajo [42]. En ese sentido, las mezclas con PCLgMA no serían aptas para conformado por extrusión. El PLA ensayado tampoco sería apto, pero al ser un producto comercial, es posible que puedan adquirirse otros grados de mayor peso molecular, y por ende, mayor viscosidad, que sean procesables por esta técnica.

El calandrado es un método de procesamiento utilizado para producir láminas o films de polímeros termoplásticos. Es particularmente adecuado para materiales de altas viscosidades, difíciles de moldear por otros métodos [23] y por lo tanto, el TPS y su mezcla con PCL podrían ser procesados por este método.

El soplado de films de materiales poliméricos requiere mucha más información para el diseño del proceso que la provista las curvas reológicas observadas en Figura 6 y por lo tanto no será tratado. Otra serie de alternativas para el conformado de piezas poliméricas, son las que comúnmente se denominan moldeo por soplado, e involucran el conformado de una preforma dentro de un molde por la aplicación de un gas a presión. Se usan en la producción de envases debido a su bajo costo y buenos resultados. Si bien existen variaciones de este proceso, en términos generales puede decirse que requiere una viscosidad relativamente alta a las velocidades de corte de procesamiento para que la forma pueda mantener la estabilidad dimensional hasta el enfriamiento [23,38]. Aparentemente todos los materiales ensayados se encuentran en el intervalo de procesamiento por este método, aunque, es posible que se requiera una caracterización más profunda que incluya otros factores de gran importancia como la resistencia en fundido (*melt strength*) y las propiedades que caracterizan la cinética de enfriamiento. El uso de este método para envases de PLA ha sido estudiado, aunque no se tiene conocimiento del uso de esta técnica con PCL [2,25].

El procesamiento por inyección consiste en el llenado a altas presiones de un molde con polímero fundido. La viscosidad del fundido es una propiedad clave en este caso porque tiene un gran efecto en la presión de inyección, la fuerza de cierre del molde y la capacidad de "copiado" de la forma del molde que tendrá el polímero. Las mayores velocidades de corte, así como también menores viscosidades, se dan en las zonas más angostas del molde y en los canales de inyección. Pueden inyectarse resinas de viscosidades moderadamente altas, siempre y cuando el molde sea poco intrincado, con pocas esquinas y canales de inyección amplios [23]. Según la Figura 7 todos los materiales biodegradables ensayados podrían ser inyectables. Sin embargo, el esquema no contempla con precisión su evolución reológica, y por lo tanto es imposible aseverar esto con total seguridad. De hecho, tanto el almidón termoplástico como la mezcla PCL/TPS podrían presentar problemas al copiar con precisión la forma del molde, y deberían ser reservados para formas poco complejas. En este caso, los más indicados para inyección parecen ser las mezclas de PCLgMA, que, probablemente por efecto de corte de cadenas, presentan las viscosidades más bajas. Sin embargo, es importante tener en cuenta que el comportamiento reológico de la Figura 6 no cubre todo el intervalo de procesamiento por inyección, y por lo tanto, se requeriría conocer la evolución de cada material en el intervalo indicado para este método.

4.6 Absorción de humedad

La Tabla 8 resume los valores máximos de contenido de humedad, y la Figura 8 muestra las curvas completas de absorción de humedad para las muestras ensayadas.

Tabla 8. Máxima absorción de agua de las muestras (ΔW_{max} (%)) y tiempo al que esto ocurre (t_{Wmax}).

Muestra	ΔW_{max} (%)	t_{Wmax} (h)
PCL	$0,30 \pm 0,20$	2,75
TPS/PCL	$12,00 \pm 1,00$	24,25
TPS	$42,00 \pm 3,00$	48,25
PCLgMA/TPS	$16,80 \pm 0,10$	24,25
PCLgMA	1,83	72
PLA	$0,50 \pm 0,80$	24,25
PLAej300	$1,90 \pm 0,50$	72
PE	$0,40 \pm 0,30$	2,75
PP	$0,30 \pm 0,30$	48,25
PS	$0,09 \pm 0,02$	168

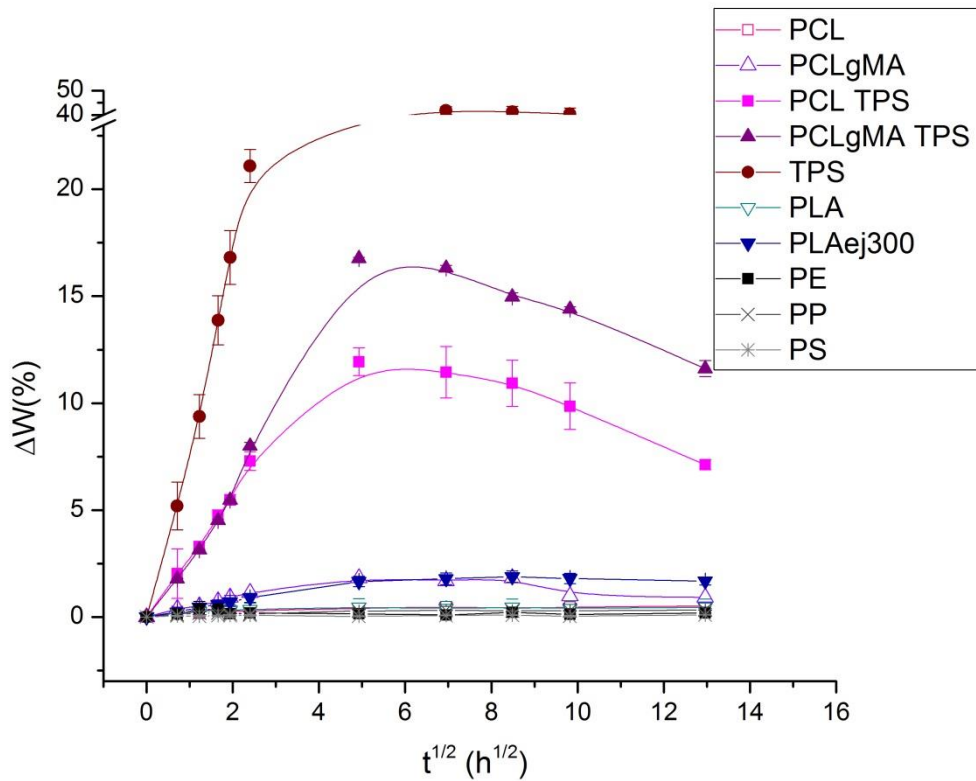


Figura 8. Curvas de absorción de humedad de las muestras ensayadas. Se grafica el cambio de peso medida en función de la raíz del tiempo.

Los polímeros no biodegradables, así como el PLA y la PCL, mostraron cambios de peso muy pequeños. La baja absorción de humedad de estos polímeros está relacionada con que son altamente hidrofóbicos [43].

Las muestras con contenido de almidón mostraron una evolución de tipo Ley de Fick a tiempos pequeños. Luego se observa una disminución en el peso que ocurre antes de alcanzar el equilibrio. Este efecto fue reportado con anterioridad y se debe a un cambio en la microestructura del almidón, responsable de una disminución de las propiedades mecánicas [17,44]. La alta absorción de humedad de estas muestras se debe al gran número de grupos hidroxilo presentes en las cadenas de almidón termoplástico, las cuales le confieren un carácter altamente hidrofílico.

El incremento de la absorción de humedad de la policaprolactona modificada respecto del material original se debería a la existencia de grupos anhídridos maleico injertados o al ácido maleico sin reaccionar. En el primer caso el comportamiento fue reportado por Bikaris y col [45] y fue asociado a la producción de grupos carboxílicos (hidrofílicos por naturaleza).

Al agregar almidón, tanto a la PCL como a la PCLgMA, se incrementa la absorción de humedad, sin embargo, la tendencia se aleja de la predicha por la regla de las mezclas para valores de tiempo de aproximadamente 24hs, obteniendo una menor absorción que la teórica (Figura 9).

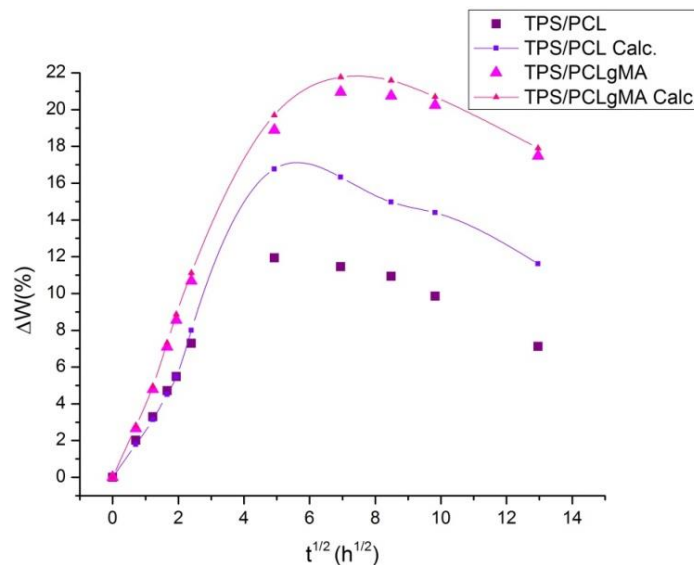


Figura 9. Absorción de humedad experimental y calculada según la regla de las mezclas para PCL/TPS y PCLgMA/TPS.

La absorción de humedad del almidón se reduce más allá de lo previsto al combinarlo con la PCL o la PCLgMA. Esto podría deberse a que en las mezclas el área de almidón expuesta al ambiente húmedo es menor.

Por último, la adición del plastificante al PLA también incrementó la absorción de humedad. Esto se debe a que el plastificante utilizado es una resina de origen natural que presenta una alta afinidad con el agua [46].

4.7 Biodegradabilidad

Los resultados del ensayo de biodegradabilidad se muestran en la Figura 10 y en la Tabla 9.

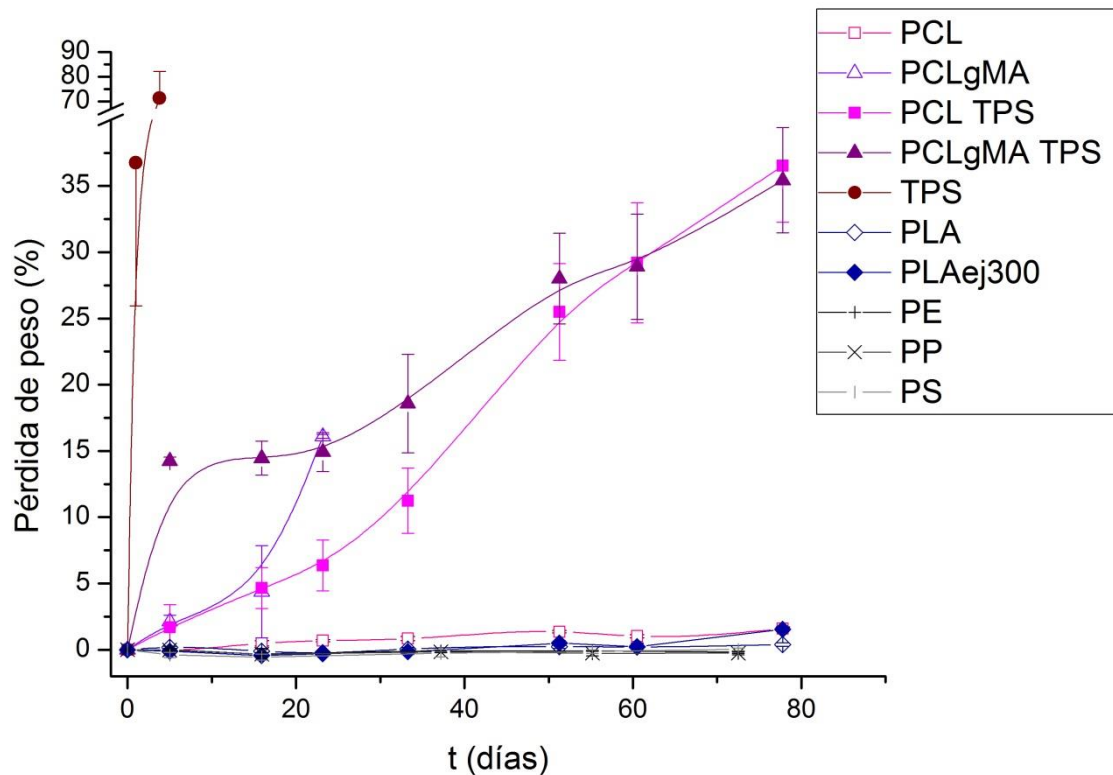


Figura 10. Pérdida de peso en función del tiempo para todos los materiales ensayados.

Tabla 9. Pérdida de peso al de cabo de 78 días de biodegradación en suelo.

Muestra	$\Delta W_{b,78 \text{ días}}(\%)$
PCL	1,6 ± 0,2
PCL/TPS	37,0 ± 8,0
TPS*	70,0 ± 10,0
PCLgMA/TPS	35,0 ± 8,0
PCLgMA*	16,1 ± 0,3
PLA	0,4 ± 0,2
PLAej300	1,5 ± 0,3
PE	-0,2 ± 0,2
PP	-0,3 ± 0,2
PS	0,03 ± 0,2

*El valor para el almidón corresponde a los 4 días, y el de la PCLgMA, a los 23 días.

En el caso del almidón termoplástico la degradación ocurrió muy rápidamente, y la muestra perdió integridad física al punto que al cabo de unos 20 días no pudo ser manipulada. En el caso de la policaprolactona modificada el material se volvió muy frágil con el tiempo. Por lo tanto, no debe considerarse este resultado concluyente, ya que la mayor parte de la pérdida de peso se dio por la ruptura de la muestra al enterrarla y al extraerla. Es posible que la PCLgMA se degrade con mayor rapidez que el material original debido a la pérdida de peso molecular durante la reacción [9] y también por la mayor absorción de agua. Sin embargo no pueden sacarse conclusiones sobre este punto, ya que los resultados quedaron enmascarados por la pérdida de integridad de las muestras.

Las mezclas con almidón presentaron una velocidad de degradación muy alta comparado con la PCL y el PLA. En este tipo de mezclas, el componente que se degrada preferencialmente es el almidón. Se espera que a partir de las 12 semanas, todo el almidón presente en las mezclas se haya degradado y la curva muestre una disminución en la velocidad de degradación [21].

La mayor pérdida de peso de la mezcla PCLgMA/TPS respecto de PCL/TPS podría deberse a la mayor tendencia a la absorción de agua, ya que la degradación ocurre en primer lugar se de la hidrolítica [2], o a una menor masa molecular relativa de la PCLgMA respecto de la PCL que puede facilitar su degradación [9]. Sin embargo, hacia los 60 días, y en adelante, la pérdida de peso se vuelve similar para las dos mezclas. Esto podría deberse a que en primer lugar se de la biodegradación de las cadenas más cortas de PCLgMA, mientras que las restantes serían de

una longitud más comparable con las de la PCL sin modificar, por lo que se degradarían a la misma velocidad.

En el caso del PLA, la adición del plastificante acelera ligeramente la velocidad de degradación. Esto también podría deberse a la mayor absorción de humedad de la muestra plastificada, ya que la degradación del PLA requiere la hidrólisis de la molécula previa a la degradación por la acción de microorganismos [2].

4.8 Permeabilidad al vapor de agua

La Tabla 10 muestra los resultados del ensayo de permeabilidad. Se calcularon los valores de WVT , Permeabilidad y permeabilidad promedio en el espesor. Si bien la norma recomienda no calcular \bar{P} para espesores pequeños, el espesor es un factor de corrección importante en la comparación de permeabilidades de materiales con diferente espesor.

Tabla 10. WVT (transferencia de vapor de agua), P (permeabilidad al vapor de agua) y \bar{P} (permeabilidad promedio al vapor de agua).

Material	WVT $10^5 \cdot \frac{g}{sm^2}$	P $10^8 \frac{g}{sm^2Pa}$	\bar{P} $10^{11} \cdot \frac{g}{smPa}$
PE	5,5	2,3	1,5
PP	5,0	2,1	1,5
PS	5,0	2,1	1,8
PLA	30,3	12,6	6,6
PLAej300	13,5	5,6	4,8
PCL	11,8	4,9	3,6
PCL/TPS	50,9	21,2	16,0
TPS	401,0	167,0	140,0
PCLgMA/TPS	117,0	48,4	34,4
PCLgMA	36,1	15,0	15,0

Los polímeros biodegradables puros presentaron una permeabilidad promedio de entre dos y tres veces mayor que los materiales no biodegradables. Los valores medidos experimentales fueron consistentes con los encontrados en bibliografía [25]. La adición de plastificante al PLA disminuyó su permeabilidad, aunque cabe destacar que la muestra presentaba una gran cantidad de burbujas lo cual puede llevar a una interpretación errónea de los resultados.

En el caso de la policaprolactona, la modificación química incrementó la permeabilidad al vapor de agua. Una posible explicación es que al absorber más humedad que la PCL, la PCLgMA se encuentre más plastificada, facilitando la movilidad y el paso del agua a través del material.

El almidón termoplástico presentó una altísima permeabilidad al vapor de agua, comparado con polímeros no biodegradables (alrededor de tres órdenes de magnitud superior). Sin embargo, los valores de permeabilidad de las mezclas PCL/TPS y PCLgMA/TPS se encuentran más cerca de los de la PCL y la PCLgMA que del almidón termoplástico, lo que representaría una mejora importante respecto de las propiedades originales del almidón termoplástico.

4.9 Conclusiones parciales

En esta sección se estudiaron las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y de barrera de diferentes materiales biodegradables y no biodegradables.

Los resultados de FTIR no mostraron evidencias de que la reacción de maleinización de la PCL para la compatibilización en mezclas con TPS haya ocurrido. Se encontraron indicios en los DSC de que este resultado podría deberse a la formación de ácido maleico por hidrólisis del anhídrido maleico. La muestra reaccionada mostró un comportamiento muy frágil en comparación con la PCL pura, así como una disminución su la viscosidad. Esto podría deberse a reacciones simultáneas que llevan al entrecruzamiento de ciertas cadenas mientras que inducen el corte de otras, que parecen prolongarse durante un tiempo luego del procesamiento debido a la presencia del peróxido de benzoílo residual. Además, presentó un incremento de la absorción de humedad, así como en la velocidad de biodegradación, respecto de la PCL pura. Estos cambios se asociaron a la presencia de ácido maleico que es más afín con el agua e incrementaría la absorción de H₂O total, mejorando la degradación por vía hidrolítica.

El almidón termoplástico presentó menores propiedades mecánicas y mayores permeabilidades al vapor de agua, absorción de humedad, velocidad de degradación y viscosidad que los polímeros no biodegradables.

Las mezclas PCL/TPS y PCLgMA/TPS mostraron importantes mejoras desde el punto de las propiedades mecánicas en comparación con el almidón termoplástico. Por otro lado, la

presencia de PCLgMA como compatibilizante no produjo mejoras significativas. El aumento en el módulo en tracción de la muestra "compatibilizada" se debe al incremento de esta propiedad en la PCLgMA. La estabilidad térmica se redujo ligeramente, pero se mantuvo suficientemente alta como para proveer una ventana de procesamiento aceptable. La presencia de almidón incrementó en gran medida la viscosidad, lo que podría dificultar el procesamiento mediante algunas técnicas. La permeabilidad de las mezclas poliméricas mostró una gran disminución respecto del TPS. La tendencia a la absorción de humedad se redujo más allá de lo esperado, así como el aumento en la velocidad de biodegradación.

El PLA mostró propiedades mecánicas, reológicas y de barrera comparables con algunos de los polímeros de uso tradicional. La velocidad de degradación fue comparable con la de la policaprolactona pura. La temperatura de degradación fue elevada, pero al plastificar el material con el aditivo EJ300, se vio severamente reducida, mostrando serias dificultades para el procesamiento. Por otro lado, el PLA plastificado mostró una disminución del módulo en tracción y aumento de la flexibilidad con respecto al PLA puro. Los resultados obtenidos llevaron a concluir que el plastificante utilizado no es el adecuado para este polímero.

