



INFORME FINAL

Bandejas absorbentes a partir de compositos espumados en base a almidón/rellenos inorgánicos para el envasado de productos avícolas

PYT-2013-0061

Fecha de entrega: 16 de septiembre de 2016

AGRADECIMIENTOS

El desarrollo del presente proyecto ha sido posible gracias al financiamiento de la Fundación para la Innovación Agraria (FIA Chile), y las empresas asociadas, Agrícola El Parque, Carvajal Empaques y Agrosuper. Especialmente agradecemos a los señores Robert Giovanetti, Andrés Vargas, Mauricio Rojas, Francisco García y la Srta. Andrea Quattrucci.

También fueron parte fundamental para el cumplimiento de los objetivos, las investigadoras asociadas de la Facultad de Agronomía (Universidad de Concepción-Sede Chillán), Dra. Pamela Williams y Dra. Valeria Velasco.

Varios de nuestros ensayos fueron desarrollados con equipamiento del área de Biomateriales de la Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT), como fueron los ensayos de flexión, o análisis térmicos.

A nuestros colegas Yannira Muñoz, Francisca Saavedra y Cristian Gutiérrez por su entrega al proyecto.

A todos ustedes, muchas gracias por su apoyo, por sus palabras de aliento, por las horas dedicadas a este proyecto.

Erwin Sepúlveda S.

CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN.....	6
2	OBJETIVOS.....	8
2.1	Objetivo General	8
2.2	Objetivos específicos.....	8
3	MARCO TEÓRICO.....	9
3.1	Modificación química del almidón	9
3.2	Materiales utilizados para obtención de espumas biodegradables	18
3.2.1	Otros materiales.....	19
3.3	Proceso de extrusión.....	25
3.3.1	Tornillos.....	37
3.3.2	Boquillas	40
3.3.3	Propiedades físico mecánicas y variables de proceso.....	42
3.4	Termoformado	49
3.5	Actividad antibacteriana	50
3.6	Características físicas y organolépticas de la carne de pollo	52
4	ESTADO DEL ARTE DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL.....	54
5	MATERIALES	58
5.1	Modificación del almidón por esterificación (escala de laboratorio)	58
5.2	Obtención de composito espumado a escala piloto	58
6	EQUIPAMIENTO.....	60
6.1	Equipamiento de planta piloto (extrusión)	60
6.1.1	Extrusora Gülnar Plastic Makinalari	60
6.1.2	Extrusora LTE 26 de Labtech	61
6.1.3	Boquillas	64
6.1.3.1	Boquilla para filamentos	64
6.1.3.2	Boquilla para lámina plana de 35 mm de ancho.....	64
6.1.3.3	Boquilla para lámina plana de 75 mm de ancho.....	65
6.1.3.4	Boquilla cilíndrica (salida de material con 8 cm de diámetro)	65
6.1.4	Mezclador de sólidos (Labtech LCM-24)	66
6.1.5	Estufas (Binder)	67

6.1.6	Termoformadora C.R Clarke&Co.....	67
7	METODOLOGÍA.....	68
7.1	Caracterización de la materia prima	68
7.1.1	Determinación del contenido de amilosa	68
7.1.2	Humedad, ceniza y nitrógeno	68
7.1.3	Espectrofotometría de rayos X.....	69
7.1.4	Microscopía electrónica de barrido	69
7.1.5	Granulometría láser	69
7.1.6	Poder de hinchamiento y solubilidad.....	69
7.1.7	Análisis termogravimétrico	69
7.1.8	Análisis de calorimetría diferencial de barrido	70
7.1.9	Difracción de rayos X.....	70
7.1.10	Determinación de humedad del almidón	70
7.2	Preparación y caracterización de compositos en base a almidón de papa y rellenos inorgánicos a escala de laboratorio	72
7.2.1	Métodos de modificación química del almidón.....	72
7.2.1.1	Esterificación con anhídrido acético: Acetilación en ausencia de agua	72
7.2.1.2	Esterificación con anhídrido maleico: Vía seca	72
7.2.1.3	Esterificación con anhídrido maleico: Microondas	72
7.2.1.4	Esterificación con anhídrido maleico (I): Baño térmico	72
7.2.2	Espumas a escala de laboratorio.....	72
7.2.3	Preparación de nanocomposito	73
7.2.4	Material espumado a base de almidón y polvo de lija.....	73
7.3	Optimización de variables de proceso de extrusión-termoformado para la producción de bandejas absorbentes a escala piloto.	75
7.3.1	Extrusora de baja capacidad, Gulnar Makinalari.	75
7.3.2	Extrusora Labtech LTE-26.....	76
7.4	Caracterización físico-química del material espumado	78
7.4.1	Densidad.....	78
7.4.2	Índice de hinchamiento.....	78
7.4.3	Índice de absorción de agua.....	78
7.4.4	Morfología por microscopia de barrido electrónico (SEM).....	78

7.4.5	Estabilidad térmica (TGA).....	79
7.4.6	Índice de fluidez (MFI).....	79
7.4.7	Resistencia a la flexión	79
7.4.8	Actividad antimicrobiana	80
7.4.9	Biodegradación /Compostaje.....	81
7.5	Optimización del proceso de termoformado.....	83
7.6	Características físico-químicas, microbiológicas y organolépticas de carne de pollo envasada en prototipos de bandejas absorbentes producidas a partir de compositos espumados en base a almidón de papa (sin nisina)	84
7.6.1	Evaluación de características físicas.....	84
7.6.2	Evaluación de las características químicas.....	85
7.6.3	Evaluación microbiológica.....	86
7.7	Características físicas de carne de pollo envasada en un prototipo de bandeja absorbente producida a partir de compositos espumados en base a almidón de papa con incorporación de nisina. 88	
7.7.1	Evaluación de características físicas.....	88
7.7.2	Evaluación características químicas	89
7.7.3	Evaluación microbiológica.....	89
8	RESULTADOS	91
8.1	Caracterización de materia prima.....	91
8.1.1	Composición de los gránulos de almidón.....	91
8.1.2	Humedad, ceniza y nitrógeno	92
8.1.3	Temperatura de gelatinización, solubilidad y poder de hinchamiento	93
8.1.3.1	Microscopía electrónica de barrido	94
8.1.4	Granulometría láser	96
8.1.5	Análisis termogravimétrico	96
8.1.6	Análisis de calorimetría diferencial de barrido	98
8.1.7	Difracción de rayos X.....	99
8.2	Compositos en base a almidón de papa y rellenos inorgánicos a escala de laboratorio	101
8.2.1	Esterificación	101
8.2.2	Espumas y tiempo de degradación en agua.....	101
8.2.3	Compositos y tiempo de degradación en agua.....	105
8.2.4	Compositos espumados a base de almidón y polvo de lija.....	107

8.3	Material espumado a escala piloto	109
8.3.1	Filamentos	109
8.3.2	Obtención de lámina plana de 35 mm de ancho (abril de 2015).....	111
8.3.2.1	Densidad.....	114
8.3.2.2	Índice de hinchamiento.....	115
8.3.2.3	Índice de absorción de agua.....	115
8.3.3	Lámina plana de 75 mM de ancho por 3 mm de espesor	116
8.3.4	Lámina plana de 21 cm de ancho y 3mm de espesor	121
8.4	Características físico-químicas, microbiológicas y organolépticas de carne de pollo envasada en prototipos de bandejas absorbentes producidas a partir de compositos espumados en base a almidón de papa.	122
8.5	Características físicas de carne de pollo envasada en un prototipo de bandeja absorbente producida a partir de compositos espumados en base a almidón de papa con incorporación de nisina.	133
8.6	Proceso de termoformado: Prototipo de bandeja.....	137
8.7	Patente de Invención	138
8.8	Factibilidad técnico económica de la producción de bandejas absorbentes a partir de almidón y rellenos inorgánicos.	139
9	CONCLUSIONES	141
10	BIBLIOGRAFÍA	143
10.1	Publicaciones.....	143
10.2	Estado del arte patentes y estudios (capítulo 4).....	155
10.3	Otras patentes consultadas.....	156
11	ANEXOS	157
11.1	SOLICITUD DE PATENTE.....	157
11.2	PUBLICACIÓN CIENTÍFICA.....	157
11.3	DIVULGACIÓN.....	157
11.4	TESIS DE PREGRADO.....	157

1 INTRODUCCIÓN

El poliestireno expandido (EPS) es ampliamente utilizado debido a sus propiedades únicas tales como baja densidad, excelente aislación térmica y acústica, y protector de amortiguación. Sin embargo, el uso del EPS en la industria del envasado de alimentos tiene bastantes detractores desde la perspectiva medioambiental. Así, por ejemplo, la vida útil de los envases para preservar la comida o la bebida caliente es considerablemente menor al tiempo que estos persisten en el ambiente una vez desechados. El EPS no sólo es un residuo plástico de difícil manejo debido a su baja densidad y gran volumen, sino que además en su fabricación se utilizan gases como pentano, butano y propano que contribuyen a la contaminación atmosférica. Estos inconvenientes han redundado en la búsqueda de nuevos materiales, de preferencia obtenidos a partir de fuentes renovables, que sustituyan al EPS, especialmente en las aplicaciones de un solo uso. Hoy en día, se requieren materiales plásticos espumados que se eliminen de forma efectiva y segura en el ambiente, pero que tengan propiedades similares a los materiales espumados convencionales.

La modificación química del almidón se puede realizar en un reactor (medio acuoso) o durante la extrusión, este último proceso se conoce como extrusión reactiva. El almidón no es un material termoplástico, pero en presencia de plastificantes (agua y polioles), calor y bajo esfuerzos de corte (proceso de extrusión) se comporta como un termoplástico.. El agua, agente espumante, se calienta y se libera como vapor en la boquilla de la extrusora. La presión se reduce a la salida del material extruido, permitiendo la expansión de la espuma. Esta espuma es frágil, fácilmente comprimible e hidrofílica (BeMiller, Whistler; 2009) y es de difícil moldeo para artículos de formas complejas. Para disminuir la hidrofiliidad y mejorar las propiedades mecánicas de los productos termoplásticos en base a almidón, se utilizan dos vías: la primera es mezclar el almidón con otros polímeros biodegradables, tales como, policaprolactona, ácido poliláctico y alcohol polivinílico (PVA), y la segunda es la modificación química del almidón para remplazar los grupos hidroxilos hidrofílicos por ésteres a través de reacciones esterificación con ácidos carboxílicos.

Otra alternativa para superar la limitante de la afinidad por el agua y la consecuente fragilidad del material a partir de almidón es el desarrollo de compositos poliméricos, donde la matriz es reforzada con materiales de origen inorgánico (Narayani et al., 2009; Yoong Lee, et al., 2008) o lignocelulósico (Soykeabkaew et al., 2004). Los refuerzos no solo incrementan las propiedades mecánicas, sino que también mejoran las propiedades físicas, tales como permeabilidad al agua o al oxígeno del material polimérico resultante.

Por otra parte, el empleo de arcilla del tipo monmorillonita no modificada como relleno (5% m/m) ha mejorado el módulo elásticos dinámico y la resistencia a la tracción de los materiales espumados en base a almidón (Soykeabkaew et al., 2015). Estas partículas inorgánicas aumentan la longitud del camino que tiene que recorrer el agua (tortuosidad), y con ello reducen la difusión de la misma a través del material. Asimismo, la arcilla no exfoliada absorbe el agua en su espacio interlaminar, proporcionando una barrera adicional al agua.