5. Perspectivas sobre el uso de materiales biodegradables

5.1 Factibilidad Económica y cálculo del precio de venta

5.1.1 Introducción

Uno de los principales objetivos de la adición de almidón a la policaprolactona es disminuir el costo del material final, ya que el precio de la policaprolactona es muy elevado en comparación con el de los polímeros tradicionales. En esta sección se propone una estimación del precio de mercado que tendrían las mezclas, considerando los casos ficticios de una empresa que produzca pellets PCL/TPS o PCLgMA/TPS, en relación 50/50 %p/p, a partir de pellets de PCL y polvo de almidón de mandioca.

En primer lugar, fue necesario definir la ubicación geográfica y el volumen de producción de la empresa. Para simplificar la recolección de información y proveer una estimación más certera, se propuso ubicar dicha empresa en la ciudad de Mar del Plata, Argentina. En cuanto al volumen de ventas, fue necesario tener un panorama del mercado actual y el previsto para la industria de Bioplásticos. Se estableció un volumen de ventas de 2.250 toneladas de producto anuales. En función de la producción se estimó la cantidad de empleados requeridos en 15. De este modo, la empresa quedó clasificada como una “pequeña empresa”.

Se estimó que se desearía obtener, como mínimo una rentabilidad del 50% al final del proyecto. Se calcularon las inversiones y los costos de operación y se fijó la Tasa Interna de Retorno (TIR) en un 50% para determinar el precio de venta del producto.

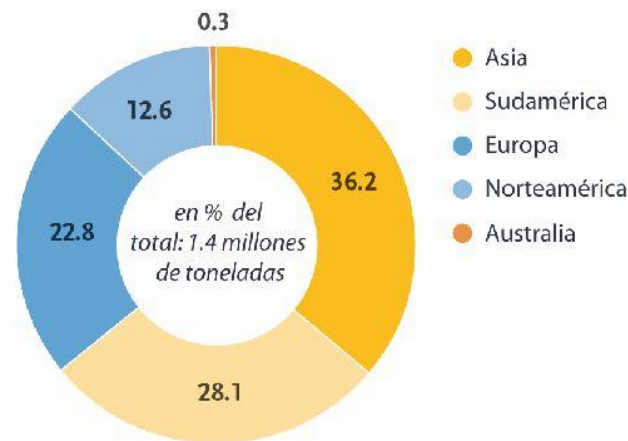
5.1.2 Estudio de mercado

Mercado

Durante el año 2012 el mercado de bioplásticos representó 1,4 millones de toneladas en todo el mundo, donde el 28,1% fueron producidas en Sudamérica. De este total, se estima que un 11,4% del mercado fue ocupado por mezclas con almidón, correspondiendo a 160 mil toneladas. Suponiendo que la tendencia se mantiene para Sudamérica, serían unas 45 mil toneladas anuales producidas en la región [46]. Se espera que el mercado de Bioplásticos se incremente unas cuatro veces hacia el año 2017, y la región de Sudamérica pasaría a representar un 44% del total. El mercado para el almidón y sus mezclas no se verá tan

favorecido, incrementándose sólo hasta unas 167 mil toneladas en todo el mundo, de las cuales podría considerarse que unas 48 mil serían producidas en nuestra región [47].

Capacidad de producción global de bioplásticos en 2012 (por región)

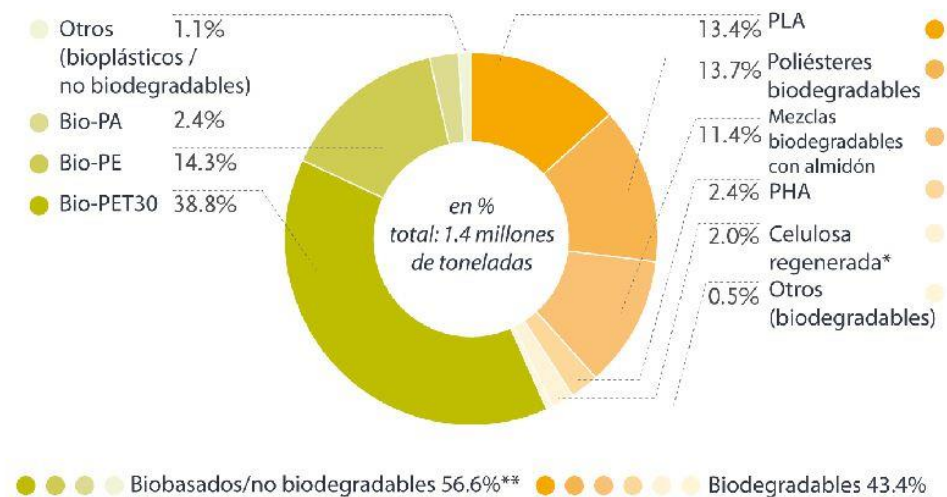


Fuente: European Bioplastics | Institute for Bioplastics and Biocomposites (Diciembre 2013)



a

Capacidad de producción global de bioplásticos en 2012 (por tipo de material)



Fuente: European Bioplastics | Institute for Bioplastics and Biocomposites (Diciembre 2013)



* Sólo películas de celulosa hidratada
** Incluye soluciones drop-in y polímeros técnicos

b

Figura 11.a. Producción global de bioplásticos, por región. b. Producción global de bioplásticos, por sector [47].

Capacidad de la planta

En función de la evolución esperada del mercado de Bioplásticos en Sudamérica podría plantearse un proyecto de empresa que ocupara inicialmente el 5% de la producción de 2012 en Sudamérica, unas 2250 toneladas anuales. Suponiendo que la empresa funcionara unos 330 días al año, las 24 horas, la producción sería de 285 Kg/h. Además, se planteó un proyecto de 10 años de duración.

5.1.3 Ingeniería de producción

Proceso de producción

Se analizan los procesos de producción requeridos para la obtención de mezclas PCL/TPS y de mezclas PCLgMA/TPS. Los métodos son casi idénticos y sólo se diferencian en la etapa que concierne al procesamiento de la policaprolactona. Ambos materiales se obtendrán en 3 etapas principales: la producción de almidón termoplástico, la fusión o modificación química de la PCL y el mezclado y pelletización de la mezcla.

En primer lugar se producirá el almidón termoplástico por extrusión reactiva. Este proceso se realizará en una extrusora de doble tornillo donde se incorporarán el almidón, el etilenglicol y el ácido esteárico. La extrusora utilizada deberá tener una capacidad de 150 Kg/h.

Para el caso de las mezclas compatibilizadas, el proceso de fusión y maleinización se realizará por extrusión reactiva en un reactor de doble tornillo de 150 Kg/h de capacidad de producción. Un esquema del equipo a utilizar se muestra en la Figura 12 [23].

Finalmente, el almidón termoplástico y la PCL o PCLgMA se mezclarán en una extrusora de doble tornillo que formará parte del tren de pelletización con una capacidad de salida de 300 Kg/h. La mezcla polimérica saldrá formando tiras sobre una cinta transportadora, mientras se secan con chorros de aire. El cortado de los pellets se realizará en frío mediante un chorro de aire, para lograr un corte uniforme y preciso y mejorar la reducción de humedad. Los trenes de enfriamiento tradicionales, con agua, no son una opción en este caso por el alto contenido de almidón de las mezclas [48,49].

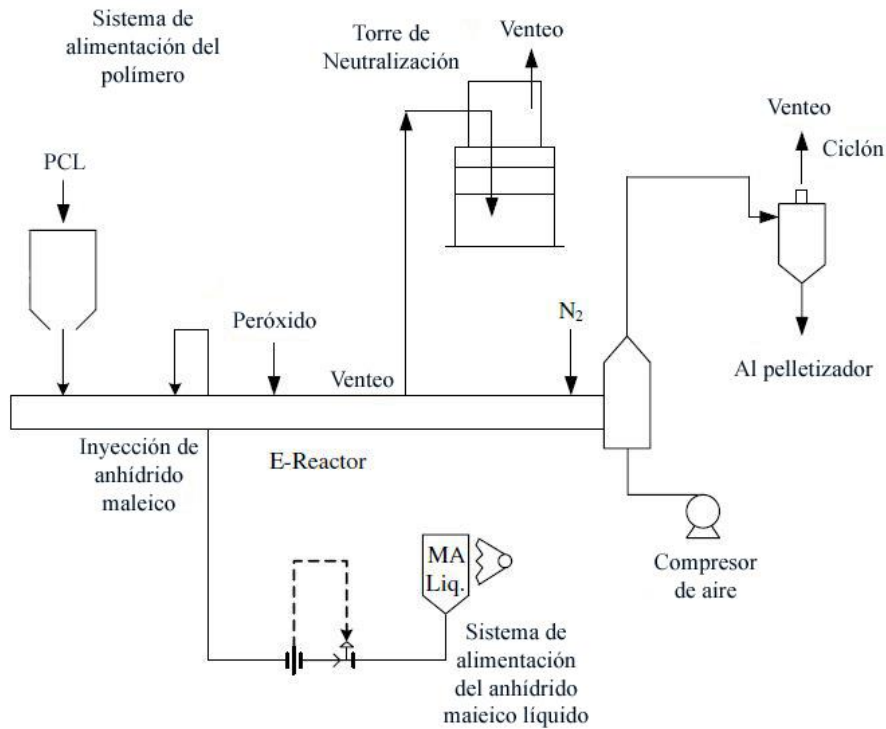


Figura 12. Esquema de reactor de tipo extrusora para la producción de policaprolactona maleada. Tomado y adaptado de [23].

Alternativas tecnológicas

La principal alternativa tecnológica es la realización tanto del almidón termoplástico como de la modificación química de la PCL en extrusoras de monotornillo. Existen antecedentes y algunos autores afirman que es posible y que no se obtienen resultados muy diferentes a los obtenidos en extrusoras de doble tornillo [19,50,51]. Sin embargo, como no es posible hacer pruebas piloto ni diseñar el proceso de forma más detallada, no se consideró esta alternativa.

Otra posibilidad es llevar a cabo la reacción de modificación en un reactor *batch*. Sin embargo, se eligió el procesamiento en una extrusora, ya que este tipo de sistemas cuentan con ventajas al manejar sistemas de alta viscosidad. Entre ellas se encuentran la facilidad para la manipulación y fusión del polímero, el rápido mezclado de los reactivos, buen control de la temperatura y del tiempo de residencia y la posibilidad de remover los reactivos no reaccionados o productos de reacción no deseados por devolatilización [23].

Edificio y localización de la planta

El edificio requerido debería contar con espacio suficiente para el almacenamiento de las materias primas e insumos, así como del producto final. Se consideraron unos 300 m² para almacenamiento y otros 400 m² para los equipos principales. Además, se consideraron, al menos, otros 300 m² para baños y oficinas. En total, serían 1000 m².

En función del tamaño, se planteó la posibilidad de establecer la planta en el parque industrial Gral. Pueyrredón, ya que se obtienen beneficios para este tipo de emprendimientos [52]:

- Menor costo de los terrenos.
- Menor costo de la infraestructura y de los servicios comunes centralizados.
- Mayor seguridad en el abastecimiento de energía eléctrica, gas, comunicaciones, etc.
- Permite un mejor control del medio ambiente en el mismo predio y en el tejido urbano.
- Beneficios promocionales, etc.
- Derecho de Construcción, de Oficina y Habilitación.
- Exención de Tasas Municipales de Seguridad e Higiene y de Alumbrado, Barrido y Limpieza (7 años).
- Exención de Impuesto Provincial sobre los Ingresos Brutos (7 años).
- Exención de Impuesto Provincial Inmobiliario (7 años).

Requerimientos técnicos

En las Tabla 11 y 13 se detallan los equipos necesarios, precio unitario y la cantidad requerida para una producción de 2250 toneladas anuales de PCL/TPS y PCLgMA/TPS, respectivamente. Se detallan las especificaciones provistas por el vendedor. Por falta de información no pudieron calcularse algunas características que son de importancia para el diseño del proceso. Por ello, se tomaron valores estándar de mercado, que son los que se indican en las especificaciones [53–55].

Tabla 11. Descripción de la capacidad y el precio incluyendo instalación y envío para la producción de mezclas PCL/TPS. D: diámetro, L: longitud, A: ancho.

Equipo	Capacidad (Kg/h)	Cantidad	Costo Unitario (US\$)	Potencia máxima (kW)	Especificaciones
Extrusora de doble tornillo	150	1	33.900	61	Tornillo D=65 mm, L/D 33:1
Extrusora de doble tornillo / Tren pelletizador	300	1	101.800	75	Tornillo cónico D=156/80 mm y L=1800 mm. Cabezal cilíndrico, 12 orificios, D=10 mm. Cinta de A=250mm, L=5 m.

Tabla 12. Descripción de la capacidad y el precio incluyendo instalación y envío, para la producción de mezclas PCLgMA/TPS. D: diámetro, L:longitud, A:ancho.

Equipo	Capacidad (Kg/h)	Cantidad	Costo Unitario (US\$)	Potencia máxima (kW)	Especificaciones
Extrusora de doble tornillo	150	2	33.900	61	Tornillo D=65 mm, L/D 33:1
Extrusora de doble tornillo / Tren pelletizador	300	1	101.800	75	Tornillo cónico D=156/80 mm y L=1800 mm. Cabezal cilíndrico, 12 orificios, D=10 mm. Cinta de A=250mm, L=5 m.

Requerimientos de personal

El requerimiento de personal fue estimado a partir del método desarrollado por Henry Wessel [56]. Los equipos requerirían aproximadamente 72 horas hombre/día para la operación y el mantenimiento de los equipos. Esto equivaldría a unos 9 empleados al día distribuidos en tres turnos de 8 horas. Además, se requerirá de personal para la dirección, administración, supervisión y ventas. Considerando esto, la empresa funcionaría con unos 15 empleados en total, siendo una empresa de pequeño tamaño.

Requerimientos de servicios

Las necesidades de servicios serán abastecidas por los proveedores locales. Según las especificaciones técnicas se estima un requerimiento de 194 kW y 136 kW para la operación de los equipos en los casos de procesamiento de mezclas PCL/TPS y de mezclas PCLgMA/TPS. Estos valores incluyen el consumo energético tanto para hacer rotar el tornillo como para calentar las camisas. El consumo energético mensual quedaría estimado en 139.680 y 379.020 kW·h respectivamente. Los requerimientos de agua y gas natural son sólo los necesarios para el consumo del personal de la empresa.

Requerimientos de materia prima

Los requerimientos de materia prima por Kg de mezcla final se calcularon en función de la producción anual de 2.250 toneladas. La Tabla 13 muestra los reactivos necesarios para la obtención de 1 Kg de mezcla PCL/TPS. La Tabla 14 es la equivalente para la mezcla PCLgMA/TPS.

Tabla 13. Requerimientos de materia prima para obtener 1 Kg de PCL/TPS, 50/50 % p/p.

Materia Prima	Costo unitario USD/Kg	Kg de Materia prima/Kg de producto	Costo de Transporte (USD/Kg)	Costo por Kg de producto (USD/Kg)
Almidón	0,45	0,3725	0,027	0,17
PCL	6,5	0,5	0,03	3,25
Etilenglicol	4,58	0,125	-	0,57
Ácido Esteárico	1,65	0,0025	-	0,004

Tabla 14. Requerimientos de materia prima para obtener 1 Kg de PCLgMA/TPS, 50/50 % p/p.

Materia Prima	Costo unitario USD/Kg	Cantidad/Kg de producto	Costo de Transporte (USD/Kg)	Costo por Kg de producto (USD/Kg)
Almidón	0,45	0,3725	0,027	0,17
PCL	6,5	0,5	0,03	3,25
Etilenglicol	4,58	0,125	-	0,57
Ácido Esteárico	1,65	0,0025	-	0,004
Anhídrido maleico	4,32	0,0225	0,002	0,097
Peróxido de Benzoílo	69,4	0,0025	0,0003	0,174

El almidón sería suministrado por un proveedor en la ciudad de Puerto Rico, Misiones. El costo de transporte se calculó a partir de las tarifas oficiales [57], considerando 6 compras anuales. La misma cantidad de compras se consideró en el caso de la policaprolactona, pero el proveedor será Perstorp, desde la sucursal de Reino Unido. Tanto el etilenglicol como el ácido esteárico se comprarían en Mar del Plata, y el costo de transporte se consideró despreciable. Por último, tanto el anhídrido maleico como el peróxido de benzoílo serían provistos por empresas ubicadas en la ciudad de Buenos Aires, y se consideraron dos compras anuales.

5.1.4 Evaluación económica

Cálculo del precio mínimo de venta

Con las consideraciones hechas anteriormente, se calculó el mínimo precio al que debería venderse cada una de las mezclas considerando una tasa de interés mínima aceptable, r . Se utilizó la TIR (tasa interna de retorno) como una medida de la rentabilidad. Adicionalmente se calculó el tiempo de repago y se impuso la condición de que fuese menor o igual que la mitad del tiempo del proyecto.

Para determinar la mínima tasa aceptable se tomaron en cuenta las rentabilidades de proyectos de inversión existentes relativos a la industria plástica. El grupo inversionista Apollo reporta que el grupo Berry Plastics (EEUU) de manufactura de productos plásticos alcanza una rentabilidad de, al menos el 24% [58]. La nueva planta de isopreno de Braskem (Brasil) proyecta que alcanzará una TIR del 49% [59]. La consultora Axion Consulting estimó un 15% de rentabilidad mínima aceptable para un proyecto de reciclaje de plásticos mixtos en UK, obteniendo un 19% de rentabilidad calculada [60]. Un proyecto similar en los EE UU proyectó una TIR del 69% al final de la vida del proyecto (5 años) [61]. Por último, Solvay (Bélgica) mantuvo una rentabilidad anual de entre el 5 y el 15% (ROI) en los últimos 10 años [62].

En función de estos datos, encontramos grandes variaciones de la rentabilidad mínima que podría esperarse de una empresa en este rubro. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que ninguna de estas empresas está ubicada en Argentina. Nuestro país tiene un escenario económico particular. Para el año 2014 se estimó una inflación del 35% [63]. Desde este punto de vista, es impensable aceptar un proyecto de inversión con una rentabilidad menor que este valor. Por otro lado, los bancos están ofreciendo una tasa de interés del 25,50% anual en pesos [64] y los Bonos en dólares Boden 2015 y Bonar X (2017), de plazo medio ofrecen un

rendimiento del 12 al 14% [65]. Considerando las tasas ofrecidas en Argentina por alternativas de bajo riesgo, se decidió establecer la tasa de interés mínima aceptable del proyecto en un 50%, equivalente a la estimación para la inflación más un plus del 15%.

Determinado el valor de r , se estableció el precio de venta requerido para lograr esta tasa. La Tabla 15 muestra el precio de cada una de las mezclas y la diferencia de precio con el material original (PCL). También se agregan los valores para las rentabilidades del 10% menor y mayor que r .

Tabla 15. Precio de venta de mezclas PCL/TPS y PCLgMA/TPS 50/50 % p/p., en función de la TIR y variación con respecto al precio de la PCL (6,5 USD/KG).

TIR (%)	Precio (USD/Kg)		
	40	50	60
PCL/TPS	4,87	4,91	4,94
Variación (%)	-24,9	-24,5	-23,8
PCLgMA/TPS	5,19	5,23	5,26
Variación (%)	-20,2	-19,5	-19,1

Finalmente, el tiempo de repago en ambos casos quedó estimado en unos 3 años, valor menor que la mitad de la vida del proyecto. De la observación de la tabla surgen algunas conclusiones:

- La variación del 10% de la TIR no produce grandes cambios en el precio de venta requerido, y por lo tanto, en la disminución del valor del material respecto del material original.
- El precio de venta de los materiales sigue estando lejos de los plásticos considerados commodities, que rondan el dólar por Kg. También es bastante mayor que el precio de venta del PLA, que ronda los 1,20 – 1,75 USD/Kg [66][67].
- La reducción del precio original es considerablemente menor en el caso de las mezclas PCLgMA/TPS. Esto se debe, en parte, al aumento del costo unitario total, que pasa de 4,64 USD/Kg en las mezclas PCL/TPS a unos 4,93 USD/Kg en la mezclas PCLgMA/TPS, y en menor medida, al aumento de la inversión inicial total (de unos 13 y 14 millones respectivamente).

Por último, no parece factible la producción de PCLgMA/TPS desde el punto de vista técnico y económico, ya que no ofrece grandes ventajas en ningún sentido. Es conveniente reducir el costo del material con la mezcla sin compatibilización.

Análisis de Sensibilidad

En esta sección se presenta la influencia que tienen determinados factores sobre la rentabilidad del proyecto. Se seleccionaron dos factores en particular: la influencia de variaciones en el precio de compra de la policaprolactona y los cambios en la inversión fija. El primero resulta de gran importancia dado que el costo de la policaprolactona ocupa hasta un 70% de la estructura de costos (Ver anexo I). Además, se espera una disminución en el precio de venta de la misma debido a aumentos en la capacidad de producción y en la demanda del polímero [47,68]. La inversión se analizó debido a que es posible que existan variaciones en el precio de compra de los equipos al cambiar de un vendedor a otro. Además, las diferentes alternativas tecnológicas que no se tuvieron en cuenta en el cálculo podrían producir variaciones en la inversión.

Por último, el análisis de sensibilidad se realizó de dos formas diferentes. En primer lugar, se estudió el efecto de una determinada variación sobre la TIR, que se tomó como el principal indicador de la rentabilidad del proyecto. En este caso, el precio de venta de la mezcla se mantuvo constante. Los resultados se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Variación en la TIR del proyecto en función del cambio en el precio de la policaprolactona y en el valor de la inversión fija. El precio de venta se mantiene constante, en 4,92 y 5,23 USD/Kg para las mezclas de PCL/TPS y PCLgMA/TPS respectivamente.

Factor	Variación	TIR (%)	
		PCL/TPS	PCLgMA/TPS
Precio de la PCL	+10%	<0	<0
	-10%	346	284
Inversión Fija	+10%	46	47
	-10%	55	53

Por otro lado, se consideró el efecto de la variación sobre algún factor en el precio de venta de las mezclas, manteniendo la TIR en un 50%. Este caso es de especial importancia en este proyecto, ya que el motivo de la evaluación económica es determinar si se obtiene una

reducción del precio respecto del de la policaprolactona. Los resultados se detallan en la Tabla 17.

Tabla 17. Variación del precio de venta de las mezclas PCL/TPS y PCLgMA/TPS en función de la variación del precio de la policaprolactona y el cambio en el valor de la inversión inicial. La TIR se mantuvo constante en un 50%.

Factor	Variación	Precio de venta (USD/Kg)	
		PCL/TPS	PCLgMA/TPS
Inicial	0	4,91	5,23
Precio de la PCL	+10%	5,27	5,59
	-10%	4,55	4,87
Inversión Fija	+10%	4,92	5,24
	-10%	4,90	5,22

Mientras que las variaciones en la Inversión Fija no fueron de especial importancia, el cambio en el precio de la policaprolactona mostró una altísima influencia sobre el proyecto. Esto se debe a que la estructura de costos del proyecto se encuentra casi monopolizada por el costo de la policaprolactona (Ver anexo I).

5.2 Factibilidad técnica

Entre las principales desventajas en el uso de los materiales biodegradables suelen citarse su alto costo y sus reducidas propiedades mecánicas respecto de los polímeros convencionales [13–15]. De hecho, estos son los principales motivos que se mencionaron en las secciones anteriores a la hora de proponer mezclar PCL con almidón termoplástico. Si bien esto puede ser cierto, no es correcto hacer dichas aseveraciones sin hablar de aplicaciones específicas. En esta sección se proponen una serie de aplicaciones dentro de la industria de envases y embalajes y productos descartables a modo de contar con mayor información para juzgar la factibilidad de uso de los materiales biodegradables. Serán analizados sólo los materiales en estudio que se consideran utilizables, es decir, no se considerarán la PCLgMA por ser un producto intermedio y por su alta fragilidad, ni tampoco el PLAej300 por las dificultades encontradas en el procesamiento.

5.2.1 Vajilla descartable

Uno de los usos de los materiales plásticos es en vajilla descartable. Los materiales comúnmente utilizados son el poliestireno y el polipropileno, pero podría plantearse la posibilidad de utilizar materiales biodegradables para esta aplicación.

El principal requisito de este tipo de artículos es su resistencia mecánica para que no fallen durante su uso. Podría realizarse un modelo muy simplificado del tipo de esfuerzos que debería soportar un tenedor descartable. Ashby propone modelar este caso como una viga simplemente apoyada con una carga puntual aplicada en, aproximadamente, la mitad de la longitud de la viga (Figura 13) [69].

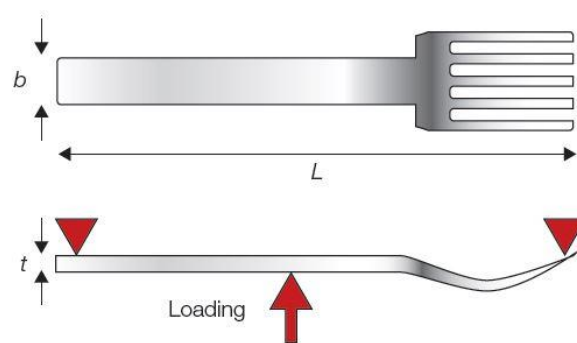


Figura 13. Esquema de un tenedor descartable.

La estructura deberá soportar la carga (P) sin producir una deflexión (δ) excesiva. Esto implica que deberán plantearse dos ecuaciones: la ecuación 8 que indica la falla por resistencia mecánica (rotura o fluencia), y la ecuación 9 que determina la deflexión máxima que se producirá al aplicar la carga.

$$\sigma_{max} = \frac{3FL}{bt^2} \quad \text{Ecuación 8}$$

$$\delta = \frac{FL^3}{4Ebt^3} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde las dimensiones b , t y L son las que se indican en la Figura 13.

Suponiendo que las dimensiones b y L están fijas y tienen un valor de 7 y 165 mm respectivamente, que se aplica una carga de 20 N y la deflexión admisible es de 2 mm, puede calcularse el espesor (t), la masa y el costo de material aproximado que tendría el tenedor para cada uno de los materiales en estudio. Los resultados se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18. Performance de los diferentes materiales para el tenedor descartable.

Material	σ_f (MPa)	E (MPa)	ρ (kg/m ³)	Costo (USD/Kg)	t (mm)	Masa (g)	Precio (USD)
PCLgMA/TPS	6,5	165	1130	5,23	4,5	5,8	0,0304
PCL	17	415	1150	6,5	3,3	4,4	0,0283
PCL/TPS	6,7	132	1220	4,92	4,8	6,8	0,0333
TPS	0,8	13	1370	1,35	10,4	16,4	0,0222
PLA	56	4300	1250	2,2 – 2,75	1,5	2,2	0,0048– 0,0060
PE	33	1500	970,00	2,00	2,1	2,4	0,0048
PP	13	1200	900,00	2,08	2,3	2,4	0,0050
PS	28	4400	1050,00	2,70	1,5	1,8	0,0049

En este caso, el PLA resulta competitivo con los materiales utilizados actualmente, aunque podría ser necesario conseguir este material a su menor precio de venta para que pueda considerarse efectivamente como una alternativa. Las mezclas de PCL y TPS tienen un costo unas 8 veces superior que los materiales actuales, en parte por su elevado precio, pero también por sus reducidas propiedades mecánicas y su alta densidad. Además, la policaprolactona resulta una mejor opción que sus mezclas, aunque tenga un mayor precio de mercado. Sin embargo, para que realmente fuese competitiva debería reducir su precio en un 77%.

5.2.2 Envases o vasos descartables

Para analizar la posibilidad de producir vasos descartables de los materiales en estudio podría empezar realizándose un cálculo aproximado de los requerimientos mecánicos con los que debería contar. El análisis se planteará para un vaso descartable, pero puede extenderse para cubrir diferentes tipos de envases incluyendo bandejas para alimentos (Figura 14).



Figura 14. Ejemplos de envases descartables de PP y PS.

Se podría empezar planteando las posibles causas de falla del recipiente lleno. Se entiende que la zona que soporta la mayor tensión será el fondo, por lo tanto, se supondrá que si el recipiente falla, lo hará en este lugar, y podría modelarse como un disco de radio R y espesor t que tiene aplicada una presión distribuida uniformemente en toda el área. Una posible forma de falla sería que la tensión aplicada fuese mayor que la tensión de fluencia del material. Otra forma de falla, sería que el fondo del vaso tuviese una deflexión tan grande que resultase poco práctico. En este caso estaríamos hablando por una falla por rigidez y no necesariamente implicaría la rotura.

La ecuación 10 representa la máxima deflexión δ en una placa circular de radio R y espesor t sometida a una presión (ΔP) uniformemente distribuida en toda el área. La ecuación 11 representa la máxima tensión aplicada σ_{max} en un disco de radio R y espesor t sometido a una presión ΔP uniformemente distribuida en toda el área. C_1 y C_2 son constantes que dependen de borde de la placa y E es el módulo [69].

$$\delta = C_1 \frac{\Delta P R^4}{E t^3} \quad \text{Ecuación 10}$$

$$\sigma_{max} = C_2 \frac{\Delta P R^2}{t^2} \quad \text{Ecuación 11}$$

Debe considerarse que estas ecuaciones consideran materiales de comportamiento lineal elástico. Por lo tanto, si se requiriese un cálculo más detallado, debería recurrirse a un modelo que considerase el comportamiento no lineal de los polímeros. Sin embargo, a modo comparativo, el modelo se considera suficientemente válido.

Suponiendo que fijamos el radio del vaso y el nivel de líquido que contendrá, la única variable de diseño restante es el espesor. La Tabla 19 lista el módulo, la tensión de fluencia, la densidad y el precio de los envases descartables producidos a partir de los diferentes materiales en estudio. En los casos de las mezclas con policaprolactona, se consideró el precio de venta calculado en la sección 5.1, y para los commodities se tomó la cotización de mercado [66–68,70–73]. Además, se calculó el espesor requerido para cada uno de los materiales en estudio considerando un vaso de 10 cm de altura, 4 cm de diámetro, una deflexión máxima de 2 mm y el vaso lleno con agua hasta el tope con agua.

Tabla 19. Propiedades de los materiales ensayados. También se indican el espesor y la masa requeridos, y el costo de material para formar un envase descartable (estimativos).

Material	σ_f (MPa)	E (MPa)	ρ (kg/m ³)	Costo (USD/Kg)	t (mm)	Masa (g)	Precio (USD)
PCLgMA/TPS	6,5	165	1130	5,23	0,71	11	0,05792
PCL	17	415	1150	6,5	0,52	8	0,05387
PCL/TPS	6,7	132	1220	4,92	0,76	13	0,06337
TPS	0,4	22	1370	1,35	1,48	28	0,03796
PLA	56	4300	1250	2,2 - 2,75	0,24	4	0,00909 - 0,01138
PE	33	1500	970	2,00	0,34	5	0,00910
PP	13	1200	900	2,08	0,37	5	0,00947
PS	28	4400	1050	2,70	0,24	3	0,00927

Se observa, también, que desde el punto de vista del costo, los materiales más adecuados son el polipropileno y el poliestireno, que resultan ser los actualmente utilizados. Además, son los que requieren la menor cantidad de material, es decir, tienen el menor espesor.

Se observa que algunos de los materiales biodegradables mencionados anteriormente requerirían espesores mucho mayores que los que sería posible utilizar en el diseño con poliestireno y polipropileno. Esto, por supuesto, afecta a la masa final del producto y a su precio. Desde este punto de vista, casi todos los materiales biodegradables quedarían en grandes desventajas respecto de los polímeros commodities. Una excepción es el PLA que, además de tener una performance aceptable respecto del PP y PS, requiere un espesor muy pequeño y con la reducción de precio que se ha conseguido en los últimos años, se encontraría muy bien posicionado para competir con los materiales no biodegradables para esta aplicación en particular. Por otro lado, incluso si este material se consiguiera a su mayor precio de mercado, la diferencia con el PS no es tan grande y aún podría ser una opción viable suponiendo que se utiliza para productos de mayor valor agregado.

Finalmente, tanto la policaprolactona como sus mezclas con almidón quedarían últimas en la lista de prioridades desde todos los puntos de vista. La performance mecánica no es comparable con los materiales en uso, el costo de material sería unas 7 u 8 veces mayor que el obtenido con PP, y la masa y el espesor de diseño también serán mayores. Otra conclusión interesante respecto a las mezclas de policaprolactona con almidón, es que más allá de la disminución en el costo que se haya conseguido al agregar el almidón, esta ventaja se pierde al producirse la disminución de propiedades mecánicas, ya que al requerir mayor espesor para soportar el mismo peso, el costo final del material de envase es mayor. Como el precio es el factor que determinará la selección del material en este tipo de aplicaciones, sigue siendo poco factible la fabricación de envases de materiales con policaprolactona.

5.2.3 Botellas

El caso de la botella podría pensarse análogo al analizado anteriormente, siempre y cuando la botella tenga la base plana. Esto normalmente no es así, sino que las botellas suelen tener diferentes formas que diferencian la base del disco que se tomó de partida para el análisis del envase. La modificación de la forma normalmente trae implicada la modificación de la rigidez de la estructura. La rigidez (S) se define matemáticamente como el cociente entre la fuerza aplicada (F) y la deflexión producida (δ). Un elemento estructural se volverá más rígido al desplazar la mayor parte de la masa de su centro de gravedad.

Si bien este problema no tiene solución analítica (sí numérica), el ranking de materiales sería análogo al obtenido en el caso del envase, siempre y cuando se analicen todos los materiales con una misma forma geométrica. En este punto sería necesario introducir las propiedades mecánicas del PET (Tabla 20), que es el material comúnmente utilizado para las botellas (aunque también se utilizan algunos grados de polietilenos y polipropilenos).

Tabla 20. Propiedades y costo del PET[2,73]

Material	σ_f (MPa)	E (MPa)	ρ (kg/m ³)	Costo (USD/Kg)
PET	35	3000	1380	2,25

Este material daría una performance similar a la del PLA, incluyendo el costo. Los principales motivos de la elección del PET como materia prima mayoritaria para la elaboración de botellas

probablemente radican en su capacidad de ser moldeado por soplado y en que es químicamente inerte. Nuevamente el PLA podría competir con este material, pero el resto de los polímeros biodegradables quedarían muy lejos en la escala de precios.

5.2.4 Láminas

Algunos artículos se venden recubiertos con una lámina plástica transparente que sirve tanto de protección como de decoración. Este caso también podría suponerse como una extensión de los dos casos anteriores desde el punto de vista de las propiedades mecánicas y el costo. Sin embargo, suelen utilizarse materiales altamente transparentes ya que generan un mejor impacto visual realzando el producto que está a la venta. En estos casos, los materiales de alta cristalinidad como el polietileno, no son los más apropiados, ya que no tienen tan alta transparencia y el efecto visual no es tan bueno. En cambio, se utilizan otros como PVC plastificado, que tiene una muy alta transparencia y aporta un atractivo visual al artículo que recubre [74]. Desde este punto de vista, es posible que el PLA no sea una opción competitiva, pues al tratarse de un material semicristalino, a priori no puede garantizarse una alta transparencia. Sin embargo, es posible que pueda mantenerse el material en estado amorfo aumentando la velocidad de enfriamiento, ya que su T_g se encuentra por encima de la temperatura ambiente. No será posible sacar mayores conclusiones sin realizar pruebas en plata piloto.

5.2.5 Bolsas

La bolsa plástica también podría ser modelada mecánicamente en forma simplificada. Este tipo de artículos trabajan únicamente a la tracción, ya que no puede transmitir otros tipos de esfuerzos (flexión, compresión). Entonces, las únicas propiedades relevantes para la selección del material de la bolsa, serán la tensión de fluencia o rotura. Además, la deformación es de importancia ya que no podría utilizarse una bolsa que deformara en gran medida al colocar el peso en ella.

Es evidente que los materiales que tengan mayor resistencia a la tracción serán los más adecuados para soportar el peso, pero podría proponerse un análisis muy simple para detectar las propiedades límite con las que debería contar la bolsa. Se supone el caso en el que se

quiera cargar una bolsa de supermercado con una botella. Se consideró en forma estimativa unos 3 Kg de peso, y una bolsa de dimensiones típicas (Figura 15).

Como la bolsa cargada no tendrá un área resistente constante, podrían analizarse los esfuerzos de tracción que deberán soportarse en tres partes diferentes: las manijas, el cuerpo y la base. En la base se cumple la condición de adherencia perfecta, por lo tanto las tensiones son nulas. En el cuerpo, el área es mayor que en las manijas, por lo tanto el lugar más crítico será en las manijas, y es el que se tomó en cuenta en los cálculos.



Figura 15. Esquema y medida de una bolsa plástica.

La tensión se relaciona con la carga según la ecuación 12.

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad \text{Ecuación 12}$$

Siendo σ la tensión soportada por una sección de área A al aplicar una carga de magnitud P . Considerando la tensión de fluencia como valor límite para σ , y aplicando un factor de seguridad de 1,5 dicha propiedad, pueden calcularse los espesores que requeriría una bolsa de cada uno de los materiales estudiados. Con este factor de seguridad, la deformación se mantuvo por debajo del 5% en todos los materiales, excepto el almidón, para el cual se ajustó la tensión admisible hasta obtener un valor menor que esta deformación.

Se observa que la mayor parte de los polímeros convencionales tienen valores de espesores mucho menores que los polímeros biodegradables, a excepción del PLA. Sin embargo, los espesores comúnmente alcanzados por métodos tradicionales de procesamiento de films

delgados se encuentran entre los 10 y 100 μm y las bolsas convencionales tienen entre 50 y 100 μm [23,75,76]. Esto indica que, incluso aunque las propiedades mecánicas sean suficientes, tecnológicamente no será viable reducir más el espesor. De este modo, los materiales biodegradables serían factibles de utilizar para la producción de bolsas convencionales. Las bolsas de PLA serían una buena opción, incluso aunque no se consiguiera este material a su menor precio de mercado. En cuanto a las bolsas de policaprolactona, su costo es cuatro veces el de las de polietileno, posiblemente un precio muy alto como para que su producción industrial sea factible. Las mezclas de policaprolactona y almidón no permiten ningún ahorro en el costo de materia prima por requerir un espesor de casi tres veces el requerido en las bolsas de PCL. Finalmente, las bolsas de almidón resultarían poco prácticas por su elevado espesor y su costo sería de más de 10 veces el de las bolsas de polietileno convencionales.

Tabla 21. Performance de los distintos materiales para la bolsa de plástico.

Material	Tensión de fluencia (MPa)	Espesor (μm)	Costo (USD/ unidad)
PCL	17	58	0,0352
PCL/TPS	6,7	146	0,0665
TPS	1,2	1307	0,1976
PCLgMA/TPS	6,5	151	0,0728
PLA	56	18	0,0112 - 0,0141
PE	33	30	0,0079
PP	13	75	0,0115

5.2.6 Films para alimentos

Este caso podría pensarse similar al de la bolsa de plástico, aunque normalmente las propiedades mecánicas no serán críticas. Al envolver alimentos se espera aislarlos del medio ambiente de modo de protegerlos. En este sentido, sólo podría pensarse en utilizar los materiales biodegradables de baja permeabilidad y baja absorción de humedad, como la PCL y el PLA. Sin embargo, en algunos casos se requiere que el material sea permeable en algunas condiciones. Por ejemplo, cuando se desea envolver carnes, la permeabilidad al oxígeno es importante, porque le da al alimento el color rojizo que se asocia con la carne fresca [74].

En el caso de las frutas o verduras, se buscan materiales que sean parcialmente permeables al vapor de agua, para evitar la formación de gotas de agua por condensación dentro del envoltorio. Esto sería tanto poco atractivo como nocivo desde el punto de vista de la integridad del alimento. Por este motivo, podría pensarse en utilizar algunas de las mezclas con almidón, o inclusive el almidón termoplástico, pero estas mezclas tienen la gran desventaja de no ser transparentes. Otra posibilidad podrían ser los films de PLA que presentaron mayores permeabilidades que los polímeros convencionales, y forman films transparentes. La PCL también podría ser una buena opción, aunque no se conoce el grado de transparencia de sus films [77].