Como se ha mencionado la susceptibilidad al agua y el bajo desempeño mecánico de los materiales espumados en base a almidón con respecto al EPS es lo que limita su aplicación en el envasado de alimentos, en particular aquellos con alta actividad de agua como la carne de ave trozada. A la fecha, no han sido reportados productos comerciales que aborden el reemplazo de materiales de PSE por materiales espumados en base a almidón. A pesar de que con el EPS se elaboran bandejas autoabsorbentes para la comercialización de productos cárnicos, que no son deseables en programas de reciclaje, debido a su baja densidad y a que los exudados absorbidos en la bandeja constituyen en un foco de contaminación microbiológica.

Ahora bien, considerando que Chile es un gran productor de papa (fuente de almidón), y que se considera que cerca del 15% de la producción anual es considerada como papa de descarte por diferentes motivos, se busca utilizar este recurso como materia prima para la elaboración de una bandeja espumada.

El desafío del proyecto es el desarrollo de un material espumado en base a almidón de papa, que reúna las condiciones necesarias para ser utilizado en el envasado de productos avícolas de alta actividad de agua. Se presenta el estado del arte de los procesos actuales, y se propone la obtención de un material a escala de laboratorio y un prototipo de bandeja a escala piloto.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Desarrollar bandejas absorbentes a partir de compositos espumados en base a almidón/rellenos inorgánicos para el empaque de carne de ave, considerando requerimientos de diseño, técnicos y económicos.

2.2 Objetivos específicos

1. Optimizar el proceso de extracción de almidón de papa.
2. Preparar y caracterizar compositos en base a almidón de papa y rellenos inorgánicos a escala de laboratorio.
3. Optimizar las variables del proceso de extrusión para la obtención de compositos en base a almidón y rellenos inorgánicos a escala piloto.
4. Optimizar las variables del proceso de termoformado para la producción de bandejas absorbentes a escala piloto.
5. Evaluar la bandeja absorbente con el producto avícola faenado.
6. Realizar ensayos demostrativos a escala industrial en condiciones reales de uso.
7. Solicitar patente de invención y transferir la tecnología al sector industrial.
8. Evaluar la factibilidad técnico- económica de la producción de bandejas absorbentes a partir de almidón y rellenos inorgánicos.

3 MARCO TEÓRICO

3.1 Modificación química del almidón

La extrusión de la mezcla almidón - agua (14-20 % p/p) a temperaturas superiores a 100 °C provoca la gelatinización del almidón. El agua, agente espumante, se calienta y se libera como vapor al pasar por la boquilla de la extrusora. La presión se reduce cuando el material extruido, permitiendo la expansión de la espuma. Esta espuma presenta una estructura de celda abierta, la cual es frágil y se puede aplastar fácilmente, además es muy hidrofílica (BeMiller, 2009). Una de las vías para mejorar las propiedades mecánicas y aumentar la hidrofobicidad de los materiales espumados en base a almidón es la modificación química del almidón.

El almidón posee tres grupos hidroxilos por unidad de glucosa que difieren en su reactividad intrínseca. La extensión de la reacción es descrita en términos de grado de sustitución, el cual describe el número promedio de grupos hidroxilos sustituidos por unidad de glucosa y fluctúa desde 0 hasta 3. La modificación química también puede estar dirigida a los puntos de ramificación de la amilopectina y los grupos terminales de la estructura del almidón. La modificación química por esterificación del almidón es uno de los métodos más reportados en la literatura (Diop, 2010).

La esterificación del almidón puede llevarse a cabo utilizando diferentes fuentes de calentamiento tales como hornos convencionales, hornos microondas y placas calefactoras (Ganjyal, 2007). A su vez, la modificación del almidón se puede realizar por vía seca o vía húmeda (Cui, 2005). El grado de sustitución del almidón y las propiedades de los productos obtenidos en base a almidones modificados va a depender de las condiciones de reacción, el uso de catalizadores y de la proporción de los agentes esterificantes, generalmente anhídrido de ácidos. Los métodos de esterificación más utilizados se subdividen según el estado en que se encuentre el almidón: suspensión, pasta y sólido.

En las reacciones de esterificación donde se utiliza el microondas se tienen las ventajas de que la velocidad de reacción y la eficiencia energética aumentan en comparación con otras fuentes de calentamiento convencional (hornos, u otros), (Mohammad, 2010). Hoy en día es posible construir microondas personalizados para distintos procesos y escalas, pudiendo lograr grandes ahorros de energía y reacciones más eficientes.

En la preparación de los materiales espumados en base a almidón se reporta el uso del glicerol, como agente plastificante (Forssell, 1997), el cual presenta la ventaja adicional de poseer un elevado punto de ebullición y baja presión de vapor.

De la bibliografía revisada, los compuestos más recurrentes utilizados para la obtención de un material espumado en base a almidón modificado son ácidos débiles y sus respectivos anhídridos (Aburto, 2000), (Kaur, 2012), (Peñaranda, 2008). Algunos de ellos son ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico, ácido butanoico, ácido maleico y sus respectivos anhídridos (Rutemberg, 1984).

Almidones esterificados con grados de sustitución entre 0,3 y 1 (bajos), contienen alrededor de 15% de éster, y son solubles en agua a temperaturas en el rango 50-100°C. Almidones con grado de sustitución entre 2 y 3 (altos), contienen sobre 40% de éster (Myllymaki, 2010). La extensión de la modificación del almidón por esterificación depende además de la fuente de donde se extrae el almidón, tamaño, forma y poros del gránulo y relación amilosa/amilopectina (Kuakpetoon, 2006). Así, por ejemplo, el grado de sustitución es mayor en aquellos gránulos de menor tamaño.

En la Tabla 3.1 se resumen publicaciones relacionadas con la modificación por esterificación del almidón para la elaboración de materiales espumados:

Tabla 3.1 Publicaciones que incluyen esterificación de almidón y formación de espumas

Título y Autores	Laboratory composting of extruded starch acetate and poly lactic acid blended foams; <i>G.M. Ganjyal, R. Weber, M.A. Hanna, 2007.</i>
Objetivo de interés	Acetilación de almidón natural utilizando reactor con camisa de vapor
Reactivos	Almidón de maíz de 70% amilosa; anhídrido acético; NaOH; agua
Método y condiciones de síntesis	110 kg de anhídrido acético se introducen en reactor con paleta de auto-limpieza, y camisa por donde se hace circular vapor a 123°C. Luego, 45,5 kg de almidón de 70% amilosa (secado previamente a 50°C por 48 h) se agregan al reactor, mezclando continuamente por 5 min. Finalmente, se añadió 5 kg de solución de NaOH bajo agitación. Después de 3 horas, se añaden rápidamente 200L de agua fría para detener la reacción. El pH final de la mezcla se ajustó a 5 (lavando con agua) antes de secar a 50°C hasta humedad 4%.
Resultados	Espumas de almidón acetilado fueron degradadas en 130 días bajo condiciones en un ambiente simulado para el experimento, mientras que que espumas con alto contenido de amilosa lo hicieron en apenas 15 días.
Título y Autores	Preparation and characterization of jute- and flax-reinforced starch-based composite foams; <i>Nattakan Soykeabkaew, Pitt Supaphol, Ratana Rujiravanit, 2004.</i>
Objetivo de interés	Formación de espuma a base almidón utilizando horno
Reactivos	Almidón de tapioca (12-13% de humedad); fibras de yute y lino; goma guar, estereato de magnesio, agua destilada
Método y condiciones de síntesis	Inicialmente se mezclaron el almidón de tapioca natural, goma guar, estereato de magnesio y fibras naturales*. Luego se agrega agua destilada para formar una pasta, con agitación. Entonces 85 g de la pasta se lleva a un molde rectangular, sellado con placas de poliestireno, y se aplicó compresión mecánica. El molde se calienta a 220°C por 150 segundos. Luego se retira las placas de poliestireno y se deja enfriar a 50°C por unos 3 minutos.

	*Las proporciones para la mezcla inicial fueron: Almidón de mandioca: 100 g; agua destilada: 85 g; estereato de magnesio 2 g; goma guar 1 g; fibra 1, 5 y 10 g para cada caso.
Resultados	La resistencia a la flexión y tracción aumenta con la adición del contenido de fibras naturales de yute y lino a la mezcla que conforma el composito espumado.
Título y Autores	Optimization of conditions for production of sago starch-based foam. <i>Benchamaporn Pimpa, Kharidah Muhammad, ZulkaXi Ghazali, Kamaruddin Hashim, Muhammad Ali Hassan, DzulkliXy Mat Hashim, 2007</i>
Objetivo de interés	Obtención de espuma mediante irradiación con haz de electrones/microondas
Reactivos	Almidón de sagú ; PVA-117, peso molecular 74000 ; agua destilada (agente espumante)
Método y condiciones de síntesis	PVA se solubiliza en agua destilada a 121°C por 10 min y se deja enfriar. Almidón se mezcla con el PVA a temperatura ambiente o a 80°C antes de irradiar. 30 mL de la mezcla se vierten en una placa petri cuadrada (10x10 cm ²) para formar una lámina e irradiar a 10, 15m 20, 25 o 30 kGy. Las láminas irradiadas se expanden en microondas por 5-8 minutos entre 160-200°C. Las relaciones PVA/almidón estudiadas fueron: 10:30 , 15:25; 20:20; 25:15 , 30:10
Resultados	La mejor relación de PVA/almidón en 100 ml de agua fue de 10:30
Título y Autores	Effects of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates. <i>Cherif Ibrahima Khalil Diop, Hai Long Li, Bi Jun Xie, John Shi, 2011.</i>
Objetivo de interés	Acetilación con ácido y anhídrido acético utilizando microondas
Reactivos	Almidón de maíz (peso molecular 115 *10 ⁶ , 25% amilosa secado a 50°C por 24h (humedad alrededor de 3,22%) Ácido acético de grado analítico 99% Anhídrido acético de grado analítico 99% Tiosulfato de sodio Etanol, yodo de grado analítico
Método y condiciones de síntesis	Una muestra de 4,86 g de almidón nativo de maíz (30mmole, 3,22% humedad) se lleva a un matraz de fondo redondo de 3 cuellos de 50 mL con agitador mecánico y un condensador de reflujo y se le adicionaron ácido acético y anhídrido acético consecutivamente (estos últimos en distintas proporciones, sumando entre los dos 180 mmoles para cada experimento*). El ácido acético se añade primero al almidón y se agita a temperatura ambiente por 10 min. Luego el anhídrido es agregado y la mezcla se agita por 5 minutos antes de la adición de 1,75 mmoles de yodo (catalizador). La mezcla se calienta en microondas a 100°C por 2 min