5.2.7 Sachets

Los sachets son bolsas herméticas y descartables que se emplean para contener alimentos y otros productos, usualmente líquidos, que suelen consumirse de forma continua y de una sola vez. Normalmente, se espera que el material que los compone posea bajas permeabilidades a los gases y al vapor de agua para no deteriorar el producto en su interior [78]. También se requieren niveles altos de asepsia y propiedades antimicrobianas. Desde este punto de vista, los polímeros biodegradables que podrían ser utilizados son la PCL y PLA [79].

Normalmente, los sachets se confeccionan con espesores similares a los de las bolsas plásticas y están hechos de diferentes grados de polietilenos, polipropilenos y PVC plastificado [80]. Se espera que el paquete sea flexible que pueda sellarse herméticamente y disminuir tanto como sea posible el costo. Desde este punto de vista, el alto precio de la PCL podría ser un motivo de descarte para este tipo de aplicaciones.

Además, es importante que el material del sachet sea coloreable o que pueda imprimirse para mejorar la presentación. Tanto la PCL como el PLA se utilizan para etiquetas, por lo tanto se asume que pueden colorearse e imprimirse sin mayores dificultades [77].

5.3 Impacto ambiental

La propuesta de los polímeros biodegradables viene a solucionar el problema del alto impacto ambiental que tienen muchos polímeros en la actualidad. Pero para poder afirmar que exista

una mejora a nivel ambiental, es necesario hacer un análisis detallado del daño que podrían causar los polímeros sobre el medio ambiente desde su producción hasta el fin de su vida útil. En la actualidad, hay una serie de indicadores que se utilizan para medir el daño. Algunos de ellos se basan en el *Life Cycle Assessment* (LCA, Análisis del Ciclo de Vida), que es una herramienta que evalúa el impacto potencial sobre el ambiente de un producto, proceso o actividad a lo largo de todo su ciclo de vida mediante la cuantificación del uso de recursos y emisiones ambientales asociadas a lo largo de todo su ciclo de vida [81].

Una forma de evaluar el impacto ambiental de un producto en particular es medir la cantidad de energía no renovable que se utilizó durante su ciclo de vida. Esto considera tanto la energía requerida para el proceso en particular, como por motivos secundarios, por ejemplo, iluminación, transporte, etc.

Afortunadamente, los valores de la energía acumulada en un material, por unidad de masa, se encuentra tabulada para muchos de los materiales conocidos [69,82]. La Tabla 22 muestra valores estimativos de los materiales relevantes a este trabajo. No se cuenta con información de la mezcla PCLgMA/TPS, ya que no es un material comercial. En esta propiedad se consideran las energías requeridas sólo en la producción por unidad de masa del material sin conformar. A esta energía podría sumársele la requerida para procesar el material en su forma final (envase, film, etc). Sin embargo, las energías asociadas al procesamiento son muy inferiores y se consideran despreciables [69].

Tabla 22. Energía acumulada desde el "nacimiento" de los diferentes materiales [69,82].

Material	Energía acumulada en el cuerpo (MJ/kg).
PE	79
PP	95
PS	92
PET	85
TPS	25
PCL/TPS	48
PCL	83
PLA	50

Se observa que los materiales de origen natural (total o parcialmente) cuentan con requerimientos de energía mucho menores que los polímeros provenientes de fuentes no

renovables. Pero la energía requerida por unidad de masa, no es un indicador fiable, ya que una misma masa de dos materiales diferentes no será equivalente funcional o técnicamente. Es decir, que puede que para producir un envase funcional, se requiera mayor masa de un material que de otro. Por lo tanto, debería calcularse la energía por unidad funcional.

En la Tabla 23 se detallan las masas y energías requeridas suponiendo las unidades funcionales calculadas en la sección 5.2. El panorama es, ahora, bastante desalentador. Los resultados muestran que la mayoría de los polímeros biodegradables estudiados tendrían un mayor consumo energético que los commodities. La excepción es el PLA, que resulta una mejor alternativa en los casos de la vajilla descartable y la bolsa. El almidón queda muy mal posicionado en la escala y la incorporación de almidón en la policaprolactona (PCL/TPS) no produce mejoras en la cantidad de energía requerida.

Tabla 23. Energía acumulada en el uso de los diferentes materiales para algunas de las aplicaciones estudiadas.

Material	Vajilla		Envase		Bolsa	
	Masa (g)	E/u.f (MJ/u)	Masa (g)	E/u.f (MJ/u)	Masa (g)	E/u.f (MJ/u)
PE	2,4	0,19	5	0,40	3,96	0,31
PP	2,4	0,23	5	0,48	5,55	0,53
PS	1,8	0,17	3	0,28	-	-
TPS	16,4	0,41	28	0,70	146,34	3,66
PCL/TPS	6,8	0,33	13	0,62	13,51	0,65
PCL	4,4	0,37	8	0,66	5,42	0,45
PLA	2,2	0,11	11	0,55	5,11	0,26

En bibliografía se encuentran algunos resultados opuestos a estas tendencias, mostrando que los polímeros biodegradables siguen siendo una mejor alternativa [82]. Esta discrepancia estará asociada con las bajas propiedades mecánicas que se obtuvieron para el almidón en el presente trabajo, que dependen del tipo de almidón y plastificantes utilizados.

El defecto de esta forma de medición del impacto ambiental es que no considera el ciclo de vida completo. El análisis es válido siempre y cuando se suponga que la forma de fin de la vida es equivalente (se reciclan, reúsan o desechan todos los materiales por igual).

Sin embargo, existen otros indicadores basados en LCA que permiten tener en cuenta esto. Uno de ellos es la emisión de gases de efecto invernadero. *Patel y col.*[82] aseguran que los polímeros a base de almidón reducirían en un 20 y un 80% las emisiones de gases de efecto invernadero y el PLA, entre un 15 y un 20%. Sin embargo, un estudio similar enfocado en el impacto de bolsas biodegradables en Australia indica que las emisiones de gases de efecto invernadero serían entre un 5 y un 100% mayores que las de las bolsas de polietileno y lo atribuye principalmente a que los polímeros de origen natural requieren el uso de fertilizantes en su fuente [83]. Estos trabajos concluyen que el uso de polímeros biodegradables aumentan las emisiones de fosfatos y nitratos en los cursos de agua. Sin embargo, reducen considerablemente la cantidad de desechos depositados en ambientes marinos y terrestres.

Las principales diferencias radican en la forma en que se considere el fin de la vida útil. El estudio Australiano proponía que se reutilizarían un 20% de las bolsas de polietileno para diversas aplicaciones en el hogar, reciclando el 5% y desechando el resto. Para las bolsas biodegradables, en cambio, se suponía que un 10% se llevaría a centros de compostaje industrial y el resto se desearía. El estudio europeo consideraba la incineración del 80% de los materiales biodegradables y el compostaje del 20% restante, mientras que las bolsas de polietileno se incinerarían en su totalidad.

Esto indica que la forma en que se desechan los materiales al fin de la vida útil es un factor de extrema importancia en el LCA. La reutilización de un porcentaje de los bienes implica que se producirán menor cantidad en el ciclo de vida siguiente, reduciendo el impacto global en un período de tiempo. El reciclaje de los materiales implica que una menor cantidad de ellos será depositada en el suelo, y aunque se requiera un extra de energía para reprocesarlos, esta contribución es muy pequeña.

La principal conclusión que se extrae de este estudio es que el impacto ambiental dependerá mayormente de las medidas que se tomen al fin de la vida útil de los materiales. El uso de materiales biodegradables estará justificado si permiten ser reutilizados de la misma manera que los polímeros convencionales, y si al final de su vida útil pueden ser desechados en plantas de compostaje. El desecho de materiales biodegradables en vertederos convencionales no permitiría la efectiva degradación de los mismos por la escasez de agua y oxígeno, e incrementaría el impacto ambiental de estos materiales.

El uso de materiales biodegradables en bienes durables cuando sea posible (por ejemplo, bolsas reutilizables) y su posterior compostaje permitiría reducir al mínimo el impacto ambiental de estos polímeros. Desde este punto de vista, podrían volverse una excelente alternativa a los materiales utilizados actualmente, aunque sería necesario tener información de un LCA para esta condición.

El reciclaje de los materiales biodegradables se encuentra limitado. Se considera que las mezclas poliméricas y los polímeros que contienen almidón no son reciclables y se sabe poco de la posibilidad de reprocesar PCL y PLA. Por otro lado, esto requeriría la correcta identificación de los residuos para su posterior separación.

Una de las alternativas más atractivas en la actualidad consiste en utilizar polímeros biodegradables en bolsas para recolectar la basura degradable (orgánica). De este modo, se evitarían los problemas que producen las bolsas de plástico tradicionales al disminuir la permeabilidad de los gases y el vapor de agua, reduciendo la velocidad de degradación de los desechos. Otra posibilidad sería apuntar a reemplazar con materiales biodegradables a los polímeros difíciles de reciclar, como el PET y el PVC.

Más allá de las alternativas que se consideren, el éxito de estos materiales dependerá en gran medida de la disponibilidad de lugares donde llevar a cabo el compostaje y de la conducta de la sociedad a la hora de separar correctamente los residuos. Los programas de separación de residuos en Argentina mostraron una aceptación razonablemente buena por parte de la población, aunque todavía son pocas las ciudades que cuentan con centros de reciclaje [84–86].

5.4 Otros factores de importancia

Más allá de los efectos medioambientales que pueda tener el uso de polímeros biodegradables en la industria de envases y embalaje, finalmente será el consumidor quien determine el éxito de estos materiales. Mucha energía y dinero se pone en juego a la hora de determinar las tendencias y preferencias de los consumidores, ya que es sabido que este es un factor determinante.

Sondeos realizados en 2013 en diferentes lugares de Europa indican que gran parte de los consumidores tienen la tendencia de adquirir productos amigables con el medio ambiente. En Austria, esta proporción alcanza el 93%, en Alemania, un 90%, en Suecia corresponde al 89% y en otros países de esta región, un 60% aproximadamente. Algunos de estos consumidores están dispuestos a pagar más por un producto más ecológico, aunque el estudio concluye que podrían captarse más consumidores achicando la brecha de precios. Por otro lado, muchas veces los consumidores no están bien informados o no confían en que los productos sean, en efecto, beneficiosos para el medio ambiente. Otra cuestión de importancia es que el producto biodegradable sea igualmente funcional que el producto convencional, pues muchos consumidores son reacios a adquirirlos porque creen que tendrán una calidad inferior [6].

Un estudio realizado en EEUU observó el comportamiento de los consumidores en cuanto al uso de materiales biodegradables en macetas descartables. Los resultados demostraron que los consumidores estarían dispuestos a pagar hasta un 20% más por productos biodegradables o de menor impacto ambiental, siempre y cuando el producto se viera y pareciera funcionalmente idéntico al producto tradicional. Esto indica que el consumidor no está dispuesto a sacrificar calidad por un reducido impacto ambiental [87].

Finalmente, un estudio realizado en Australia mostró que un 70% de los encuestados no estaría dispuesto a pagar más por bolsas de plástico biodegradables. Sólo un 25% estaría dispuesto a pagar entre 0,01 y 0,10 AU\$ más por bolsas amigables con el medio ambiente [88].

Los resultados de estos estudios muestran tendencias diferentes para los consumidores de distintos lugares geográficos. En gran medida, la aceptación de materiales eco-amigables dependerá de factores culturales y de costumbre. Los países Europeos llevan años implementando medidas para mejorar la calidad del medio ambiente, y los consumidores han aprendido a considerar estas alternativas como mejores. Es muy difícil predecir qué grado de aceptación tendrían estos materiales en Argentina, ya que es un país con una historia y cultura muy diferentes a los europeos, aunque podría considerarse como una buena señal el hecho de que las políticas de separación de residuos hayan tenido un grado de adhesión razonable en un tiempo relativamente acotado [86].

Muchas veces, la decisión a la hora de la compra está influenciada por el reconocimiento de la marca y la familiaridad del producto. Por eso es de gran importancia que muchas de las marcas internacionales más conocidas estén incorporando materiales alternativos o soluciones que

disminuyan el impacto ambiental. Algunos ejemplos son Coca-Cola, Danone y P&G. Se espera que la introducción de bioplásticos en el mercado de este modo aumente el conocimiento del consumidor y la confianza en la calidad de estos materiales alternativos [47].

Por último, el uso de materiales biodegradables podría verse impulsado por medio de las legislaciones vigentes. Se están aplicando medidas legislativas en todo el mundo que tienden a reducir la utilización de plásticos no biodegradables para aplicaciones con tiempo de uso reducido. Un ejemplo es la ley 3.147 de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, que prohíbe la utilización de bolsas plásticas no biodegradables. Medidas similares se están aplicando en los estados en Estados Unidos, y Europa [89–91]. Este tipo de medidas legislativas junto con la mejora en infraestructura en centros de reciclaje y compostaje podrían impulsar nuevas tendencias en el uso de materiales alternativos y promover un mayor grado de utilización por parte del consumidor.

5.5 Conclusiones particulares

En esta sección se analizaron diferentes factores de importancia que determinarían el uso de polímeros biodegradables.

El estudio económico permitió estimar los precios de mercado que tendrían las mezclas biodegradables PCL/TPS y PCLgMA/TPS, suponiendo una planta ubicada en la República Argentina. Se estimaron precios 25 y 20% menores respectivamente en comparación con el precio actual de la policaprolactona. La estructura de costos se mostró dominada por el costo del material original, siendo la principal fuente de variaciones en el precio final de las mezclas. En cambio, la inversión inicial, aunque elevada, no tuvo gran impacto. No se calcularon las variaciones en el precio que podría producir el nivel de producción, ya que los costos variables representan más del 95% de la estructura de costos, por lo que se estima que serán mínimas. Se estudiaron diferentes aplicaciones para los materiales ensayados. En casi todos los casos, el PLA resultó una buena alternativa para el reemplazo de los polímeros convencionales. No ocurrió lo mismo con el TPS, la PCL ni sus mezclas. Además, la reducción de precio de las mezclas de PCL y almidón no fue suficiente para compensar la pérdida en las propiedades mecánicas, resultando en alternativas más costosas y con mayores requerimientos de material.

Se relevaron algunos resultados de la performance medioambiental de algunos de los polímeros biodegradables en estudio. Se concluyó que es posible reducir el impacto medioambiental si se trata los residuos biodegradables mediante el compostaje y se los utiliza la mayor cantidad de ciclos posible.

Finalmente, se estudiaron algunas tendencias del consumidor en Europa, EEUU y Australia. Se estimó que el consumidor no estará dispuesto a pagar más de un 20% por un producto de menor impacto ambiental. Además, para que la alternativa biodegradable sea aceptada, deberá contar con el mismo atractivo físico e igual performance que los productos convencionales.

6. Conclusiones finales

Este trabajo tuvo como objetivo el estudio y la comparación de diferentes factores que afectan al uso de materiales biodegradables y no biodegradables en aplicaciones de envases y embalajes. Se prepararon muestras de materiales biodegradables: policaprolactona, ácido poliláctico y almidón termoplástico. Además, se estudiaron las mezclas de PCL y TPS y los efectos de la presencia de PCLgMA como compatibilizante. Se ensayaron las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y de barrera de diferentes estos materiales biodegradables y de los polímeros no biodegradables más comúnmente utilizados en la industria de envases y embalajes. Finalmente, se analizaron diferentes factores de importancia que determinarían el uso de polímeros biodegradables, como efectos ambientales, factibilidad técnica y económica, y aspectos legales y sociales.

Dentro de los materiales ensayados, el PLA fue el más prometedor, mostrando propiedades mecánicas cercanas a las de polímeros convencionales, costo razonablemente bajo y versatilidad en su uso, haciéndolo apto para la mayor parte de las aplicaciones estudiadas. Otros polímeros biodegradables no presentaron ventajas claras. El almidón presentó propiedades mecánicas reducidas y dificultades en su procesamiento, que lo hicieron poco aplicable para los usos actuales relacionados a envases y embalajes. Las mezclas PCL/TPS y PCLgMA/TPS no mostraron mejoras relevantes en las propiedades mecánicas. Se estimó que al mezclar almidón y policaprolactona se lograrían reducciones del 20 al 25% en los precios respecto del precio actual de la policaprolactona. Sin embargo, la reducción en el precio no fue suficiente para compensar la pérdida en las propiedades mecánicas, resultando en alternativas más costosas y con mayores requerimientos de material.

Respecto del impacto ambiental, algunos estudios indicaron que el uso de polímero biodegradables en lugar de los convencionales no es beneficioso para el medio ambiente. Sin embargo, en estos casos se consideraron un muy bajo grado de compostaje de los residuos y una vida útil mucho menor que para los polímeros utilizados actualmente. Esta tendencia podría invertirse, si se trata los residuos biodegradables mediante el compostaje y se los utilizara la mayor cantidad de ciclos posible.

Finalmente, la optimización del impacto ambiental de materiales biodegradables podría generar la necesidad de estudiar la evolución de las propiedades mecánicas de estos

materiales a lo largo del tiempo con el objetivo de establecer con certeza el número de veces que el producto podría reutilizarse antes de que deba desecharse por no cumplir con los requisitos mínimos de la aplicación seleccionada. Además, el estudio de la biodegradabilidad en diferentes condiciones de compostaje industrial podría permitir optimizar este proceso para reducir al mínimo el impacto ambiental.

7. Referencias

1. Plastics - The facts. Plastics Europe - Association of Plastics Manufacturers; 2013.
2. Ojeda T. Polymers and the Environment. In: Yılmaz F, editor. Polymer Science. 2013. p. 1–33.
3. Plastics Identification Code [Internet]. [cited 2014 Mar 28]. Available from: <http://www.gprecycling.co.za>
4. Plastics Identification Code [Internet]. Oregon State University. [cited 2014 Mar 28]. Available from: <http://oregonstate.edu>
5. Buxbaum M. Plastics Packaging Waste [Internet]. 2013 [cited 2014 Mar 28]. Available from: <http://www.inspirationgreen.com>
6. Attitude of europeans towards building the single market for green products. Flash Eurobarometer - TNS Polytical & Social; 2013.
7. Platt DK. Biodegradable Polymers - Market Report. Shawbury: Smithers Rapra Limited; 2006.
8. Wang Q, Nomura CT. A survey of Biodegradable Plastics in the U.S. 2010.
9. Khare A. Studies Toward Producing Eco-Friendly Plastics. J Plast Film Sheeting. 2006 Jul 1;22(3):193–211.
10. Sarazin P, Li G, Orts WJ, Favis BD. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. Polymer (Guildf). 2008;49:599–609.
11. Avérous L, Pollet E. Biodegradable Polymers. In: Avérous L, Pollet E, editors. Environmental Silicate Nano-Biocomposites. London: Springer London; 2012.
12. Gross R a, Kalra B. Biodegradable polymers for the environment. Science [Internet]. 2002 Aug 2;297(5582):803–7. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12161646>
13. Jiang L, Zhang J. Biodegradable Polymers and Polymer Blends. Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications. Elsevier; 2013. p. 109–28.
14. Bordes P, Pollet E, Avérous L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. Prog Polym Sci. 2009;34(2):125–55.
15. Ahmed J, Auras R, Kijchavengkul T, Varshney SK. Rheological, thermal and structural behavior of poly(-caprolactone) and nanoclay blended films. J Food Eng. 2012;111:580–9.
16. Averous L, Moro L, Dole P, Fringant C. Properties of thermoplastic blends : starch – polycaprolactone. 2000;41:4157–67.

17. Shanks R, Kong I. Thermoplastic Starch. In: El-Sonbati A, editor. Thermoplastic Elastomers. InTech; 2012. p. 95–116.
18. Avella M, De Vlieger JJ, Errico ME, Fischer S, Vacca P, Volpe MG. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chem.* 2005;93:467–74.
19. Carvalho AJF. Starch : Major Sources , Properties and Applications as Thermoplastic Materials. In: Ebnesajjad S, editor. Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications. Elsevier; 2013. p. 129–52.
20. Wu CS. Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite. *Polym Degrad Stab.* 2003;80:127–34.
21. Guarás MP. Obtención y caracterización de nanocompuestos basados en mezclas de policaprolactona/almidon termoplástico. Universidad Nacional de Mar del Plata; 2013.
22. Jacob J, Jian T, Zhihong Y, Mrinal B. Synthesis and characterization of anhydride-functional polycaprolactone. *J Polym Sci.* 1997;35(Part A: Polymer Chemistry):1139–48.
23. Tadmor Z, Gogos CG. Principles of Polymer Processing. John Wiley & Sons; 2006.
24. Avella M, Errico ME, Laurienzo P, Martuscelli E, Raimo M, Rimedio R. Preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites. *Polymer (Guildf)* [Internet]. 2000 May;41(10):3875–81. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386199006631>
25. Auras RA, Lim L-T, Selke SEM, Tsuji H. Poly(Lactic Acid) [Internet]. Auras R, Lim L-T, Selke SEM, Tsuji H, editors. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2010 [cited 2014 Jan 22]. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470649848>
26. Maleic Anhidride, Material Safety Data Sheet [Internet]. International Program on Chemical Safety, European Commission. 2012. Available from: www.inchem.org
27. Wypych G. Handbook of Plasticizers. Toronto: ChemTec Publishing; 2013.
28. Wilhelm HM, Sierakowski MR, Souza GP, Wypych F. Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydr Polym.* 2003;52:101–10.
29. Lim L-T, Auras R, Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Prog Polym Sci* [Internet]. 2008 Aug [cited 2014 Feb 21];33(8):820–52. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670008000373>
30. Huang Y-P, Xu X, Luo X, Ma D. Molecular Weight Dependence of the Melting Behavior of Polycaprolactone. *Chinese J Polym Sci.* 2002;20(1):45–51.
31. Maleic Acid, Material Safety Data Sheet [Internet]. Royal Society of Chemistry; 2014. Available from: <http://www.chemspider.com>

32. Hong CK, Kim MJ, Oh SH, Lee YS, Nah C. Effects of polypropylene-g-(maleic anhydride/styrene) compatibilizer on mechanical and rheological properties of polypropylene/clay nanocomposites. *J Ind Eng Chem.* 2008;14:236–42.
33. Ahamed S, Jones FR. A Review of Particulate Reinforcement Theories for Polymer Composites. *J Mater Sci.* 1990;25:4933–42.
34. Folkes MJ, Hope PS, editors. *Polymer blends and alloys.* 1st ed. Cambridge: Blackie Academic & Professional and imprint of Chapman & Hall; 1993.
35. Franck. *Understandig Rheology of Thermoplastic Polymers.* TA Instruments;
36. *High & Low Shear Rate Rheology.* Innovative Plastics, Sabic; 2013.
37. Coserea RM, Dimonie D, Dimonie M, Hubca G. Some aspects concerning the rheology of biodegradable starch based materials. . *Universitatea Politehnica Bucuresti, Scientific Bulletin Series B;* 2010.
38. Hemphill J, Weaver L. *High Melt Strength Polyolefin Elastomers for Extrusion Profiles, Thermoforming and Extrusion Blow Molding.* The Dow Chemical Company Specialty Plastics and Elastomers; 2007.
39. *Blow Moulding Processing Manual.* DuPont Engineering Polymers;
40. Karl M, Nalawade S, Maschke A, Djuric D, Kolter K. Stability of Pure and Plasticized Polymers for Hot Melt Extrusion. *The 37th Annual Meeting and Exposition of the Controlled Release Society;* 2010.
41. Rosen SR. *Thermoforming: Improving Process Performance.* Dearborn: Society of Manufacturing Engineers, Plastics Molders & Manufacturers Association of SME.; 2002.
42. Kostic M, Reifschneider LG. Design of Extrusion Dies. Lee S, editor. *Encyclopedia of Chemical Processing.* Tylor & Francis; 2006. p. 633–50.
43. Rosen SL. *Fundamental Principles of Polymeric Materials.* Second. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 1993.
44. Oakley P. *Reducing the water absorption of thermoplastic starch processed by extrusion.* University of Toronto; 2010.
45. Bikiaris D, Prinos J, Koustsopoulos K, Vouroutzis N, Pavlidou E, Frangis N, et al. LDPE/plasticized starch blends containig PE-g-MA copolymer as compatibilizer. *Polym Degrad Stab.* 1998;59:287–91.
46. Glyether® EJ-300 -Technical Data Sheet. JSI Co., Ltd.;
47. IfBB, EuBP. *Bioplastics Market [Internet].* European Bioplastics. 2013 [cited 2014 Mar 19]. Available from: <http://en.european-bioplastics.org>

48. Mueller H. How to Select the Right Pelletizer. *Plastics Technology* [Internet]. 2011 May; Available from: <http://www.ptonline.com>
49. EBG Dry-Cut Belt Conveyor Pelletizing System [Internet]. automatik pelletizing systems, maag; Available from: www.maag.com
50. Huneault M a., Li H. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. *Polymer (Guildf)*. 2007 Jan;48(1):270–80.
51. Saiah R, Gattin R, Sreekumar PA. Properties and Biodegradation Nature of Thermoplastic Starch. In: El-Sonbati A, editor. *Thermoplastic Elastomers*. InTech; 2012. p. 57–78.
52. Parque Industrial General Savio [Internet]. Consorcio de Administración Parque Industrial y Tecnológico Gral. M. Savio. Mar del Plata: Consorcio de Administración Parque Industrial y Tecnológico Gral. M. Savio; [cited 2014 Mar 19]. Available from: <http://www.estrucplan.com.ar>
53. Single Screw Extruder Model PCS-11D. DEGOLD;
54. High efficient twin screw extruder model SJSZ. Vast Sea;
55. Twin Screw Extruder-pelletizer model HYX-75B. Hongyunxiang;
56. Wessel HE. New Graph Correlates Operating Labor Data for Chemical Process. *Chem Eng*. 1952;59(7):209.
57. Tarifas para el transporte de granos y derivados. Confederación Argentina del Transporte Automotor de Cargas; 2013.
58. Carey D. Apollo Fueled by \$9.6 Billion Profit on Debt Beats Peers. *Bloomberg - Business, Financial & Economic News* [Internet]. New York; 2013; Available from: <http://www.bloomberg.com>
59. Braskem invests R\$ 77 million to expand Isoprene production capacity [Internet]. Braskem Website. 2005 [cited 2014 Mar 19]. Available from: <http://www3.braskem.com.br>
60. Axion-Consulting. Final report A financial assessment of recycling mixed plastics in the UK Financial modelling and assessment of mixed plastics separation and reprocessing on a commercial scale in the UK [Internet]. Banbury; 2009. Available from: www.wrap.org.uk/mixedplastics
61. Dania O. *Plastics Recycling Business Plan* [Internet]. [cited 2014 Mar 19]. Available from: <http://www.bplans.com>
62. Growth, Profitability and Financial ratios for Solvay SA [Internet]. Morningstar Website. [cited 2014 Mar 19]. Available from: <http://www.morningstar.com/>
63. Bazzan G. Analistas esperan una inflación del 35% y un dólar a \$9,91 a fin de año. *Diario Clarín*. Buenos Aires; 2014 Mar 19;18.

64. Tasas de interés - Plazo fijo tradicional [Internet]. [cited 2014 Mar 19]. Available from: www.bancogalicia.com/
65. Wende P. Para ahorristas: cómo es Boden 2015, bono estrella. *Ámbito Financiero* [Internet]. Buenos Aires; 2012 Jul 30; Available from: <http://www.ambito.com>
66. Lin CB. High polymer prices make PLA an attractive alternative - NatureWorks [Internet]. ICIS News. 2013. Available from: <http://www.icis.com>
67. Poly(Lactic Acid) [Internet]. Bio-Plastics. 2013 [cited 2014 Mar 28]. Available from: <http://www.bio-plastics.org/>
68. Polycaprolactone [Internet]. Bio-Plastics. 2013 [cited 2014 Mar 28]. Available from: www.bio-plastics.org
69. Ashby MF. *Materials Selection in Mechanical Design*. 4th ed. Oxford: Elsevier Ltd; 2011.
70. Resin Markets [Internet]. The Plastics Exchange. 2014 [cited 2014 Mar 24]. Available from: www.theplasticsexchange.com
71. ICB. Market players are upbeat for the prospects of bioplastics [Internet]. 2013 [cited 2014 Mar 28]. Available from: <http://www.icis.com>
72. Sherman LM. Prices Up, Except for PP. 2014; Available from: <http://www.ptonline.com>
73. Plastics Price Report [Internet]. European Plastics News. 2014. Available from: <http://www.europeanplasticsnews.com>
74. Shorten DW. Applications of Polymer Composites in packaging, handling and storage. In: Richardson MOW, editor. *Polymer Engineering Composites*. London: Applied Science Publishers Ltd; 1977. p. 535–54.
75. Kim S, Kim B. A laboratory session development: study of mechanical properties of petroleum-based plastic compost bag and biodegradable plastic compost bag. American Society for Engineering Education; 2008.
76. Buckley J, Halliday A, Lewis A, Druminski D, Shivkumar S. Mechanical properties and degradation of commercial biodegradable plastic bags. ANTEC. 2011;
77. Bioplastics packaging - Combining performance with sustainability [Internet]. Berlin; 2014. Available from: www.european-bioplastics.org
78. Yam KL. *Encyclopedia of packaging technology*. Third. Yam KL, editor. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.; 2009.
79. Auras R, Lim L-T, Selke SEM, Tsuji H. *Poly(Lactic Acid) - Synthesis, structures, properties, processing and application*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 2010.
80. El empaque tipo sachet [Internet]. QuimiNet; 2012 [cited 2014 Mar 24]. Available from: <http://www.quiminet.com>

81. Hauschild M, Olsen S, Poll CF, editors. Risk Assessment and Life Cycle Assessment. Environmental Strategies, Nordic Workshop. Copenhagen: Nordic Council of Ministers; 2000.
82. Patel M, Bastioli C, Marini L, Würdinger GE. Environmental assessment of bio-based polymers and natural fibers. Utrecht: Utrecht University, Department of Science, Technology and Society; 2004.
83. Excelplas. The impacts of degradable plastic bags in Australia. Melbourne: Department of Environment and Heritage; 2004.
84. En 2014, la Separación de Residuos en Origen en Mar del Plata ya será obligatoria. El Atlántico. Buenos Aires; 2013 May 15;
85. Mackenzie M. Mar del Plata: ¿Funciona la separación y reciclado de residuos? Código Mar del Plata. Mar del Plata; 2013 Jul 5;
86. Patrone G. Separación de residuos: la zona sur muestra la menor aceptación. Punto Noticias. Mar del Plata; 2013 May 14;
87. Yue C, Hall CR, Behe BK, Campbell BL, Dennis JH, Lopez RG. Are Consumers Willing to Pay More for Biodegradable Containers Than for Plastic Ones? Evidence from Hypothetical Conjoint Analysis and Nonhypothetical Experimental Actuations. J Agric Appl Econ. 2010;42(4):757–72.
88. Camann A, Dragsbaek K, Krol S, Sandgren J, Song D. Properties, Recycling and Alternatives to PE Bags.
89. Legislative News, Studies and Analysis [Internet]. National Conference of State Legislations. 2014 [cited 2014 Mar 24]. Available from: <http://www.ncsl.org/>
90. European Union Law [Internet]. [cited 2014 Mar 8]. Available from: http://europa.eu/index_en.htm
91. European Environment & Packaging Law [Internet]. 2013 [cited 2014 Mar 24]. Available from: <http://www.eupackaginglaw.com>

8. Dificultades encontradas

Las principales dificultades encontradas durante el procesamiento tuvieron lugar a la hora de mantener la temperatura de mezclado constante. El mezclador utilizado no permitió un buen control y se obtuvieron variaciones importantes en la temperatura durante el ciclo de mezclado, que en algunos casos podrían haber llevado a la degradación de los materiales.

Por otro lado, no hubo evidencias de modificación química prevista de la PCL. Esto podría haberse debido al incorrecto almacenamiento del anhídrido maleico. Finalmente, la PCLgMA presentó grandes complicaciones en su manipuleo debido al incremento de su fragilidad durante su almacenamiento, introduciendo posibles fuentes de error en los resultados.

Respecto de las mediciones reológicas, en algunos casos no pudieron realizarse a la temperatura de ensayo. En el caso del almidón, el ensayo se llevó a cabo a dicha temperatura, pero al retirar el material, el mismo mantenía la integridad y no parecía haber llegado a fluir completamente, y es posible que no hubiese un contacto íntimo entre los platos y el material. Esto podría producir errores importantes en las mediciones reológicas. Por otro lado, las mezclas que incorporan TPS requirieron un aumento de temperatura de unos 20°C por encima de la temperatura de ensayo para conseguir un contacto óptimo con los platos. Finalmente, el poliestireno, se ensayó a una temperatura muy superior que la de mezclado, pues de otro modo no fue posible conseguir un flujo suficiente.

9. Trabajos a futuro

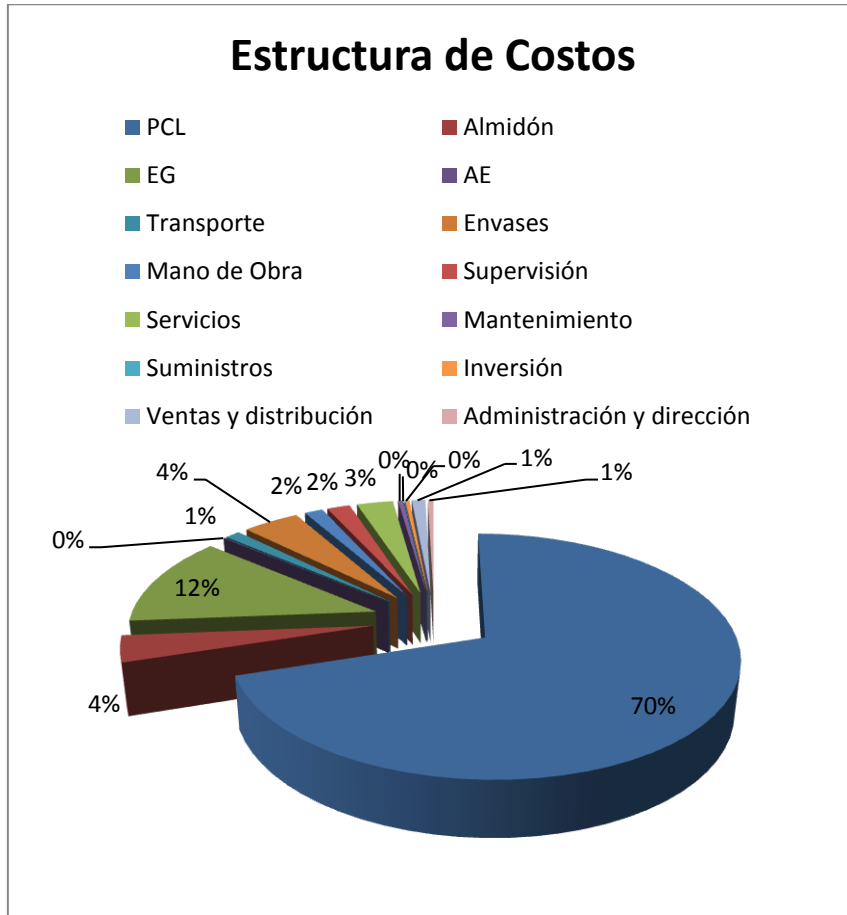
Se propone para trabajos posteriores mejorar el proceso de maleinización de la PCL e incorporar técnicas como NMR o similares para completar la caracterización de la reacción. Además, debería estudiarse grado de reacción óptimo que permita lograr la mejor combinación de propiedades y costo en las mezclas PCLgMA/TPS. Además, se propone realizar un análisis de factibilidad técnica para estudiar la posibilidad de llevar estos materiales a planta piloto.

En cuanto al ácido poliláctico, estudiar la posibilidad de realizar films con alto grado de transparencia. Además, podrían realizarse prototipos de PLA para algunas de las aplicaciones estudiadas y compararlos con su contrapartida no biodegradable. En cuanto al uso de plastificantes, se propone la búsqueda de otros sistemas que resulten más eficaces en aumentar la ventana de procesamiento.

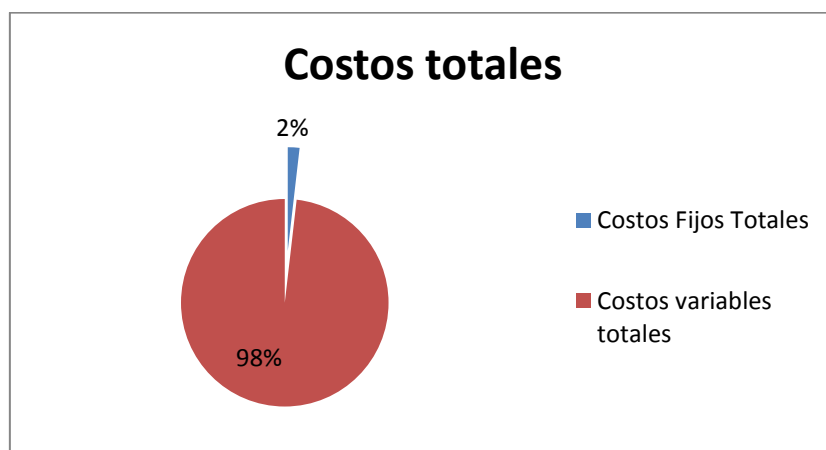
Por último, para mejorar las posibilidades de reducir el impacto ambiental, se sugiere el estudio de las propiedades mecánicas de los materiales biodegradables incluidos en este trabajo, a modo de determinar si es posible extender su vida útil en aplicaciones como bolsas plásticas.

10. Anexos

10.1 Estructura de costos de producción de mezclas PCL/TPS y PCLgMA/TPS.

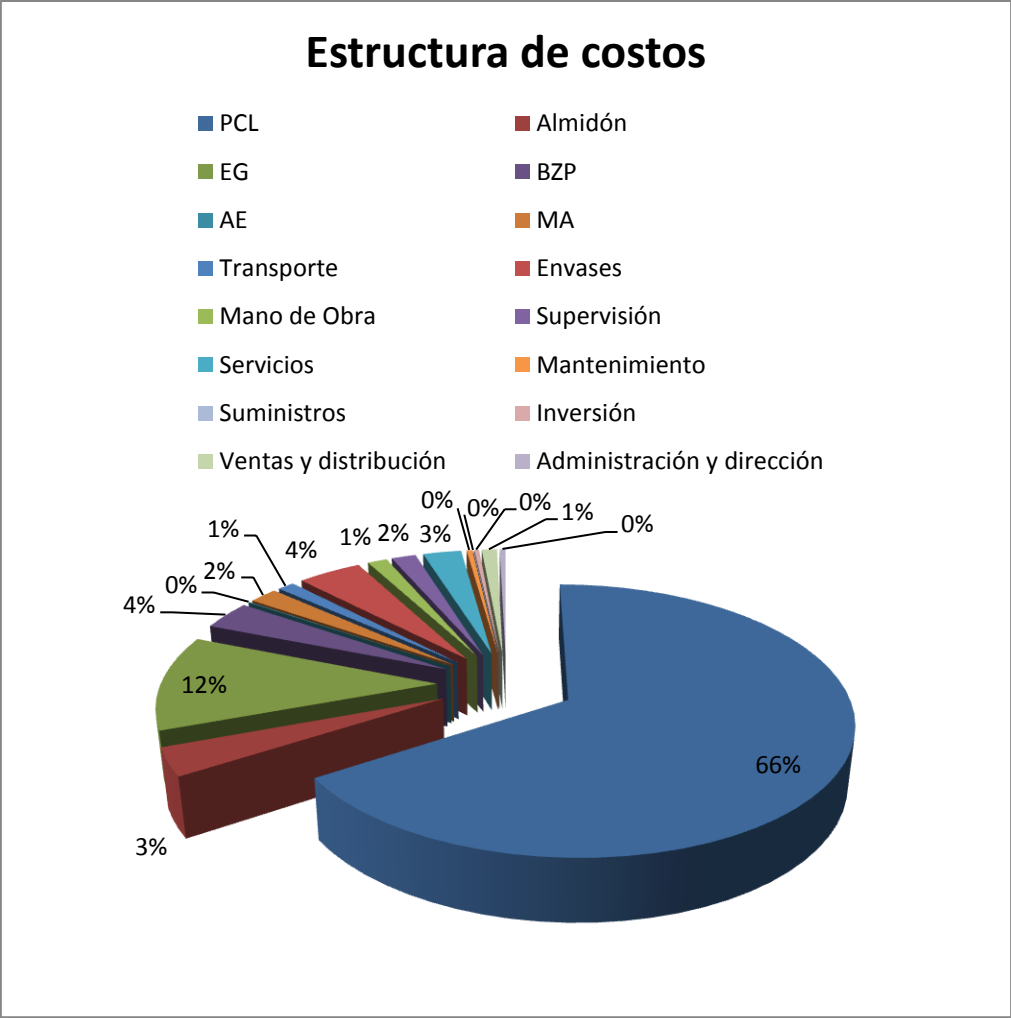


a.