	<p>agitando con potencia de 300W. Luego se enfría a T ambiente. Se agregan 2 mL de solución saturada de tiosulfato de sodio y se agita hasta que la mezcla cambia a incolora. Después se precipita la mezcla con etanol, se filtra, se lava con etanol y agua destilada y se seca a 50°C durante una noche.</p> <p>*Cantidades de ácido acético estudiadas: 0, 30, 60, 90, 180 mmoles. *Cantidades de anhídrido acético estudiadas: 180, 150, 120, 90,60 mmoles.</p>
Resultados	La relación óptima ácido/anhídrido fue 1:1 (90 mmoles cada uno)
Título y Autores	Starch esterification by reactive extrusion. <i>V.D. Miladinov, M.A. Hanna, 2000</i>
Objetivo	Acetilación por extrusión reactiva
Reactivos	Almidón con 70% amilosa; anhídridos acético, propanoico, heptanoico, palmítico; NaOH
Método y condiciones de síntesis	Una solución de hidróxido de sodio se agregó al almidón (con 20% de humedad en base seca). Las muestras se condicionaron 12 horas en un contenedor sellado de plástico a 25°C, antes de ir a la extrusora. Los anhídridos se añadieron a las muestras inmediatamente antes de la extrusión. Las pruebas se realizaron con 0; 0,02; 0,03 y 0,04 moles de anhídrido por mol de anhidroglucosa. El tornillo utilizado tuvo una razón de compresión 3:1. El perfil de temperaturas desde el extremo de alimentación, zona media y descarga fue 50, 140 y 140°C respectivamente.
Resultados	Anhídrido con bajo peso molecular (acético y propanoico) en alta concentración (0,03 moles por mol de anhidroglucosa) aumentan el grado de sustitución
Título y Autores	Properties of starch-based foam formed by compression:explosion processing. <i>G.M. Glenn , W.J. Orts, 2001</i>
Objetivo	Formación de espumas
Reactivos	Almidón de maíz, trigo y papa (con humedad inicial entre 8 y 20%); agua
Método y condiciones de síntesis	<p>Una suspensión de almidón-agua (10% en peso) se lleva a un contenedor de acero inoxidable (12-1) y se calienta con agitación constantemente en un baño de agua hirviendo. La suspensión se calienta hasta que la viscosidad no aumente más. Luego, la misma es cubierta y enfriada a 5°C durante toda la noche para que se gelatinice.</p> <p>Extrusión: 1,8 kg de gel de almidón y 3,2 kg de polvo de almidón seco se mezclan completamente y luego se introducen en la tolva de alimentación del extrusor de un tornillo. No hay aporte de calor externo al extrusor, y durante el proceso la temperatura de la mezcla aumenta algunos grados. El extrudado se corta con una hoja giratoria ubicada en el cabezal del extrusor. Se obtienen agregados con forma y tamaño de granos de arroz que luego son secados en un horno con flujo de aire forzado (60°C) por 24h.</p>

	Compresión/explosión: 10 g del agregado se llevan a un molde de aluminio. Se somete a compresión de 3,5 MPa (con un sistema hidráulico), y a 230°C por 10s. Luego se abre el molde y el almidón se expande a espuma.
Resultados	Para almidón de maíz, trigo y papa, las espumas con mejores propiedades contienen 17 %, 17% y 14 % de humedad inicial respectivamente.
Título y Autores	Functional properties of extruded foam composites of starch acetate and corn cob fiber. <i>Junjie Guan, Milford A. Hanna, 2004</i>
Objetivo	Acetilación en reactor con camisa de vapor y posterior espumado
Reactivos	Almidón de maíz 70% amilosa Anhídrido acético Alpha-celulosa (Temperatura de descomposición: 260-270°C ; densidad: 200 - 500 kg/m ³) Talco (agente nucleante) Hidróxido de sodio (solución 50%) Etanol desnaturalizado (agente de expansión) Agua
Método y condiciones de síntesis	<p>Acetilación de almidón: El almidón se seca previamente a 50°C por 48h. 110 kg de anhídrido acético se llevan a un reactor con camisa de vapor con una paleta agitadora de autolimpieza y se le agrega 45,5 kg almidón mezclando 5 min constantemente. Luego, se adicionan 5 kg de NaOH 50% mientras se mezcla. Temperatura de la camisa: 123°C. Después de 3h, se detiene la reacción añadiendo rápidamente 200L de agua fría. El pH se ajusta a 5 lavando con agua antes de secar a 50°C en un secador "walk-in". Después de que la humedad se mantiene constante a 4%, y posteriormente se muele.</p> <p>Acondicionamiento de mezcla a extruir: La mazorca de maíz, celulosa y el almidón acetilado son mezclados y secados a 105 °C por 24 h. Luego son enfriados en disecadores por 1 h, para evitar presencia de humedad. Diferentes cantidades de almidón de maíz y etanol son agregados para obtener las concentraciones de estudio. Talco 5% en base húmeda se agrega a todas las muestras (agente nucleante para que los espacios de las celdas posean mayor uniformidad). La mezcla se agita durante 5 min. Luego se almacenan en contenedores plásticos por 24 h para permitir el equilibrio de etanol.</p> <p>Espumado: La mezcla anterior, se alimenta a 25 °C a la tolva de alimentación. La extrusora es de doble tornillo, y perfil de temperatura interno es de 160°C. En la salida existe un cuchillo rotatorio, que reducen la espuma formada a fragmentos de 20 mm. Luego, las mezclas se almacenaban en contenedores plásticos por 24h a T ambiente.</p>
Resultados	La mazorca de maíz obstaculiza la expansión de las espumas de almidon, mientras que la adición de fibras de celulosa no producen este fenómeno.

Título y Autores	Water solubility, thermal characteristics and biodegradability of extruded starch acetate foams. <i>Y.X. Xu, Y. Dzenis, M.A. Hanna, 2005</i>
Objetivo de interés	Acetilación en reactor con camisa de vapor y espumado por extrusión
Reactivos	Almidón de maíz (70% amilosa); Anhídrido acético; NaOH (solución al 50%); Etanol; Agua destilada; Talco (agente nucleante)
Método y condiciones de síntesis	Acetilación: El almidón se seca a 40-50°C por 24h. Luego, 20 kg se mezclan con anhídrido acético 1:2 (w/w) en un reactor de camisa de vapor de 100L. Luego de agitar 5min, se agrega solución acuosa de NaOH (0,2 g/g almidón). La temperatura se incrementa a 123°C dentro de 15 min y es mantenida así por 90, 110 y 155 min (DS 1,11; 1,68; 2,23). La reacción se detiene con exceso de agua en el reactor. Se obtiene almidón blanco lavando con agua y luego es secado a 50°C. Finalmente se muele, antes de pasar al proceso siguiente. Acondicionamiento: Cerca de 500 g de almidón acetilado seco son mezclados con agua y etanol para permitir un contenido de solvente de 18 % en base húmeda. Se agrega talco (5% de humedad, en peso), como agente nucleante. Finalmente se mezcla en mezclador Hobart. Se da un tiempo de 12 h a 25 °C para permitir equilibrio. Extrusión: Se utiliza extrusora de doble tornillo co-rotatorios a 140 rpm. El perfil de temperaturas es 50, 140, 140 °C desde la alimentación a la descarga. La salida es de tipo cilíndrico con 4 mm de diámetro para la espuma.
Resultados	Espumas formadas con agua tuvieron una tasa de degradación más lenta que aquellas que utilizaron etanol.
Título y Autores	Acetylated starch-poly(lactic acid) loose-fill packaging materials. <i>Junjie Guan, Kent M. Eskridge, Milford A. Hanna, 2005</i>
Proceso de interés	Acetilación de almidón en reactor con chaqueta de vapor
Reactivos	Almidón papa (27% amilosa) Almidón nativo (25% amilosa) Almidón 70% amilosa Anhídrido acético, NaOH solución 50% ; Agua de grifo
Método y condiciones de síntesis	Acetilación: los tres almidones se secan a 50°C por 48h en un secador "walk-in". 110kg anhídrido acético se lleva a reactor con camisa de vapor y luego se agregan 45,5 kg almidón agitando continuamente por 5 minutos. Finalmente 5kg de solución 50% NaOH se agregan mientras se mezcla. T de la camisa se mantiene a 123°C. Luego de 3 h, se detiene la reacción con 200L agua fría. El pH se ajusta a 5 lavando con agua antes de secar a 50°C hasta obtener humedad final de 4% en base húmeda. Luego se muele y se tamiza (5mm).

Resultados	El grado de sustitución DS para almidón de papa, nativo, y de alta amilosa fue de 1,09; 2,05 y 2,65 respectivamente
Título y Autores	Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch. <i>Narpinder Singh, Deepika Chawla, Jaspreet Singh, 2004</i>
Proceso de interés	Acetilación de almidón a 25°C
Reactivos	Almidón de papa Almidón de maíz Anhídrido acético grado analítico ; NaOH; HCl; Etanol; Agua destilada
Método y condiciones de síntesis	Acetilación: 100 g almidón se dispersan en 225 mL de agua destilada y se agita por 1h a 25°C. Se ajusta el pH a 8 con una solución de NaOH al 3%. Anhídrido acético (2, 4, 6, 8, 10, 12g) se agrega gota a gota a la solución agitada, ajustando el pH 8-8,4 con NaOH al 3%. Se deja reaccionar por 10 minutos después de haber agregado el anhídrido y se ajusta a pH a 4,5-5 con 0,5N HCl. Luego de la sedimentación, se lava dos veces con agua destilada y una con etanol 95%, y luego se seca a 40°C en horno.
Resultados	El almidón acetilado de papa tuvo DS más alto que almidón acetilado de maíz.
Título y Autores	Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. <i>Jean-Marie Raquez, Yogaraj Nabar, Madhusudhan Srinivasan, Boo-Young Shin, Ramani Narayan, Philippe Dubois, 2008</i>
Proceso de interés	Esterificación con anhídrido maleico en extrusora
Reactivos	Almidón de maíz con humedad de 12%w/w Anhídrido glicerol 99,9%, Anhídrido maleico MA 99%
Método y condiciones de síntesis	Se muele el MA usando un mortero y se mezcla con almidón en un mezclador de cocina (licuadora) por 15min. Se bombea glicerol al extrusor según relación almidón:glicerol 80:20. Los perfiles de temperatura utilizados en la extrusora son 19;95;125;145;160;165;165;165;150;145 °C y la velocidad de giro del tornillo es 120 rpm. Tiempo de residencia de la mezcla cercana a 7 minutos. El filamento de salida es cortado en trozos pequeños a la salida de la máquina y se deja secar en horno a 50°C. El MA sin reaccionar y exceso humedad se extrae vacío.
Resultados	En presencia de anhídrido maleico, el carbono 6 de la unidad de anhidroglucosa del almidón, es más susceptible a reaccionar este.
Título y Autores	Foamed articles based on potato starch, corn fibers and poly(vinyl alcohol). <i>P. Cinelli, E. Chiellini, J.W. Lawton, S.H. Imam, 2006</i>
Proceso de interés	Bandejas espumadas, con almidón y PVA en horno
Reactivos	Almidón de papa (11% humedad); PVA 88% hidrolizado (PM 31000-55000 (PL); PM 85000-124000 (PH)) ; Goma guar; Esterato de Mg