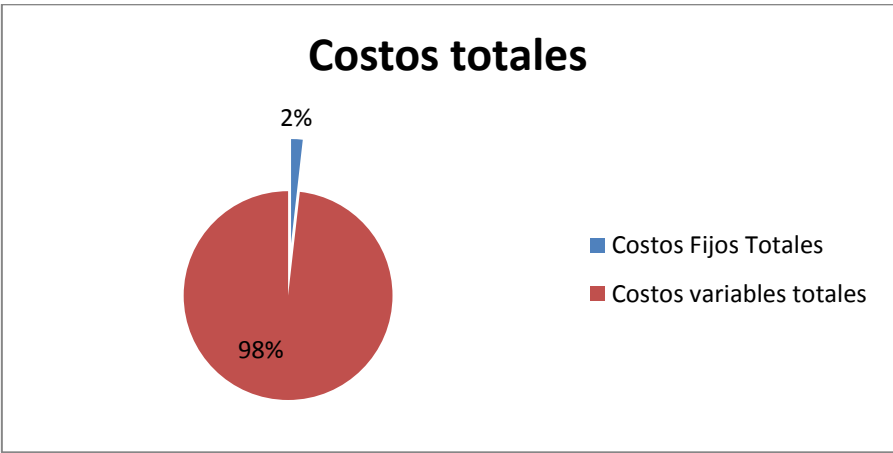


b.

Estructuras de costos de la producción de pellets PCL/TPS. (a) Detalle de costos. (b) Costos fijos vs costos variables.



a.



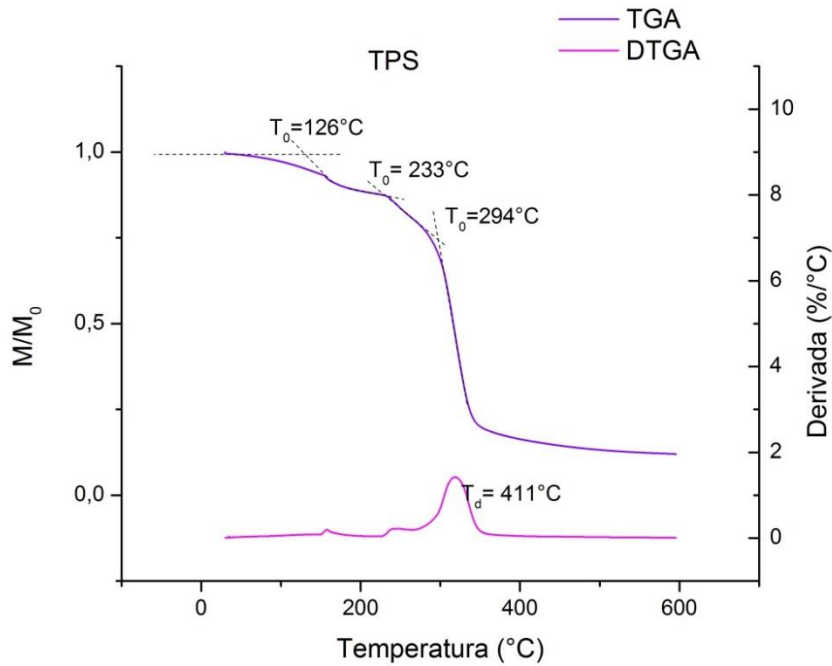
b.

Estructuras de costos de la producción de pellets PCLgMA/TPS. (a) Detalle de costos. (b) Costos fijos vs costos variables. AE: ácido esteárico, BZP: Peróxido de Benzoílo, EG: etilenglicol, MA: anhídrido maleico.

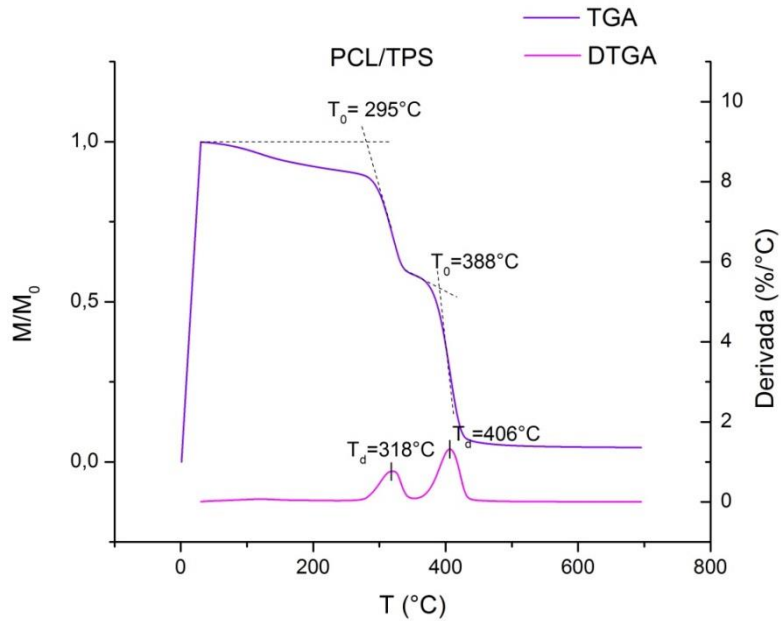
10.2 Gráficos de los ensayos realizados

10.2.1 TGA

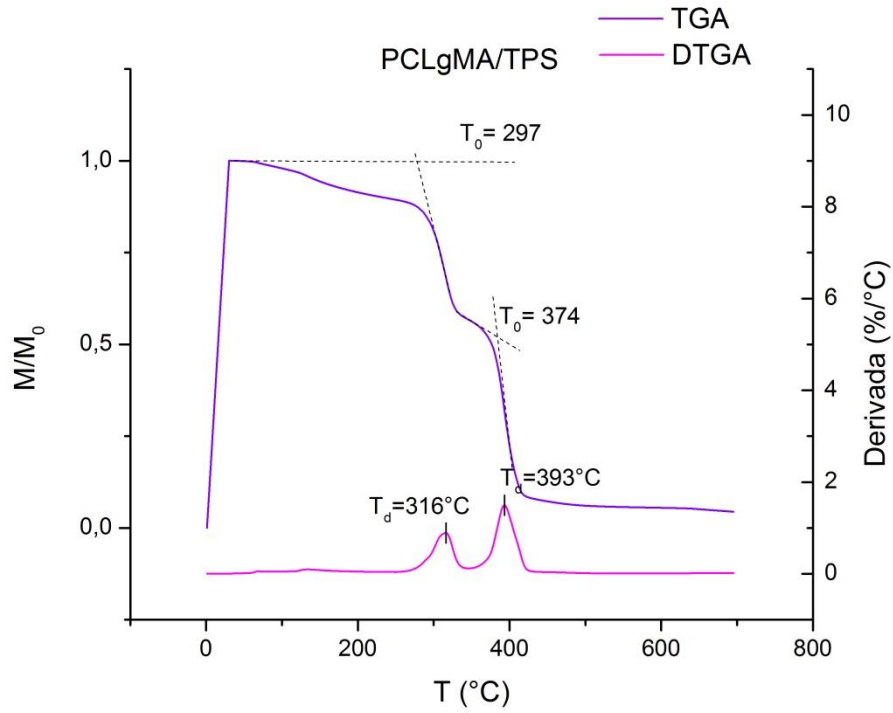
En esta sección se muestran los termogramas de las muestras restantes. M/M_0 es la relación de masa respecto de la inicial (masa residual). Se indican las temperaturas de inicio (T_0) y máxima velocidad de degradación (T_d).



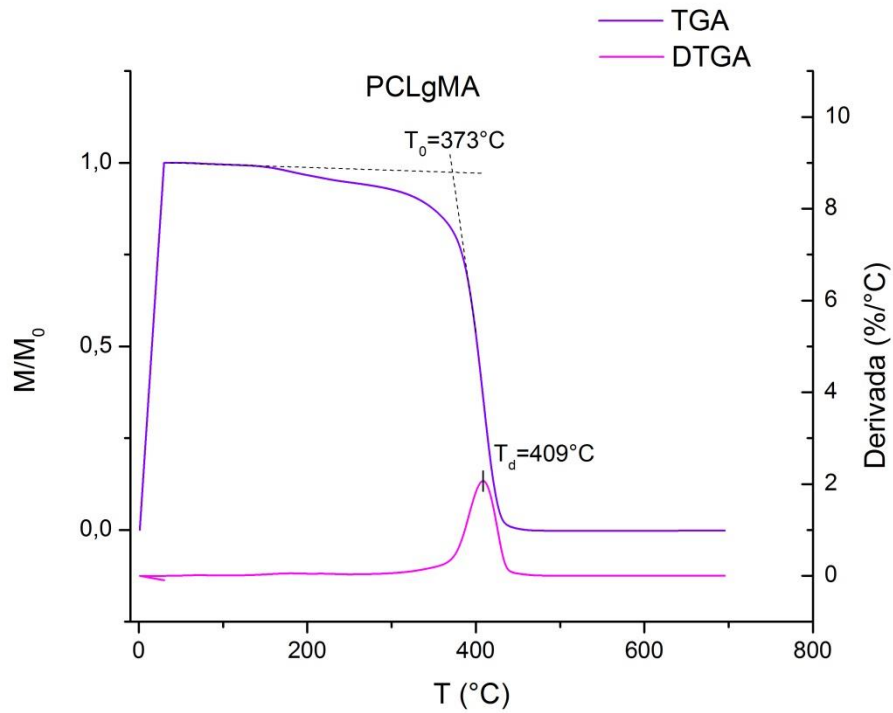
Termograma del almidón termoplástico (TPS).



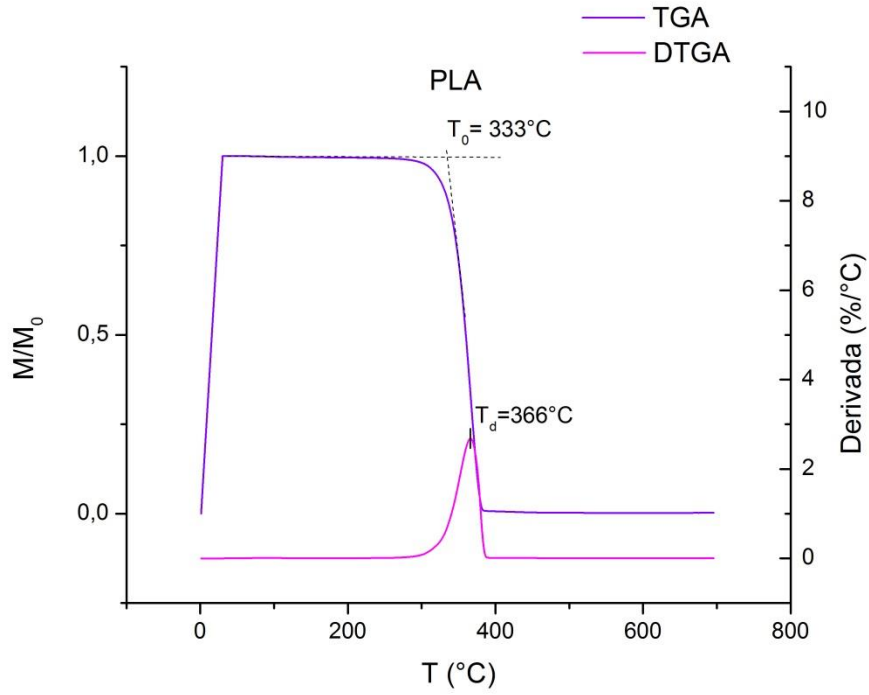
Termograma de la mezcla de policaprolactona y almidón.



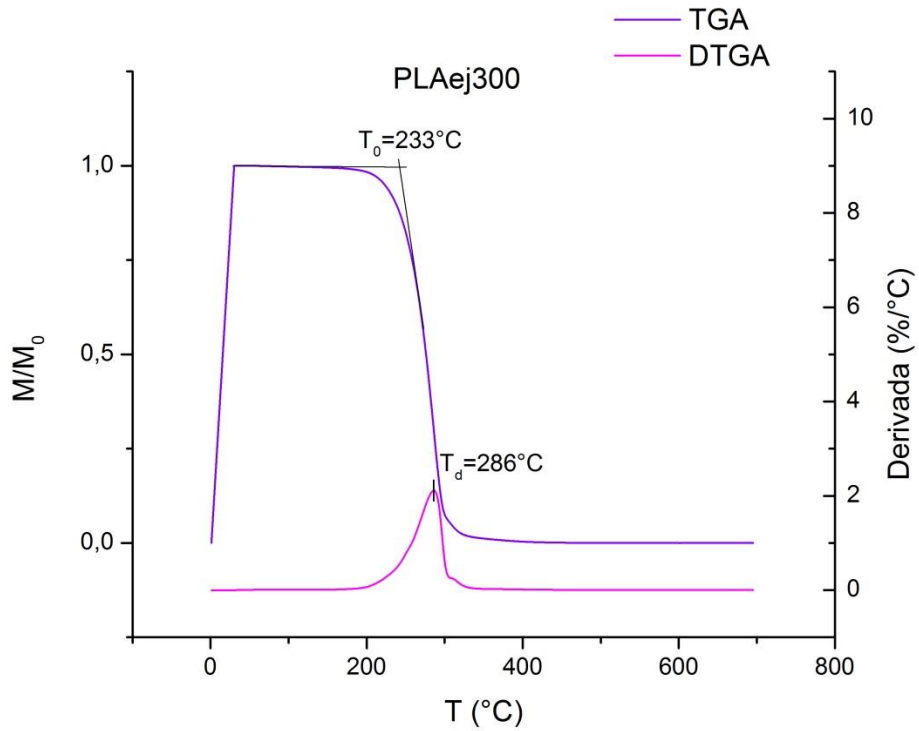
Termograma de la mezcla de policaprolactona modificada y almidón.



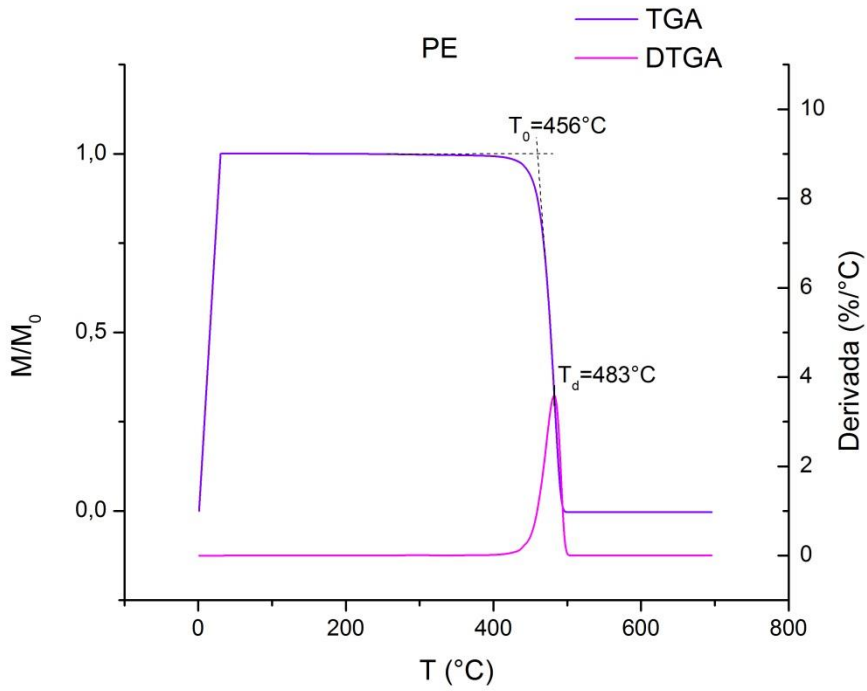
Termograma de la policaprolactona modificada.



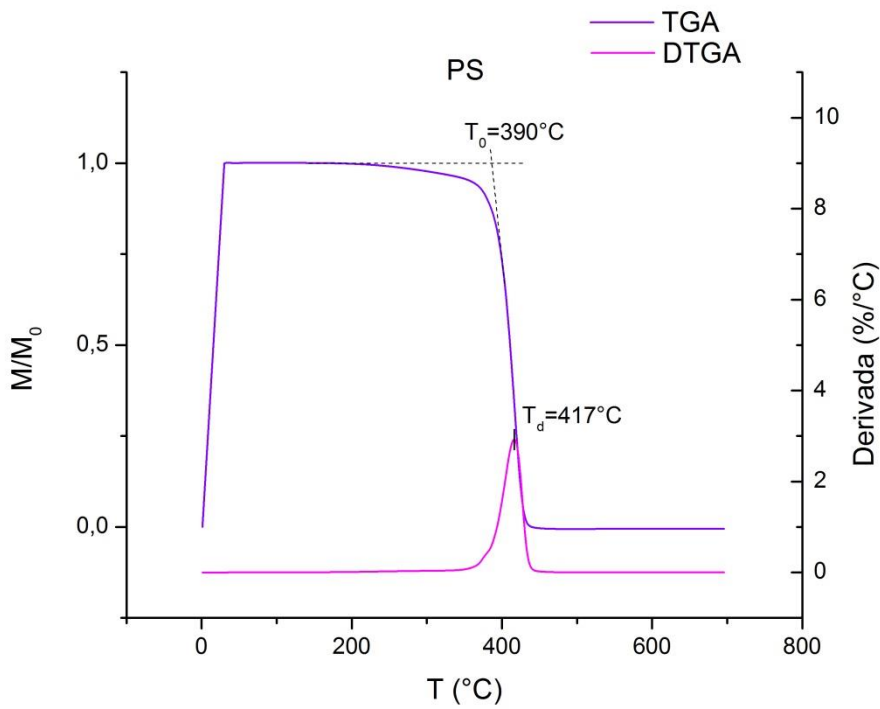
Termograma del ácido poliláctico.



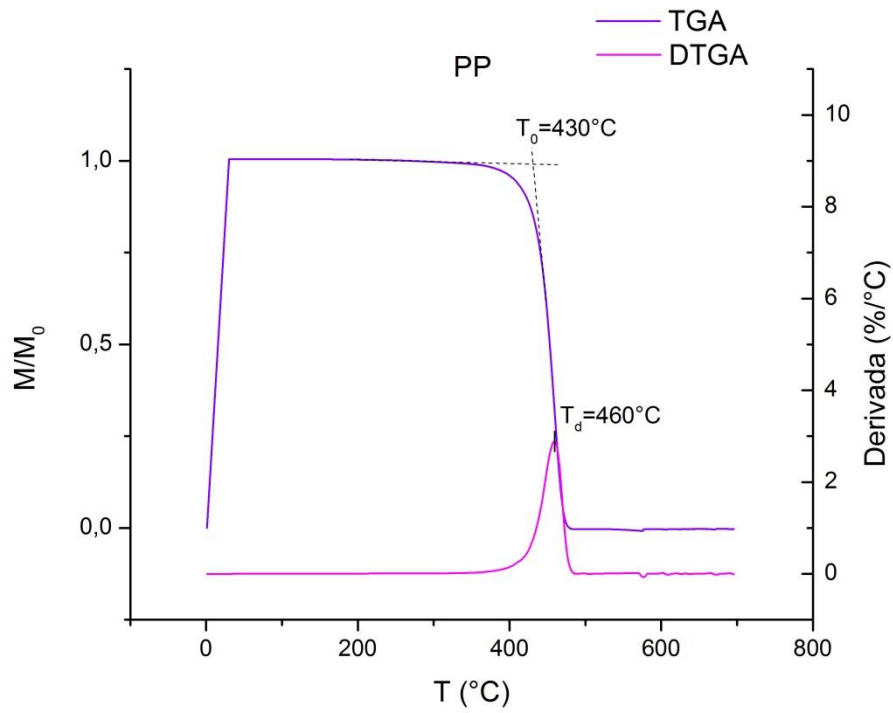
Termograma del ácido poliláctico plastificado.