	Fibras de maíz, 59% humedad (comp fibra seca: 0,6% grasa, 12% proteínas, 36% almidón, 34,4% hemicelulosa, 13,8% celulosa, 12,6% fibra cruda, 0,6% cenizas)
Método y condiciones de síntesis	<p>Acondicionamiento: Antes de usar, las fibras de maíz fueron secadas durante la noche a 50°C dispuestas en láminas, y luego molidas y tamizadas 0,188mm y las que pasaron a través se recolectaron.</p> <p>Preparación de mezcla: se mezclan en seco el almidón, las fibras de maíz, el talco y el PVA. A aquellas pastas que no tienen PVA o las que tienen menos de 50-partes peso de fibras, se les agrega goma guar (1% por peso de almidón) para evitar decantación del almidón. Se agrega suficiente agua para alcanzar el % de sólidos requerido y se agita a T ambiente durante 10 min a velocidad media.</p> <p>Espumado: La muestra se dispone en un molde con forma de bandeja, dentro de un sistema hidráulico. La temperatura de horneado es 200°C, y el tiempo es 120-180s (el mínimo requerido para espumas blandas).</p>
Resultados	Bandejas que utilizaron mayor cantidad de fibras de maíz y PVA tuvieron mejor resistencia al agua.
Título y Autores	Starch–maleate–polyvinyl alcohol hydrogels with controllable swelling behaviors. <i>Suh Cem Pang, Suk Fun Chin, Soon Hiang Tay, Fui Mui Tchung, 2011.</i>
Objetivo de interés	Esterificación con agente esterificante en baño térmico
Reactivos	Almidón nativo de sagú; Ácido maleico (agente entrecruzante) PVA (PM 89000-98000) 99% hidrolizado grado polimerización 1750+-50 NaOH grado AR; Etanol 95% v/v desnaturalizado; Agua ultrapura (18,2MW)
Método y condiciones de síntesis	Se prepara la solución gelatinizada al mezclar una cantidad cuantitativa de almidón en polvo en 10mL de agua ultrapura y 1 mL de NaOH 0,5M y se calienta a 80°C en baño de agua por 10 min con agitador magnético. MA se añade al almidón gelatinizado y la mezcla se calienta en baño de agua a 80°C por 4 h. Luego, PVA se agrega a la mezcla y se continúa calentando por 4h.
Resultados	La esterificación produjo rugosidad en la superficie del almidón pero no modificó su estructura cristalina. Cuando ocurre pérdida de la cristalinidad, disminuye la temperatura de gelatinización y aumenta la termoplasticidad.
Título y Autores	Rapid and environmentally friendly preparation of starch esters. <i>Atanu Biswas, R.L. Shogren, Gordon Selling, J. Salch, J.L. Willett, Charles M. Buchanan, 2008</i>
Proceso de interés	Acetilación con anhídrido acético en microondas
Reactivos	Almidón de maíz nativo (11% humedad); Agua desionizada; Óxido de deuterio; Anhídrido acético; Yodo; Etanol; Tiosulfato de sodio

Método y condiciones de síntesis	Acetilación: 6,125 g anhídrido acético y almidón (4,86; 3,24; 2,43 g) se llevan a un reactor de vaso con agitación. Se agrega yodo al reactor. Cuando la mezcla está uniforme, el vaso se lleva a microondas y se calienta hasta 100°C, manteniéndolo a esta temperatura por 2 min, para luego sacarlo del microondas y enfriarlo a temperatura ambiente. Una solución saturada de tiosulfato de sodio (1-2mL) se agrega. La mezcla de reacción se lleva a un vaso con 50mL de etanol, y se agita por 30min y luego se filtra. El residuo se lava con agua y de nuevo con etanol, filtrando después de cada lavado. Las muestras se secan a 60° en vacío durante la noche.
Resultados	El grado de sustitución aumenta al aumentar la relación yodo: almidón y anhídrido: almidón. Método interesante porque no requiere solventes, es rápido y requiere de bajas cantidades de energía.
Título y Autores	Synthesis and characterization of maleic anhydride esterified cornstarch by the dry method. <i>Yingfeng Zuo, Jiyou Gu, Long Yang, Zhibang Qiao, Haiyan Tan, Yanhua Zhang, 2013</i>
Objetivo de interés	Esterificación con anhídrido maleico en baño térmico
Reactivos	Almidón de maíz (horno de vacío por 48h a 50°C); Anhídrido maleico; Acetona Dimetil sulfóxido (DMSO)
Método y condiciones de síntesis	5 g de anhídrido maleico se muelen en mortero y se añaden 20 g de almidón seco, se mezcla y muele nuevamente. La mezcla en un matraz cónico de 250 mL, se calienta en baño de agua con temperatura a 50-90°C y se agita con varilla de vidrio intermitentemente por 1-4h. Los materiales reaccionados se enfrían, y se agrega cierta cantidad de acetona. La mezcla se agita por un tiempo y luego se filtra. Finalmente se lava 3 veces la mezcla con acetona y se lleva a horno a 50°C hasta que alcanza peso cte.
Resultados	Las condiciones óptimas para la esterificación fueron 80°C durante 3 horas.

De la revisión anterior, se concluye que los ácidos y/o anhídridos de bajo peso molecular utilizados en la esterificación del almidón se encuentran en rangos 2:1; 22:9, (respecto al almidón). Como catalizador se ha encontrado al Yodo y NaOH. Para el lavado del producto, y la eliminación de residuos, se utiliza con frecuencia agua y etanol. Las fuentes de calentamiento más usadas son reactores con chaqueta de vapor, baños térmicos, hornos y microondas.

La esterificación realizada en una maquina extrusora (extrusión reactiva) es el método más apropiado comercialmente para obtener un almidón esterificado. Los materiales espumados en base a almidón se pueden obtener por extrusión y por el método de compresión-expansión y como agente espumante se utiliza agua.

En relación a la extrusión, y como se verá a lo largo de este capítulo, existe una serie de variables que influyen en el proceso como el perfil de temperaturas, configuración y velocidad de giro de los tornillos, tipo de almidón, cantidad de alimentación, porcentaje de los plastificantes y otros reactivos, lugar en el cual se introduce la alimentación, tipo y tamaño de boquilla de salida, etc. Para el caso de la configuración de tornillos, se describen algunas configuraciones básicas y nomenclatura en el apartado 3.3.2.

3.2 Materiales utilizados para obtención de espumas biodegradables

Los reactivos comúnmente utilizados en la bibliografía para la formación de material espumado se describen a continuación:

Agua. Es probablemente el plastificante más conocido y utilizado con almidón, ya que posee la ventaja de tener un bajo precio. Deseable en el caso de producción de material espumado, debido a que actúa como agente de soplado debido a que la presión de su vapor produce un aumento en la presión total al interior del barril, generando una expansión repentina a la salida del cabezal (*Nabar, et al; 2006*). El contenido de humedad inicial del almidón puede influir en otras propiedades, tales como la densidad. *Pushpadass, et al; 2008*, concluyó que a un rango de humedad inicial entre 18 y 20% se tienen espumas con menor densidad (aproximadamente 19 kg/m³).

Glicerol. Es un plastificante que retarda la retrogradación de los productos y actúa como lubricante que facilita la movilidad de las cadenas poliméricas del almidón (*Meré; 2009*). A su vez, este plastificante reduce significativamente la resistencia a la tracción si su contenido en peso en la mezcla sobrepasa el 15%. Para contenidos superiores al 25% en peso de glicerol, se aprecia un cierto grado de mejora en la capacidad elástica del material.

Sorbitol (o sorbita). Le otorga un aspecto suave a las mezclas. Además, aumenta la resistencia a la tracción de la muestra en forma proporcional a su composición dentro de la mezcla. Sin embargo, la elasticidad de la mezcla tiende a disminuir a medida que lo anterior ocurre. Como plastificante, el sorbitol presenta un menor efecto en la desestructuración del almidón que el glicerol por presentarse en forma sólida. Un aspecto homogéneo final es un claro indicador de que el almidón ha sido plastificado.

Urea. Los plastificantes en base a nitrógeno como la urea previenen la retrogradación por más tiempo que otros plastificantes, aumentando la estabilidad de los termoplásticos. En altas concentraciones y debido a su descomposición térmica en la mezcladora a causa de la elevada temperatura, se puede transformar en amoníaco provocando defectos en la elaboración de los polímeros termoplásticos.

Agentes de expansión. Para obtener espumas de poliestireno expandido mediante proceso de extrusión se utilizan diferentes tipos de gases como agentes de soplado, que son inyectados generalmente en la parte final del equipo de extrusión. Los gases más comúnmente utilizados son

los derivados del petróleo como n-butano, n-pentano, iso-butano. Una desventaja de estos gases es que son inflamables. Durante algún tiempo se utilizó gases CFC, que fueron reemplazados por su efecto negativo a la capa de ozono por otros gases, por ejemplo HCFC-22 (*Environmental Protection Agency; 1990*). La figura 3.1 muestra un esquema del sistema de inyección de gases a la extrusora.

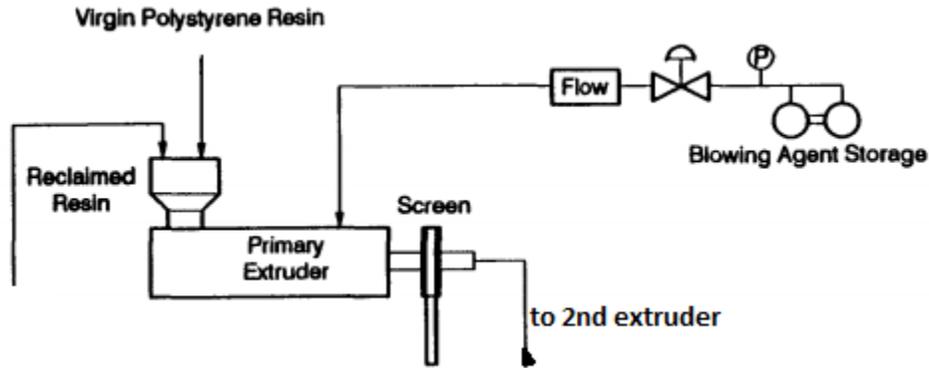


Figura 3.1. Esquema del sistema de inyección de gases en la producción de poliestireno expandido. Referencia (*Environmental Protection Agency; 1990*).

De manera alternativa a los procesos tradicionales, se ha utilizado dióxido de carbono supercrítico en el proceso de extrusión de almidón para aumentar la presión en el extremo final de la extrusora y producir la expansión del producto luego de pasar a través del cabezal (*Ayoub & Rizvi; 2007*).

En el trabajo de *Ganjyal et al. (2008)*, se concluye que el etanol tiene efecto sobre la expansión de la espuma: a medida que este alcohol aumenta, la relación de expansión de espuma/orificio de boquilla disminuye, aunque en forma moderada.

3.2.1 Otros materiales

Arcillas. La arcilla de interés es la montmorillonita, del grupo de las esmectitas, porque posee mayor capacidad de expansión, y a su vez, las arcillas de sodio presentan mejores enlaces con el almidón debido a la polaridad. (*Xie, et al; 2013*), la cual está formada por capas externas de tipo tetraédrico, y una capa central de estructura octaédrica. Las especies intercambiables varían entre Na^+ , Li^+ , Ca^{+2} y H_2O (ver Figura 3.2).

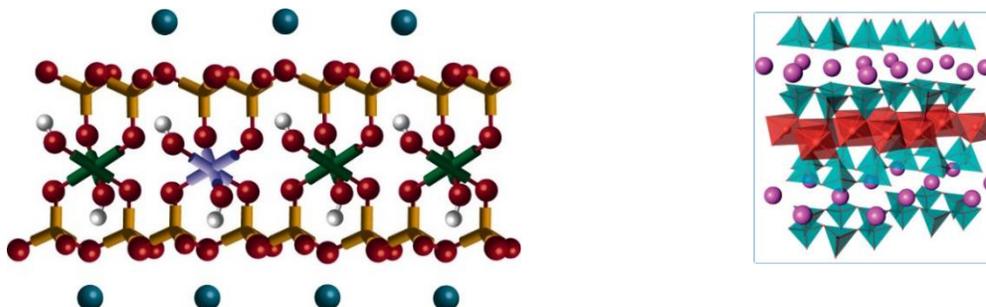


Figura 3.2.- Polym. Adv Technol, 2007, 18:1-37. En la imagen derecha se observa con mayor claridad la estructura central octaédrica, las capas tetraédricas, y en violeta, los iones intercambiables. Ref.(Utracki, et al; 2007)

Las principales propiedades de la arcilla son:

- Posee carga negativa en la capa superficial (0,25-1,2 /celda unitaria)
- Alto módulo (170 GPa)
- Forma de plaquetas con relación de aspecto elevada (1 nm de espesor, 150 nm de ancho y 500 nm de largo: $p=d/t:280$)
- Área superficial: Mayor a 750 m²/g
- Capacidad de hinchamiento
- Capacidad de intercambio catiónico (0,5 -2 meq/g).

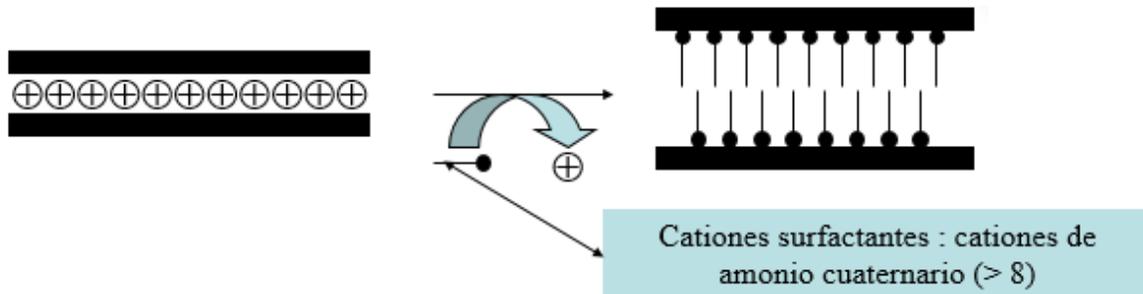


Figura 3.3. Representación esquemática de la reacción de intercambio catiónico entre los silicatos y las sales de alquilamonio.

Dependiendo de la naturaleza de la arcilla, el polímero y del proceso con el cual sean tratados, pueden obtenerse diferentes resultados en la estructura del producto. Dos casos de interés son las conocidas estructuras intercaladas y exfoliadas respectivamente (ver figura 3.4). En la estructura intercalada el polímero se encuentra entremezclado con las capas de arcilla, y la distancia entre éstas es relativamente constante y de ordenamiento definido. En el caso de la estructura exfoliada, se observa una mezcla homogénea que carece de un orden determinado en la orientación de la arcilla. En esta última estructura la permeabilidad de gases disminuye debido al aumento en la tortuosidad que presenta la estructura.

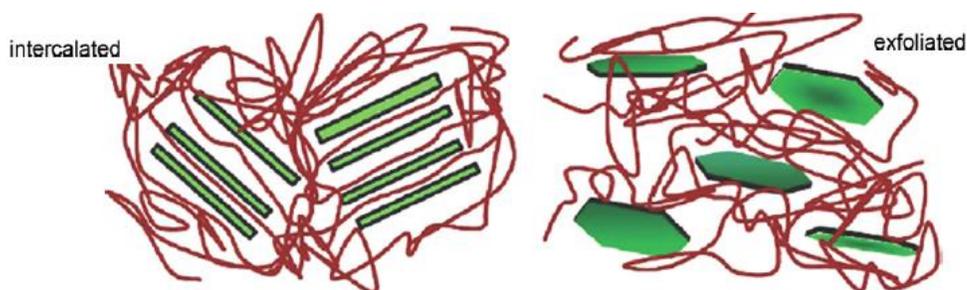


Figura 3.4. Representación esquemática de una suspensión de arcilla orgánica en una matriz de polímero.
Referencia (Pavlidou & Papaspyrides, 2008)

Algunos de los nombres comerciales del producto son: Natural Sodium MMT, MMT-Na⁺, Cloisite[®] Na⁺, Dellite[®] LVF; Dellite[®] HPS, Nanofil[®] 757, BH Natural (Xie, et al, 2013).

Fibra de celulosa. Se ha demostrado que es posible producir espumas con propiedades mecánicas similares a las del EPS a partir de almidón reforzado con nanofibra de celulosa. Mediante el uso de un liofilizador se preparan nanocompositos mezclando las nanofibras de celulosa (MFC) y mezcla de glicerol-almidón (Svagan, 2008). Las propiedades de tensión, resistencia a la rotura y otras propiedades dependen de los porcentajes en los cuales se agrega la nanofibra. La cantidad de almidón puede determinar el tamaño de las celdas y la relación entre el número de celdas abiertas y celdas cerradas. La cantidad de agua puede determinar la cantidad de poros de la espuma mientras que la temperatura del proceso de liofilización, el tamaño de estos. Las figuras 3.5 y 3.6 muestran fotografías SEM de espumas obtenidas por medio de liofilización:

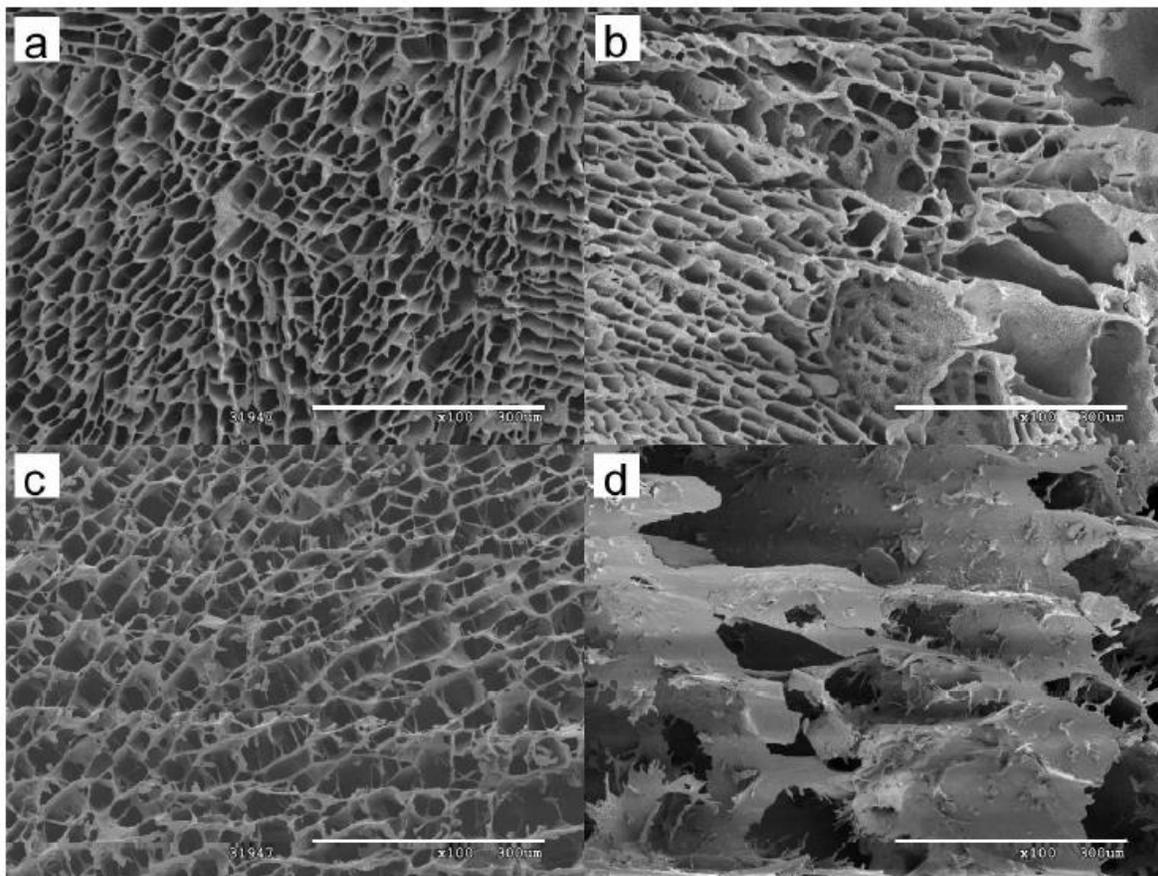


Figura 3.5. Estructura de la celda de espumas a base de almidón con a)0, b) 10, c)40, d)70 % de contenido de microfibra de celulosa. La escala de barra es de 300 µm. Ref. (Svagan; 2008).

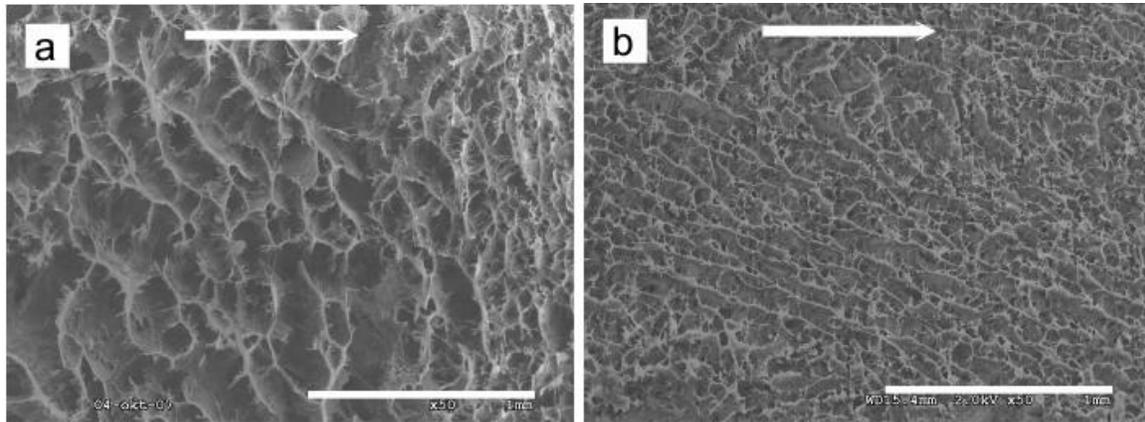


Figura 3.6. Efecto de la presión de liofilización para espuma con 60% de contenido de fibra de celulosa y 40% almidón a) 0,19 mbar, b) 0,008 mbar. La escala de la barra es 1 mm. Referencia (Svagan, 2008).

Por otro lado, en el trabajo de *Ganjyal et al. (2008)*, se determina que la densidad puede disminuir a valores cercanos a 55 kg/m^3 , para concentraciones dentro del rango 6-10% de fibra de tallo de maíz. A concentraciones mayores, ésta comienza a aumentar. Sin embargo, la resistencia a la cizalla tiende a aumentar cuando la concentración de fibra aumenta hasta 14%.