Termograma del polietileno.

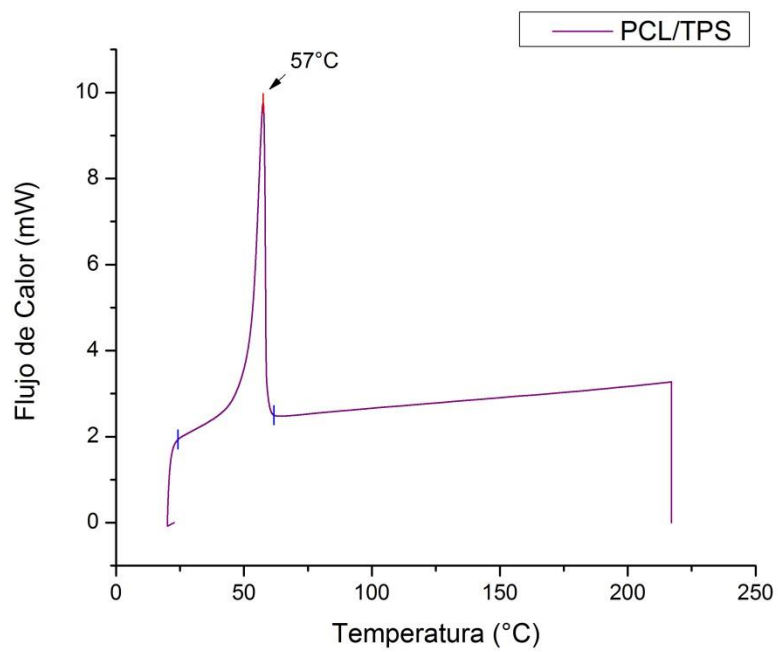


Termograma del poliestireno.

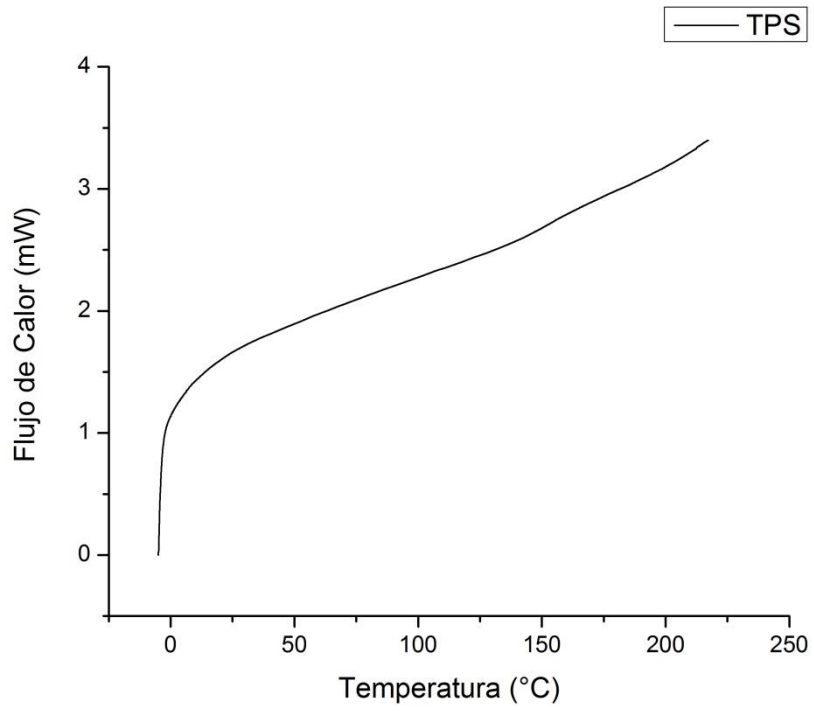


Termograma del polipropileno.

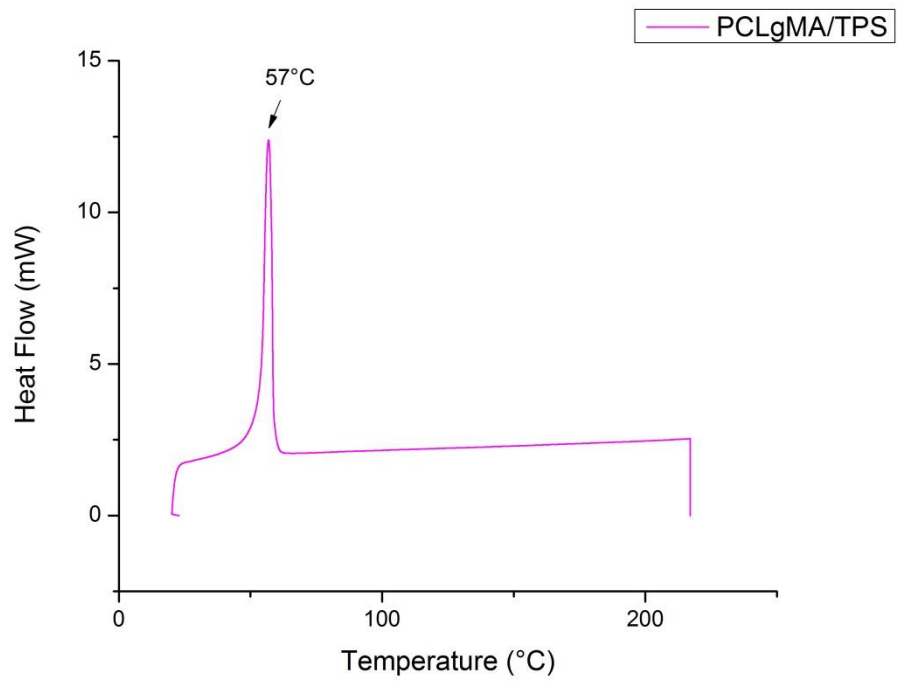
10.2.2 DSC



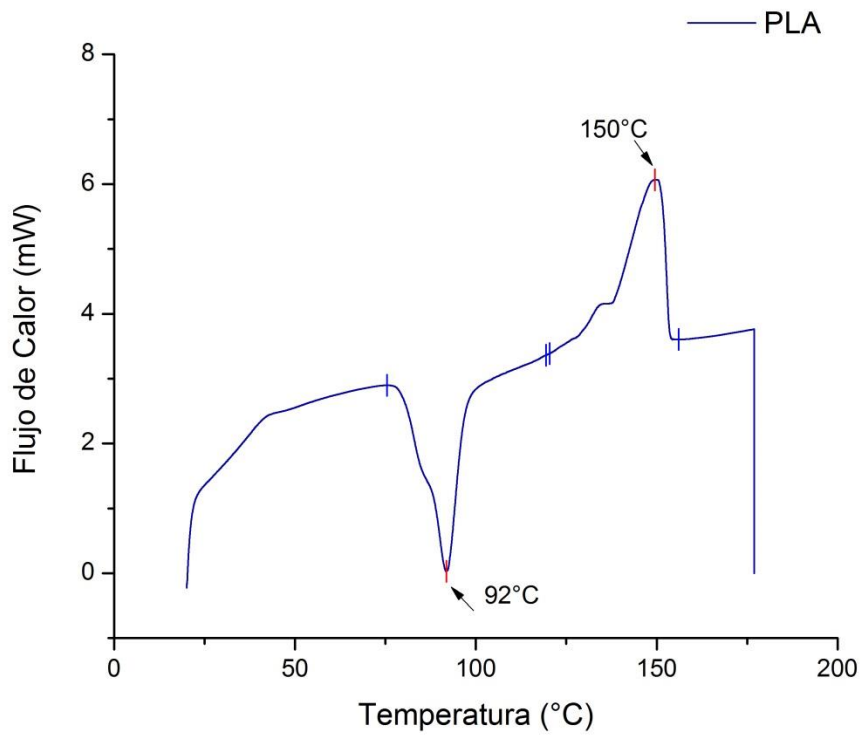
DSC de la mezcla policaprolactona/almidón



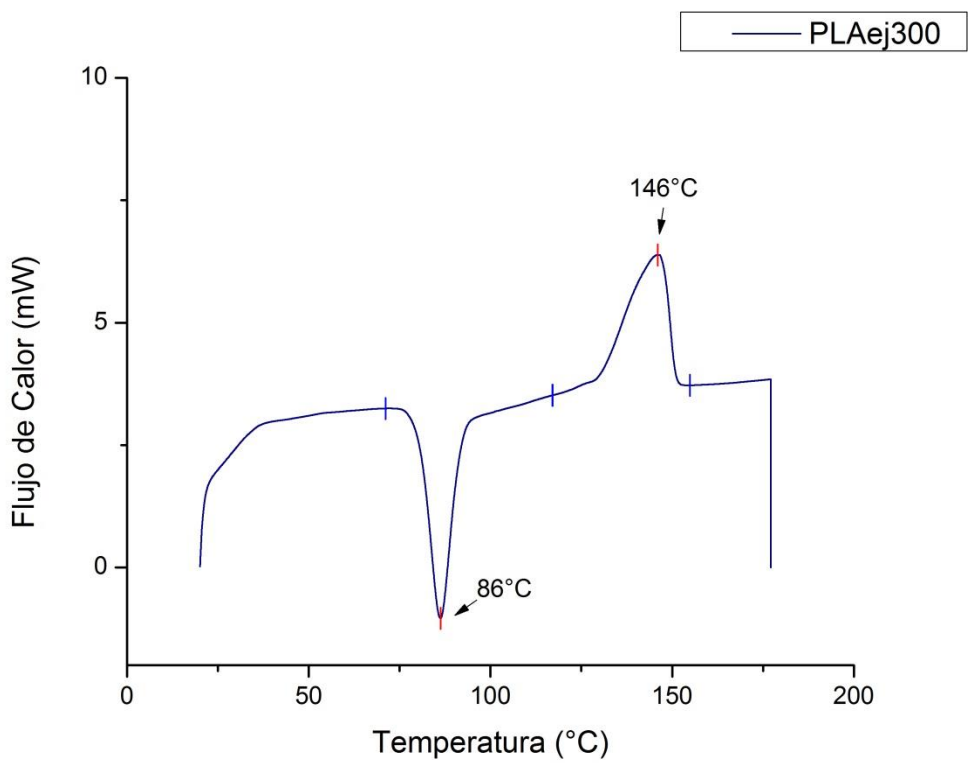
DSC del almidón



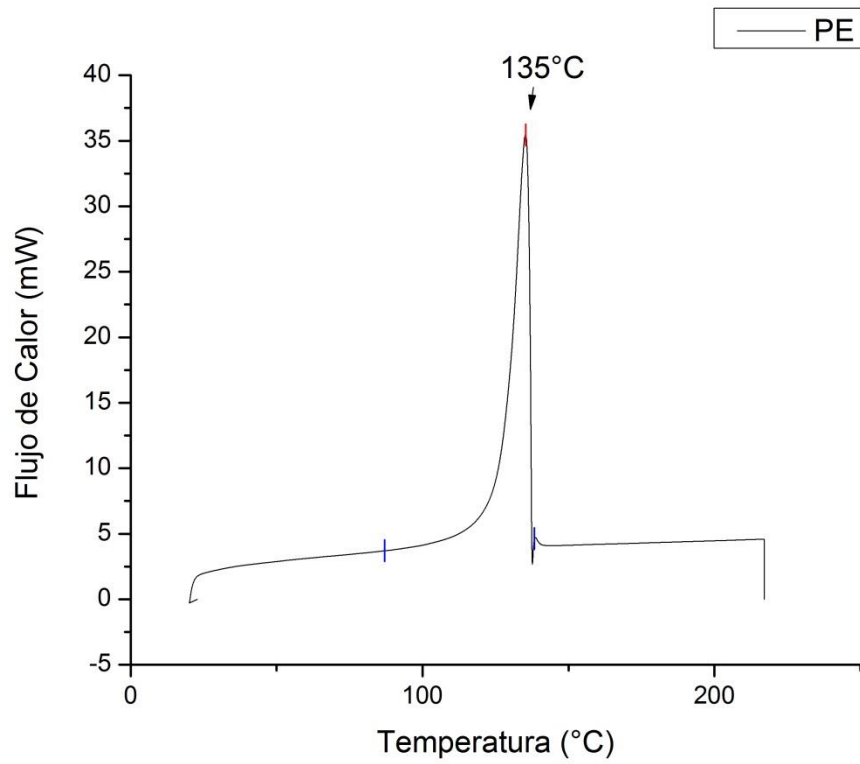
DSC de la mezcla policaprolactona modificada/almidón



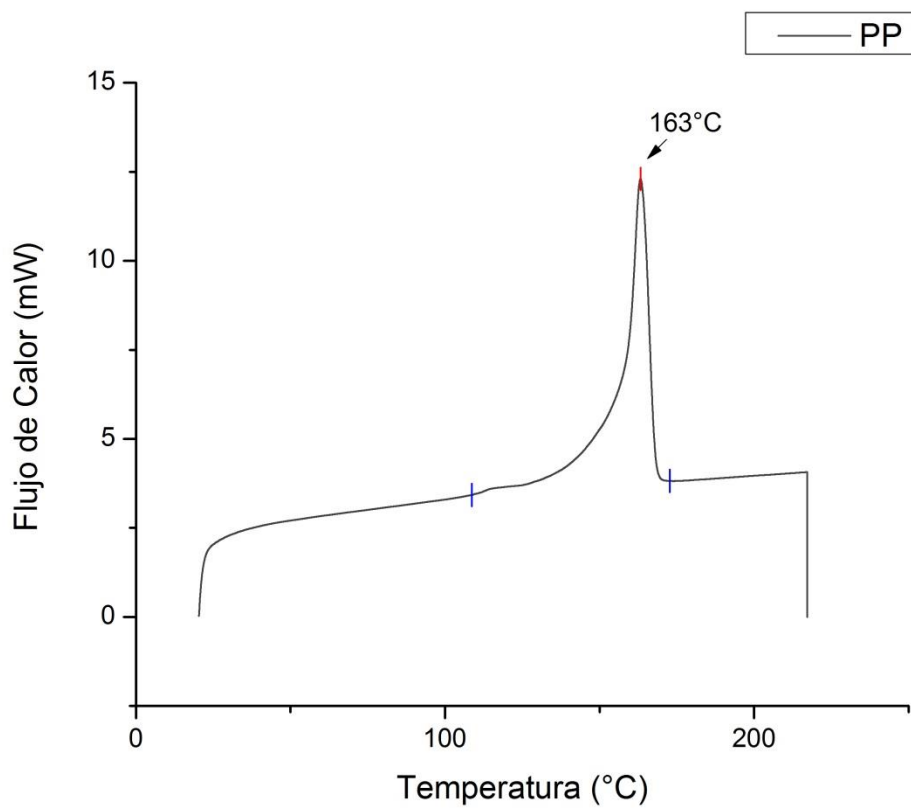
DSC del ácido poliláctico puro



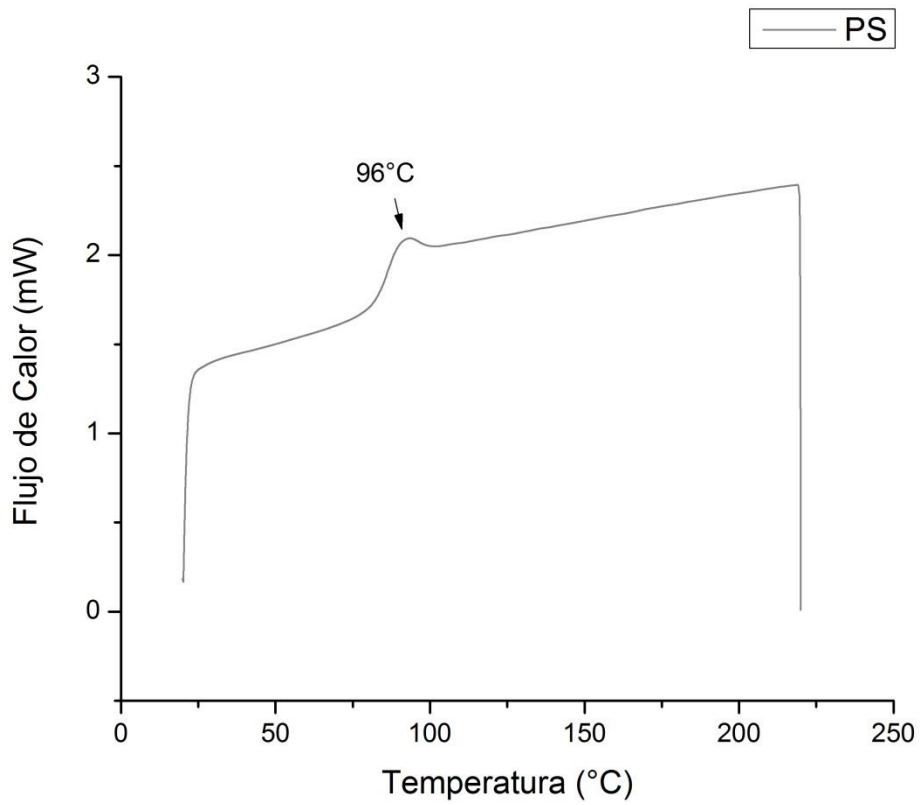
DSC del ácido poliláctico plastificado (PLAej300)