PVA y agentes nucleantes. Con frecuencia se utilizan dos tipos de PVA, parcial y completamente hidrolizado. En el primer caso, parte de los grupos acetato permanecen en el grupo vinilo, y en el segundo, el 99% de estos se encuentran en forma de grupos OH. Esto genera diversos efectos en el material final, como mayor o menor resistencia en agua (la solubilidad también varía con la temperatura como se aprecia en la Figura 3.7), y resistencias mecánicas se ven influenciadas. Tanto la solubilidad del PVA parcialmente hidrolizado como aquella del PVA completamente hidrolizado aumenta con la temperatura. Además, el PVA parcialmente hidrolizado (88%) es más soluble que su contraparte, y a su vez, a medida que el peso molecular aumenta, la solubilidad disminuye (<http://www.perrychem.com>).

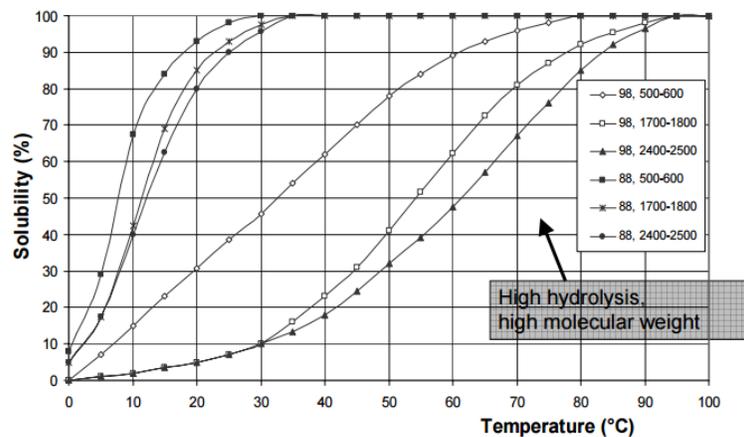


Figura 3.7. Solubilidad de diferentes tipos de PVA. Ref: Whitchurch, 2006.

Compositos espumados en forma de placas fueron producidas mediante horneado de una mezcla de almidón granulado y polivinilacohol, en un molde. El esfuerzo, flexibilidad y resistencia en agua de la espuma mejoran cuando se usan concentraciones 10-30% de PVOH. En condiciones de baja humedad, el esfuerzo del material aumenta con PVA parcialmente hidrolizado, mientras que en presencia de alta humedad, el esfuerzo aumenta con PVA completamente hidrolizado. La flexibilidad del material aumenta con PVA de pesos moleculares altos (*Shogren, et al, 1998*).

La explicación a este fenómeno según algunos científicos, es que en el caso del PVA completamente hidrolizado, las interacciones intra-moleculares debido a los puentes de hidrógeno son tan fuertes que se impide una interacción del PVA con el agua (**Lowe, Andre;** Curtin University, Bentley). **Cristoph Herfurth** (Franhofer Institute of Applied Polymer Research, Alemania), añade que el PVA parcialmente hidrolizado no se cristaliza, a diferencia del PVA completamente hidrolizado. De esta forma es necesario agregar calor a este último para que sea soluble en agua (<http://www.researchgate.net>). Esto se resume en la Figura 3.8:

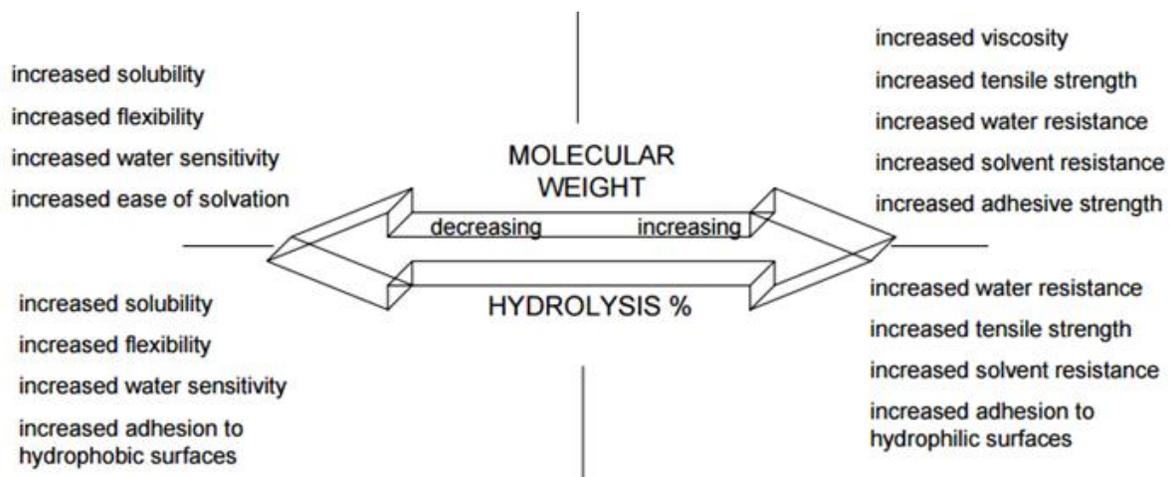


Figura 3.8. Comportamiento de las propiedades de PVA de diferente peso molecular y porcentaje de hidrólisis. Ref: Whitchurch, 2006.

Roesser, et al, 2000; es poseedor de una patente US 6,107,371 por su trabajo para producir un material expandido y biodegradable de densidad inferior a 0,45 libra/pie³. Los materiales base son almidón modificado y polivinilacohol, con un contenido de humedad en el rango 17-25%. Se puede utilizar cualquier fuente de almidón, con contenido de amilosa entre 10-30%. La viscosidad del PVOH preferida es 2-50 cps, e idealmente sobre 25 centipoise. El peso molecular es 130.000-180.000 gramos/mol. El porcentaje de PVOH recomendado con respecto a almidón debe ser 10-12%. La temperatura de operación es 150-250°C, y la presión ideal entre 750-1200 psi (51-83 psi). Además se utiliza un agente nucleante para mejorar el desarrollo de celdas. Estos agentes pueden ser sales inorgánicas, o mezclas de ellas, metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos como sulfato de sodio, cloruro de sodio, silicato de magnesio (talco). También se pueden considerar óxidos de dichos metales, como de magnesio o bario. Materiales que contienen aluminio, como arcillas también son útiles para estos fines. Las concentraciones recomendadas son bajas (0,1-0,5% en peso, con respecto al almidón)

Agente de soplado (espumante) y encogimiento post-extrusión (efecto shrinkage). De manera general, se utilizan dos tipos de agentes de soplado en el proceso de extrusión (agentes espumantes): físicos y químicos. Cada uno posee ventajas y desventajas respecto al otro. En el caso de los agentes físicos, estos corresponden a gases que producen alzas de presión al interior del equipo de extrusión, y tras esto, el material formado presenta porosidad debido a los espacios generados cuando el gas escapa del material abruptamente. Dentro de las ventajas de estos agentes, se encuentran los bajos precios y gran homogeneidad en el material final cuando se utiliza instrumentación de control adecuada. En muchos casos se utiliza gases derivados de hidrocarburos, que presentan riesgos de inflamabilidad y contaminación del medio ambiente, como es el caso de butano y pentano. Sin embargo, todavía son ampliamente usados.

Para el caso de los agentes químicos, estos corresponden a materiales sólidos que al degradarse bajo la acción de la temperatura, liberan gases como dióxido de carbono, que producen el mismo efecto que los agentes químicos, al generar un aumento en la presión (*Rauwendaal, 2014*). Generalmente presentan precios más altos que los agentes físicos, y la densidad final de los materiales suele ser más alta que al utilizar agentes físicos.

Se recomienda usar sistemas de Tandem, dos extrusoras conectadas en serie, para el proceso de espumado de baja densidad (*Throne, 2004; Rauwendaal, 2014; Lee, 2015*). A estos sistemas se suele inyectar gas (butano o pentano) dosificado con jeringas de alta precisión.

Otro efecto que se produce con alta frecuencia es el encogimiento del material luego de ser expulsado de la extrusora. Por lo general, el material se expande un determinado porcentaje en relación al diámetro de la boquilla de la extrusora (*Bonin, 2010*). Sin embargo, al entrar en contacto con el aire, este reduce parte de su volumen debido a la diferencia de temperatura (todo material se contrae al enfriarse), y en cierta medida, porque las burbujas que se forman en el material cuando se trabaja con un material espumado, colapsan, reduciendo de esta forma el volumen del material. A su vez, dependiendo del tipo de agente de soplado, se puede conseguir una menor o mayor reducción en el tamaño del material. Por ejemplo, cuando se utiliza un mayor porcentaje de agua, el cual se convierte en vapor durante el proceso de extrusión, una vez que el material atraviesa la boquilla y se encuentra con aire a temperatura ambiente, el vapor de agua contenido en las burbujas ocupando un gran volumen, condensa, por lo cual las burbujas reducen significativamente su tamaño.

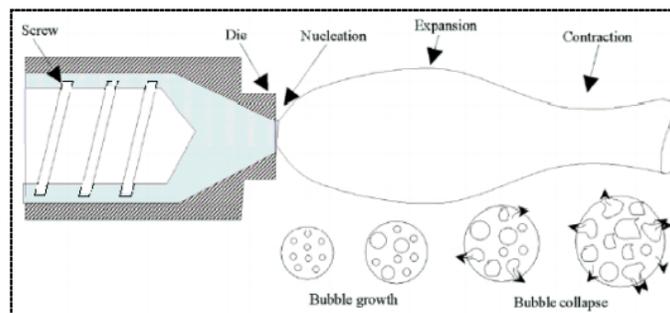


Figura 3.9. Etapas de la forma del material luego de la salida de la extrusora (Bonin, 2010)

En base a lo anterior, se ha considerado el estudio de la adición de un agente de soplado complementario al agua contenida en almidón, como dióxido de carbono (agente físico) y/o azodicarbonamida (AZD, agente químico). La azodicarbonamida también contribuye a la resistencia del material (<http://www.quimicamiralles.cl/>).

3.3 Proceso de extrusión.

El proceso de extrusión consiste en hacer pasar un material a través de un barril (extrusora) que posee tornillos giratorios en su interior. Debido a esto, el material es forzado a escurrir bajo presión y altas temperaturas hacia el extremo de salida. De esta forma es posible procesar un solo material para producir pellets, o una mezcla de materiales a través de enlaces químicos. Las principales zonas de la extrusora son la tolva de alimentación, zona de alimentación, zona de compresión o plastificación, zona de dosificación o bombeo, plato rompedor y boquilla (<http://www.mater.upm.es>). En la figura 3.10, desde izquierda a derecha se observa el motor que acciona el movimiento del/los tornillos (en azul) confinados dentro del barril. La alimentación se realiza por una tolva que posee una geometría acorde al tipo de material. Existen sensores de temperatura (termocuplas) a lo largo del barril, necesarios para realizar el control de temperatura. En el extremo final se observa el cabezal que puede tener forma cilíndrica o cónica, que se diseña de acuerdo al producto deseado.

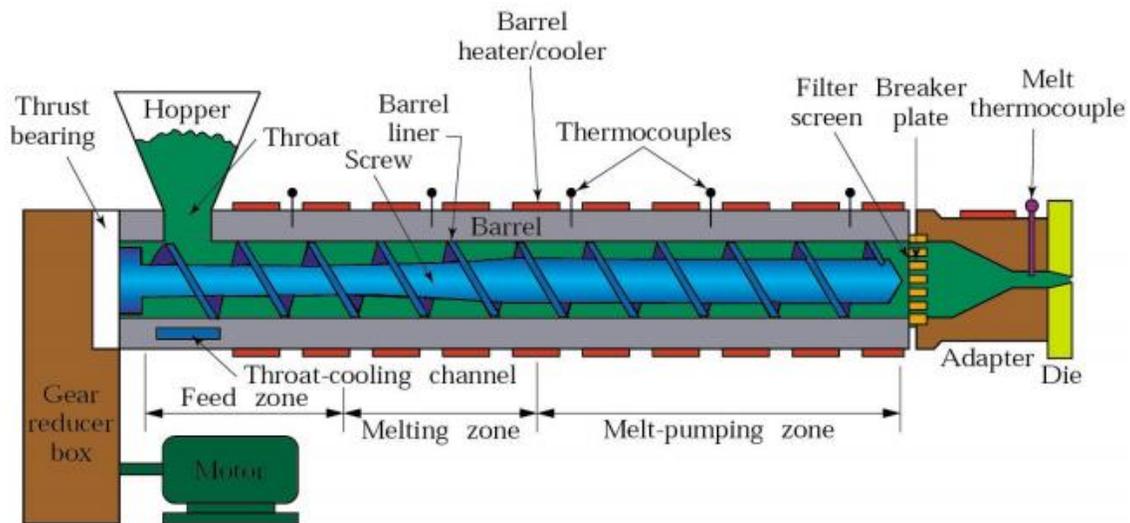


Figura 3.10. Esquema general de una extrusora. Referencia: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/AP.T7.1-MPyC.Tema7.MetodosProcesado.Extrusion.pdf>

En la Tabla 3.2 se muestra un resumen con información sobre modelos de extrusora utilizados, y algunos resultados obtenidos. En general, no se han observado valores superiores a 150°C, siendo la media alrededor de 120°C, cuando se trabaja con almidón.

Tabla 3.2. Resumen de publicaciones de obtención de espumas de almidón mediante extrusión.

Cita	<i>Lin, Y., Huff, H. E., Parsons, M. H., Iannotti, E., & Hsieh, F. (1995). Mechanical properties of extruded high amylose starch for loose-fill packaging material. LWT-Food Science and Technology, 28(2), 163-168.</i>
Tipo	2 Tornillos co-rotatorios
Modelo	MPF50/25, APV Baker Inc., Grand Rapids, MI
Diámetro	50 mm
L/D	15 (largo 750 mm)
Boquilla	Dos orificios circulares de 27,25 mm de diámetro inicial que son reducidos a un diámetro de 3,18 mm (a una distancia de 15,46 mm, formando un cono) y luego es mantenido a 3,18 mm durante 3,08 mm
rpm	200
Flujo de alimentación	22 kg/h
Presión	3500 kPa
Temperatura	24, 24, 52, 93, 121 and 121°C
<p>- Se utiliza almidón de maíz 70% amiloso (amilomaize VII) y agua destilada.</p> <p>Si la humedad inicial del almidón es inferior al 22%, el proceso puede resultar inestable debido a la evaporación. El almidón se alimenta premezclado a la extrusora. El producto es peletizado y enfriado a temperatura ambiente, almacenado en bolsas herméticas de polietileno. El diámetro de las espumas es de 16 mm. Las paredes de la espuma son muy delgadas y fueron dañadas durante el proceso de corte y se observan mayores daños en la sección longitudinal que en la sección transversal.</p>	

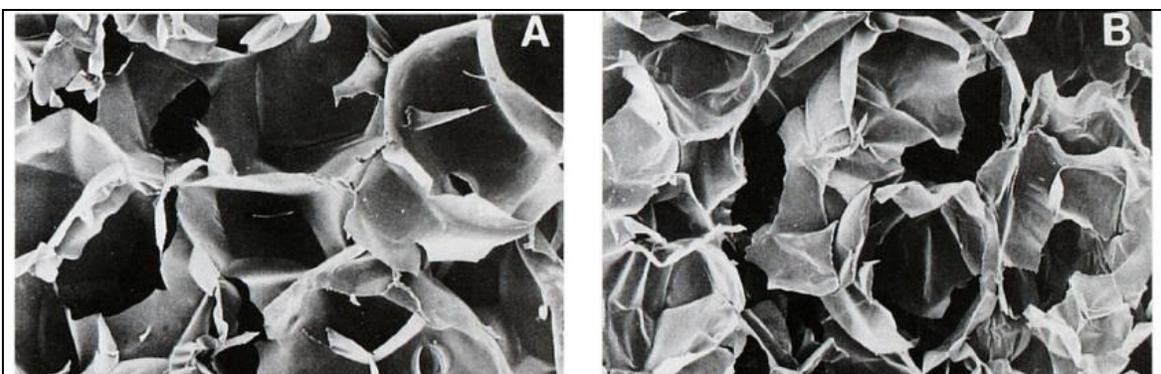


Figura 3.11. SEM de espumas de almidón extruidas. A) Sección transversal, b) Sección longitudinal

Cita	<i>Nabar, Y., & Narayan, R. (2006). Analysis of the dynamic behavior of a starch foam extrusion process. Journal of applied polymer science, 101(6), 3983-3995.</i>
Tipo	2 tornillos co-rotatorios
Modelo	ZSK-30
Diámetro	30 mm
L/D	32 (largo 960 mm)
Boquilla	Cilíndrica de 2,7 mm de diámetro y 8,1 mm de longitud con camisa de refrigeración
rpm	200
Flujo de alimentación	11, 16 kg/h de almidón, humedad 17,42%. PHAE: 0,78 kg/h. Valores como referencia debido a que se hicieron variaciones positivas y negativas. (Se usó bomba de desplazamiento positivo para administrar agua)
Presión	720 psi en la boquilla
Temperatura	105 °C en la salida.

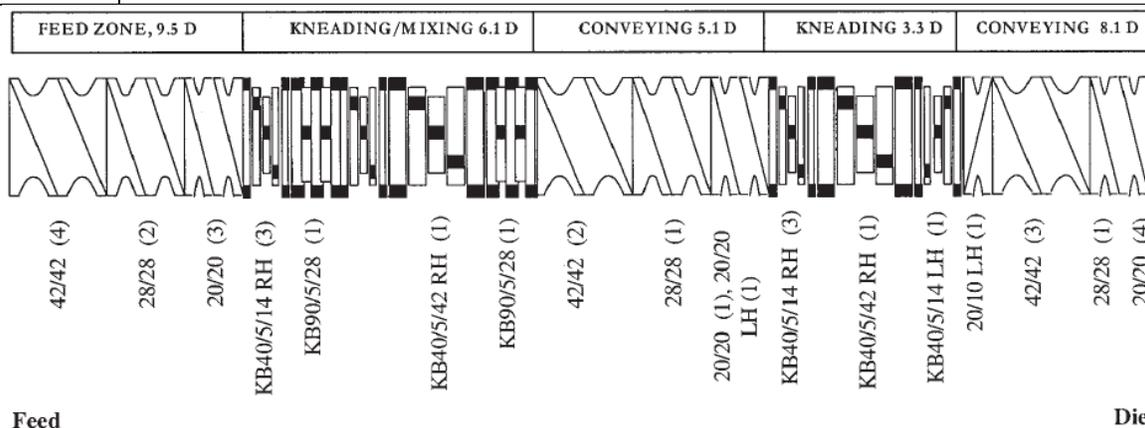


Figura 3.12. Configuración de tornillo

- Almidón hidroxipropilado, 70% amilosa (Hylon 7), contenido de humedad 11,2%
- Agua como plastificante y agente espumante
- Talco (silicato de magnesio como agente nucleante)

<p>- Poli hidrooxiamino-éter (PHAE), adhesión y durabilidad de resinas epóxicas</p> <p>Se realizan experimentos de identificación del orden dinámico del proceso modificando diversas variables de entrada (Sistema MIMO) y se calculan las ganancias estáticas del proceso para el cambio escalón positivo y negativo de las distintas variables de entrada.</p>	
Cita	<i>Ganjyal, G. M., Reddy, N., Yang, Y. Q., & Hanna, M. A. (2004). Biodegradable packaging foams of starch acetate blended with corn stalk fibers. Journal of applied polymer science, 93(6), 2627-2633.</i>
Tipo	Doble tornillo (cónicos)
Modelo	CSTE-V, C. W. Brabender, Inc., Hackensack, NJ
Diámetro	Decreciente de 43 a 28 mm
L/D	Largo 365 mm
Boquilla	n/d
rpm	140 rpm
Flujo de alimentación	n/d
Presión	n/d
Temperatura	50, 150, 150, 150
<p>Reactivos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Almidón (Hylon VII, 70% amilosa) - Anhídrido acético - Hidróxido de sodio - Talco Alcohol desnaturalizado <p>Acetilación: 110 kg de anhídrido acético se agregan a un reactor con agitador mecánico. Luego, se adicionan 45.5 kg de almidón de alto contenido de amilosa (previamente secado a 50°C por 48 h) con agitación continua por 5 min, al mismo tiempo que se agregan 5 kg de NaOH al 50%. El reactor posee una chaqueta de vapor a 123°C. Después de 3 horas se detiene la reacción adicionando rápidamente 200 ml de agua fría. El pH de la solución final es ajustado a 5 mediante lavado con agua. Luego, es secado a 50°C. Una vez que la humedad es de 4%, el producto es molido y tamizado en tamiz de 5 mm para obtener uniformidad de tamaño.</p> <p>Extracción de la fibra: Se extrae la fibra desde tallos de maíz que son cortados en longitudes entre 7 y 10 cm, y tratados con solución de NaOH a una razón de 1:15 (tallos:NaOH) a temperatura de ebullición durante 35–40 min. Luego, el álcali es drenado y las fibras son lavadas con agua. Se repite el proceso, con solución de NaOH en relación 1:10 durante 10 minutos. Posteriormente, las fibras son lavadas exhaustivamente con agua. Para neutralizar el álcali remanente, las fibras son sumergidas en solución de ácido acético al 10% por 15 minutos a temperatura ambiente. Finalmente, las fibras son enjuagadas en agua y secadas a 105°C. Éstas no son blanqueadas y poseen un color café-amarillento, las cuales son molidas y tamizadas en colador de 1 mm. Se mezclan posteriormente, con el almidón acetilado para obtener espumas.</p>	

Preparación de la muestra. Se mezclan todos los constituyentes en mezclador Hobart (Modelo C-100, Hobart Corp., Troy, OH). El almidón (secado a 105°C por 12 h) se mezcla con diferentes niveles de fibra de tallo de maíz (0, 2, 6, 10, and 14% w/w), diferentes cantidades de etanol (12, 15, and 18% w/w) y 5% de talco. Cada muestra pesó 1 kg. Las mezclas fueron preparadas y almacenadas en recipientes herméticos a temperatura ambiente por 24 horas para permitir buen equilibrio.