DSC del polietileno

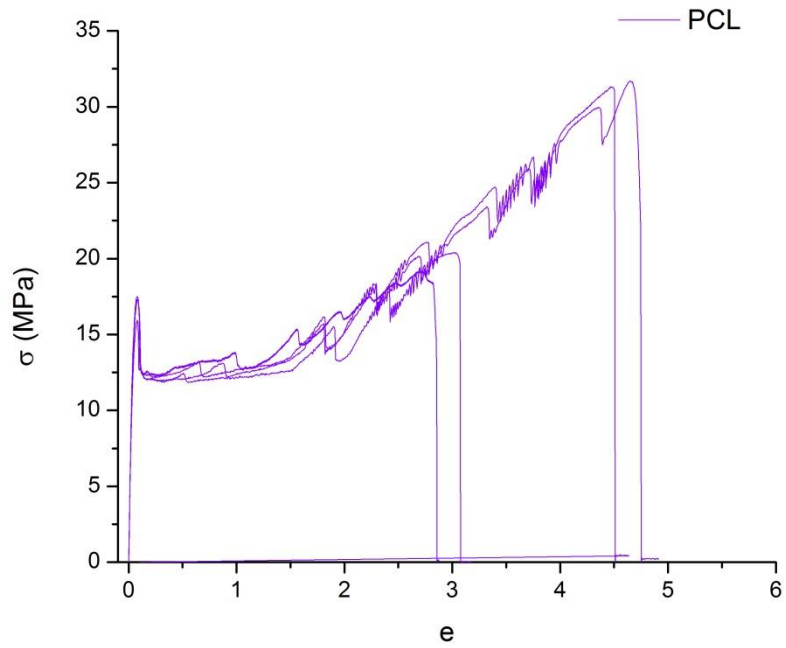


DSC del polipropileno

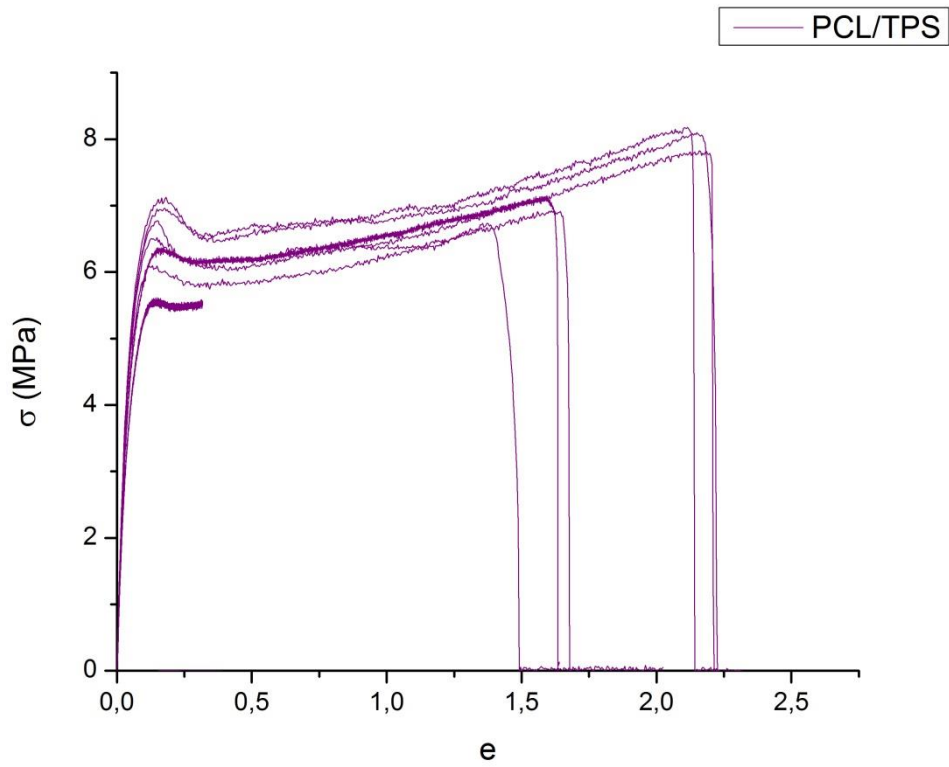


DSC del poliestireno

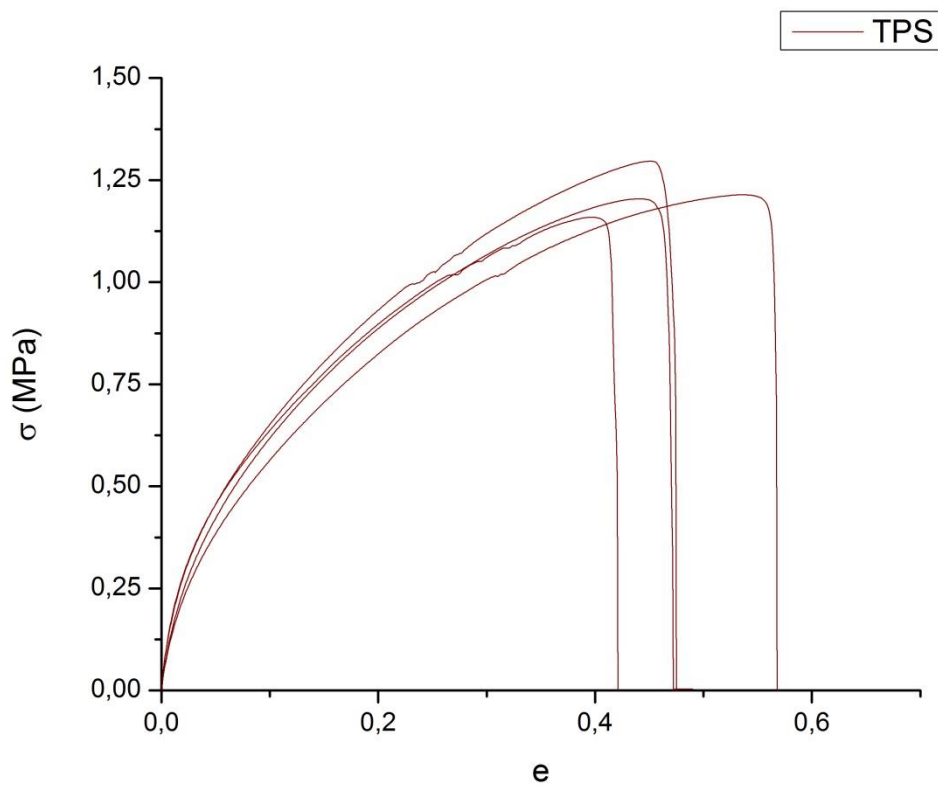
10.2.3 Tracción



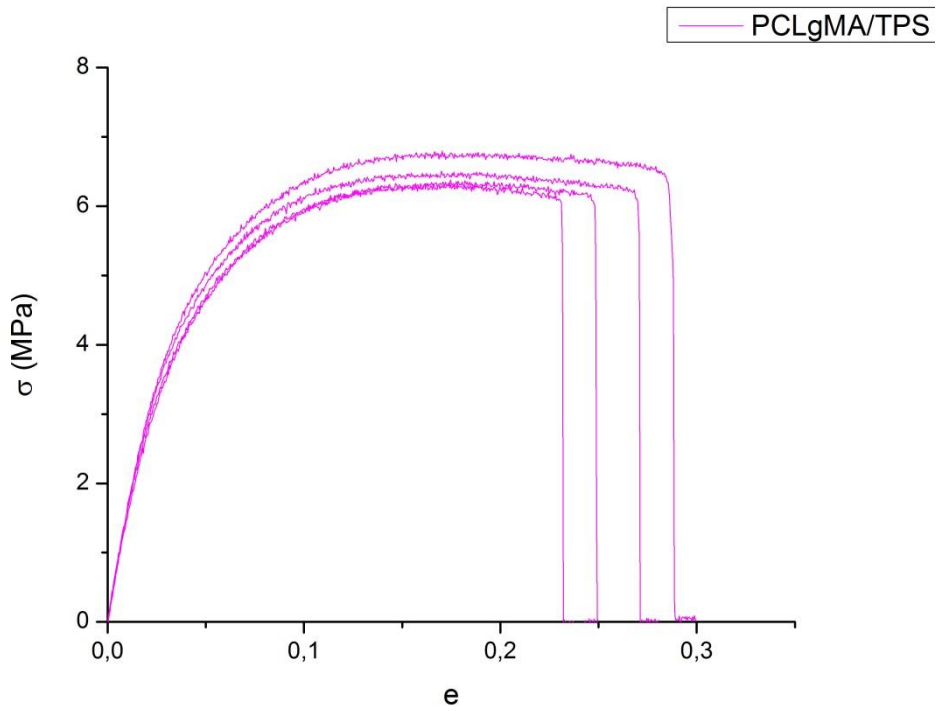
Curvas tensión-deformación de las muestras de policaprolactona.



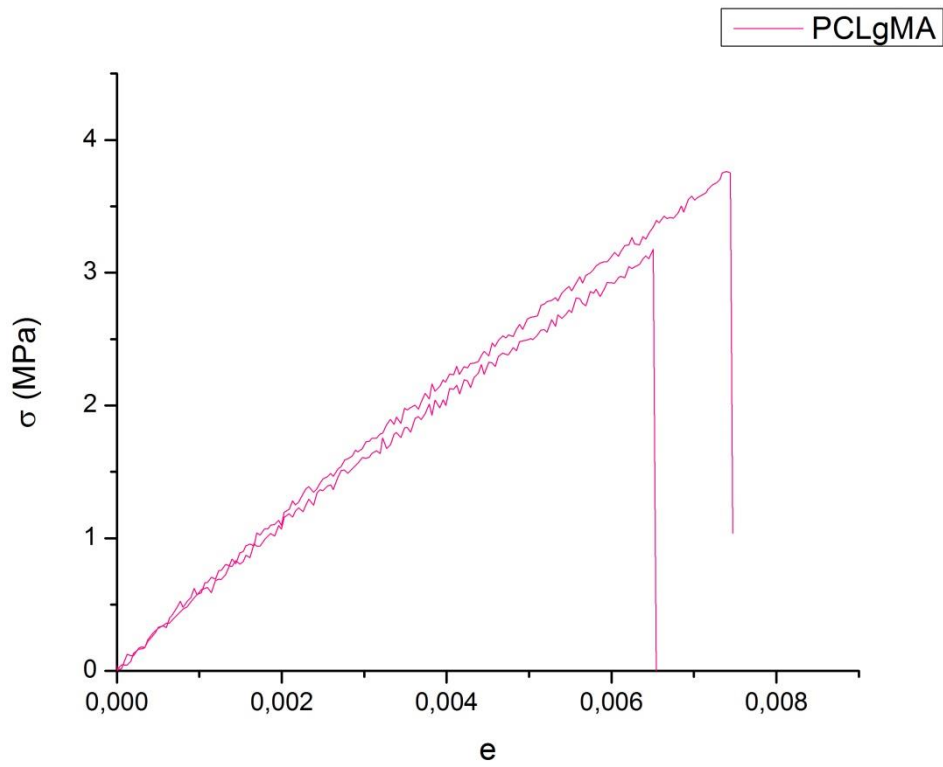
Curvas tensión-deformación de las mezclas de policaprolactona y almidón.



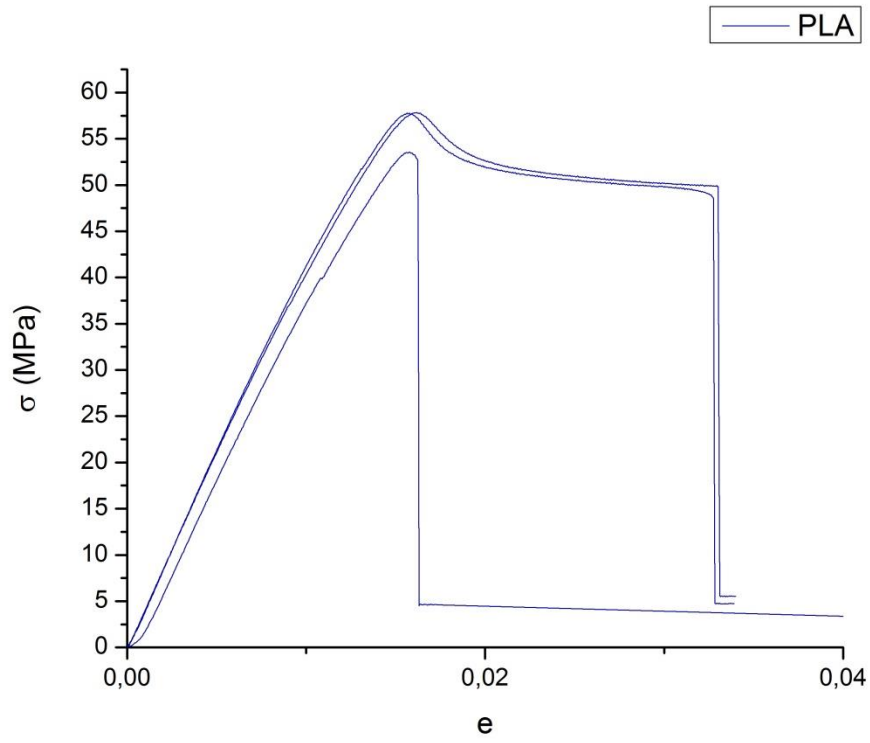
Curvas tensión-deformación de las muestras de almidón.



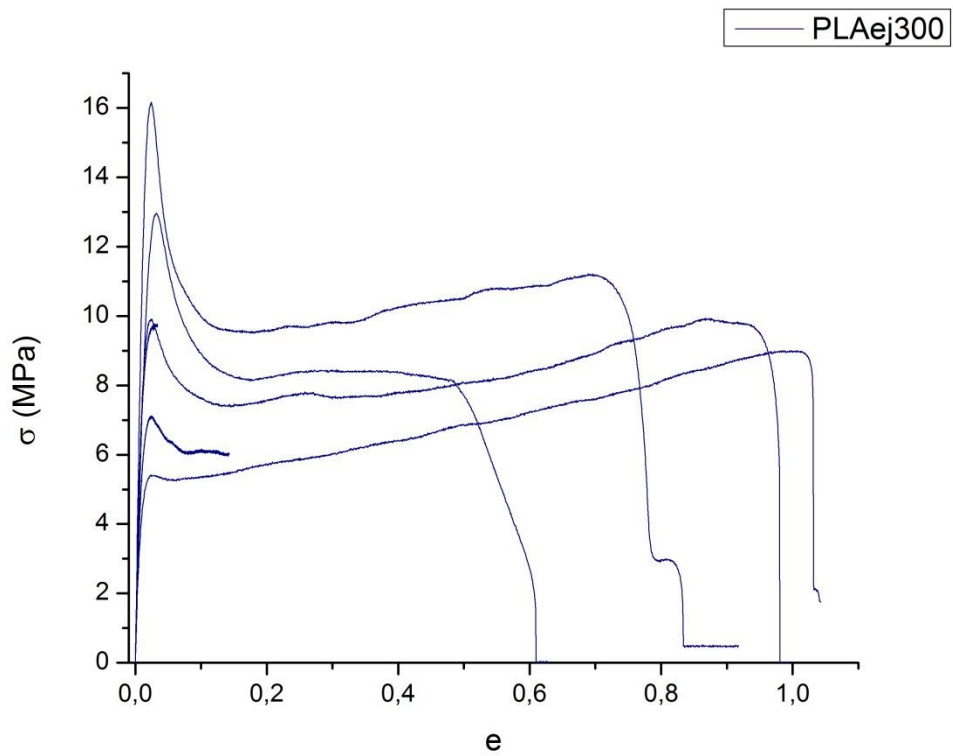
Curvas tensión-deformación de las mezclas de policaprolactona modificada y almidón.



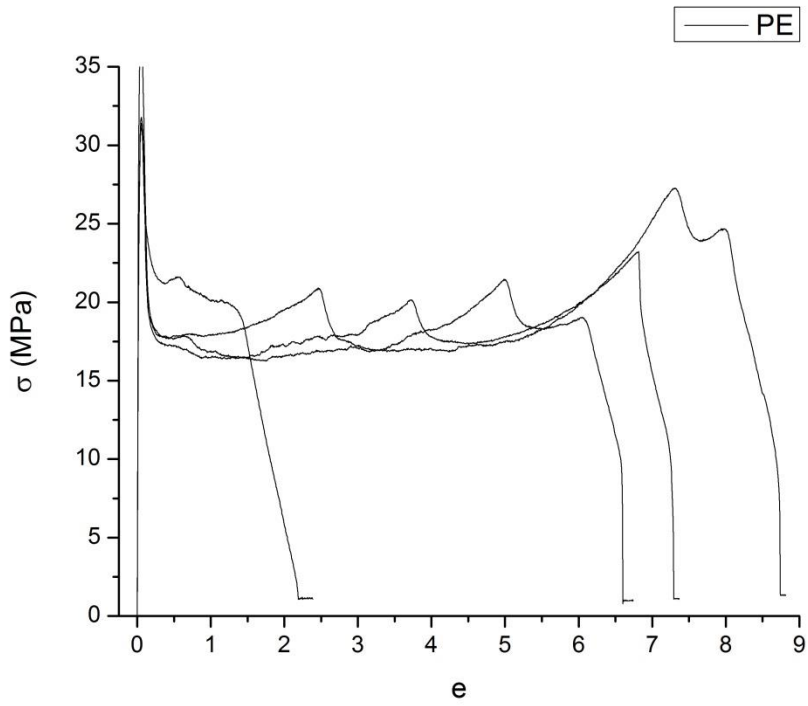
Curvas tensión-deformación de las muestras de policaprolactona modificada.



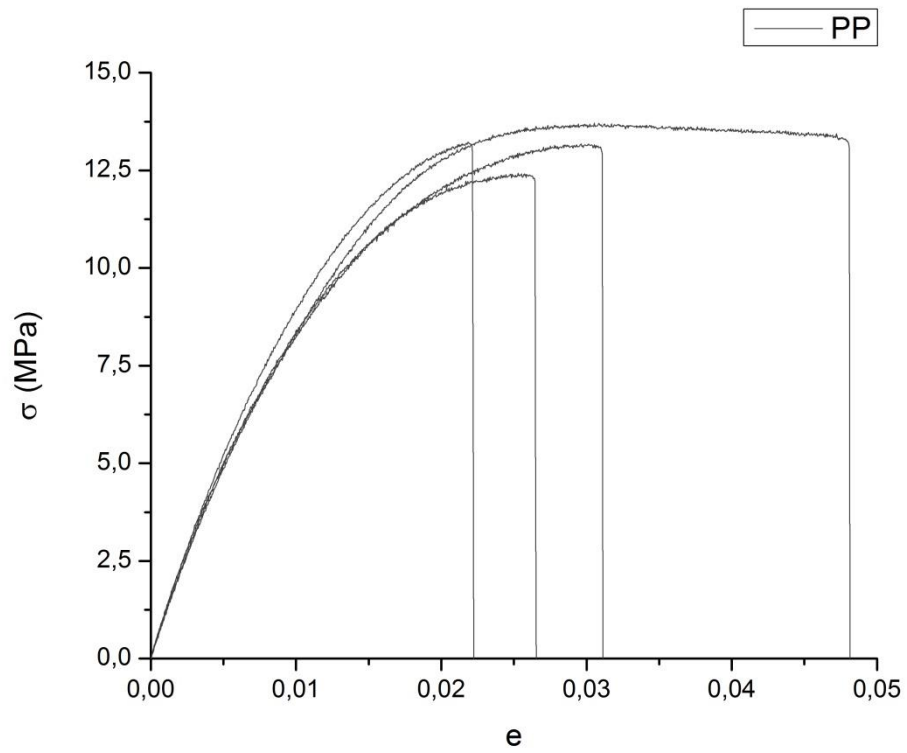
Curvas tensión-deformación de las muestras de ácido poliláctico.



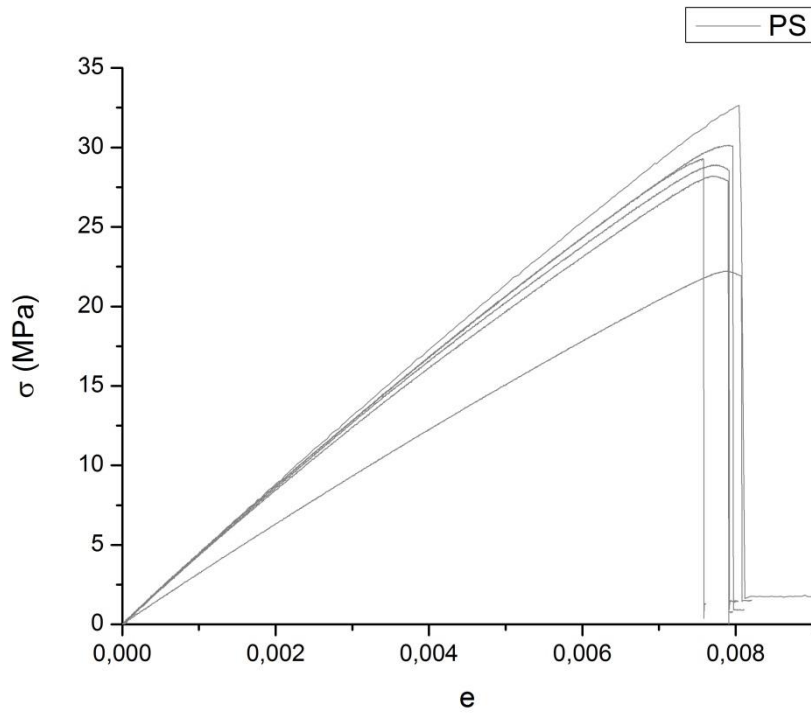
Curvas tensión-deformación de las muestras de ácido poliláctico plastificado.



Curvas tensión-deformación de las muestras de polietileno.



Curvas tensión-deformación de las muestras de polipropileno.



Curvas tensión-deformación de las muestras de poliestireno.