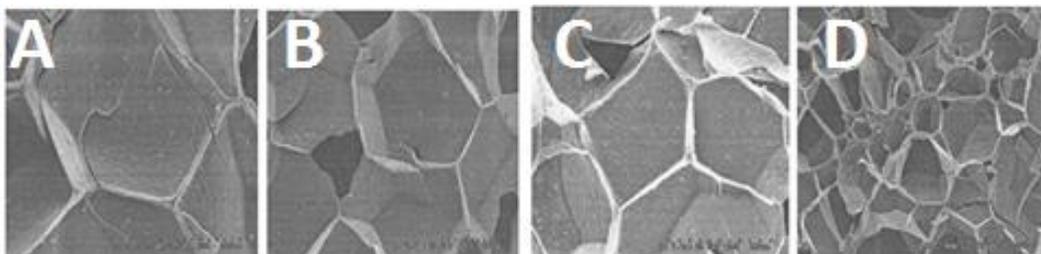


Figura 3.13. SEM de espumas de almidón con a) 0% fibra; b) 2% Fibra; c) 6% fibra; d) 10% fibra

Cita	<i>Pushpadass, H. A., Babu, G. S., Weber, R. W., & Hanna, M. A. (2008). Extrusion of starch-based loose-fill packaging foams: effects of temperature, moisture and talc on physical properties. Packaging Technology and Science, 21(3), 171-183.</i>
Tipo	1 Tornillo, razón de compresión 3:1
Modelo	CTSE-V, C. W. Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, NJ, USA
Diámetro	18 mm, pitch 29 mm. PW40PLUS-0, Brabender Technologie Inc., Ontario, Canadá
L/D	20
Boquilla	3 mm de diámetro
rpm	140
Flujo de alimentación	Alimentación con mínimo de 16% de humedad.
Presión	n/d
Temperatura	Configuración 1: 50;140;140°C ; Configuración: 50;160;160°C
Reactivos:	<ul style="list-style-type: none"> - Almidón de maíz natural (25% amilosa) - Agua. - Poliestireno (PS) - Talco (tamaño de partícula, densidad, y gravedad específica es 1.2 mm, 120 kg/m³ and 2.8, respectivamente) - Policarbonato (pellets), usado como potencial estructural (1%) y agente anti-encogimiento. También funciona como agente de soplado para PS.

Inicialmente, el almidón fue aglomerado antes de la extrusión por pulverización de agua sobre el almidón en un recipiente giratorio inclinado y secado a aproximadamente 6% de contenido de humedad. Luego es humectado a 16, 18 y 20% y luego mezclado con poliestireno en relación 70:30 en peso. Se agregó talco en porcentajes de 0; 1 y 3% a la mezcla almidón-PS.

Extrusión. Si la humedad es inferior al 14% existe alta viscosidad y degradación mecánica, por lo que se prefiere humedad de 16 %. El grado de expansión y densidad de las espumas depende de la humedad inicial, temperatura de extrusión y contenido de talco, siendo el menos dominante, la temperatura. Las imágenes SEM muestran un aumento en el tamaño de las celdas con el aumento del contenido de humedad. Con el aumento de la cantidad de talco, en cambio, el porcentaje de expansión disminuye y la densidad aumenta. De forma general, 18% de contenido de humedad y 1% de talco a una temperatura de 160°C, produjo la máxima expansión radial y propiedades mecánicas. El policarbonato no afecta la expansión radial y no es recomendable en este proceso.

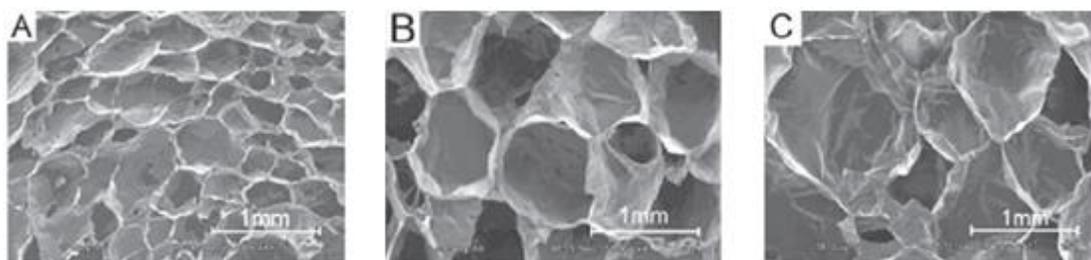


Figura 3.14. Efecto de la humedad en el tamaño de las celdas de la espuma: a) 16% humedad; b) 18% ; c) 20%

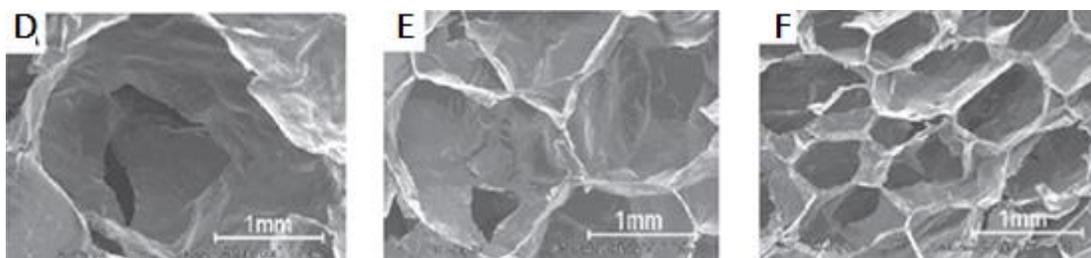
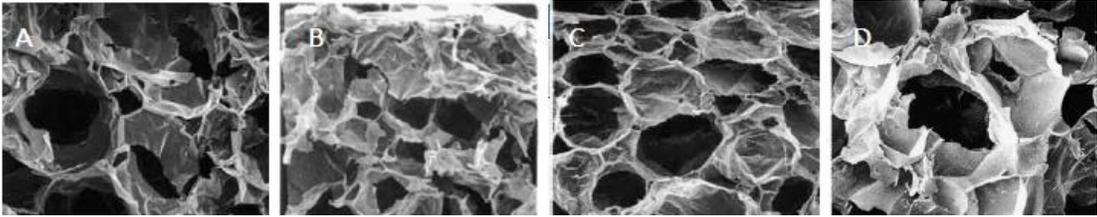


Figura 3.15. Efecto del contenido de talco en el tamaño y densidad de la celda de espumas (extruidas a 20% de humedad y 160°C): a) 0% talco; b) 1% talco; c) 3% talco.

Cita	<i>Lui, W. B., & Peng, J. (2005). Effects of operating conditions on degradable cushioning extrudate's cellular structure and the specific heat. Journal of food engineering, 70(2), 171-182.</i>
Tipo	1 tornillo
Modelo	No hay información
Diámetro	45 mm
L/D	Largo 165 mm.
Boquilla	3,34 mm diámetro
rpm	60; 70;80
Flujo de alimentación	Relación almidón/PVA: 95:5; 90:10;85:15; 80:20;75:25; 70:30
Presión	n/d

Temperatura	En boquilla 80; 90; 100°C	
Reactivos:	<ul style="list-style-type: none"> - Grano amarillo de maíz. El contenido de humedad es ajustado a 13.5% en base seca - PVA, (peso molecular 74800 y grado de polimerización de 1700.) <p>Primero, el contenido de humedad es ajustado a 13,5% en base seca, agregando agua lentamente a los reactivos secos, mientras se agita a baja velocidad, antes de ser mezclados con PVA.</p>	
		
	<p>Figura 3.16. SEM de acolchados biodegradables extrudados con: a) 5% PVA; b) 10 % PVA; c) 15% PVA; d) 20%</p>	
Cita	Blanche, S., & Sun, X. (2004). <i>Physical characterization of starch extrudates as a function of melting transitions and extrusion conditions. Advances in polymer technology, 23(4), 277-290.</i>	
Tipo	2 tornillos co-rotatorios	
Modelo	TX-52 (Wenger Manufacturing Inc., Sabetha, KS)	
Diámetro	52 mm	
L/D	16.5	
Boquilla	Cilíndrica , 4,1 mm	
rpm	300 y 400	
Flujo de alimentación	80 kg/h. El porcentaje de humedad es de 24; 26; 28 y 30%.	
Presión	n/d	
Temperatura	6 zonas de temperaturas, controladas a partir de la zona 2 contando desde la entrada: 40,40,90,120,140°C.	
Configuración de tornillos	Se utilizan dos configuraciones del tornillo: alto y mediano cizalle. La configuración de alto cizalle (extrusión de alta intensidad), contiene 12 bloques de amasamiento (de avance), mientras que el de medio cizalle, posee sólo 9.	
	<p>Medium shear screw configuration—listed in order from inlet to die</p> <ul style="list-style-type: none"> 2—³/₄ Pitch double flighted elements 2—Full pitch double flighted elements 1—³/₄ Pitch double flighted element 3—Forward conveying kneading blocks 1—³/₄ Pitch double flighted element 3—Forward conveying kneading blocks 1—³/₄ Pitch double flighted element 3—Forward conveying kneading blocks 1—¹/₂ Pitch double flighted element 1—³/₄ Pitch double flighted element 1—³/₄ Pitch double flighted cone element 	<p>High shear screw configuration—listed in order from inlet to die</p> <ul style="list-style-type: none"> 2—³/₄ Pitch double flighted elements 2—Full pitch double flighted elements 1—³/₄ Pitch double flighted element 4—Forward conveying kneading blocks 1—³/₄ Pitch double flighted element 4—Forward conveying kneading blocks 1—³/₄ Pitch double flighted element 4—Forward conveying kneading blocks 1—¹/₂ Pitch double flighted element 1—³/₄ Pitch double flighted element 1—³/₄ Pitch double flighted cut cone element
Reactivos:		

- Almidón grado alimentación de maíz (26–31% amilosa, 69–74% amilopectina, y 0,3% lípidos.
- El contenido de humedad de almidón es ajustado a 24,26, 28 y 30% con agua. Las mezclas fueron almacenadas en botellas de vidrio y refrigeradas para alcanzar el equilibrio.

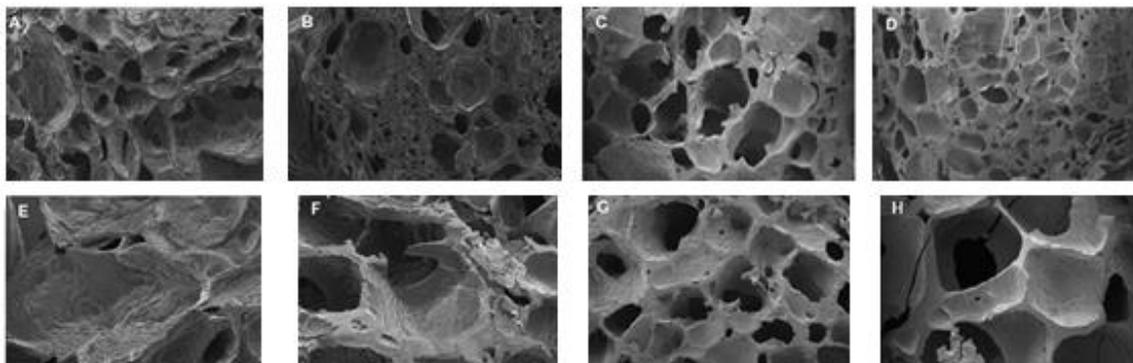
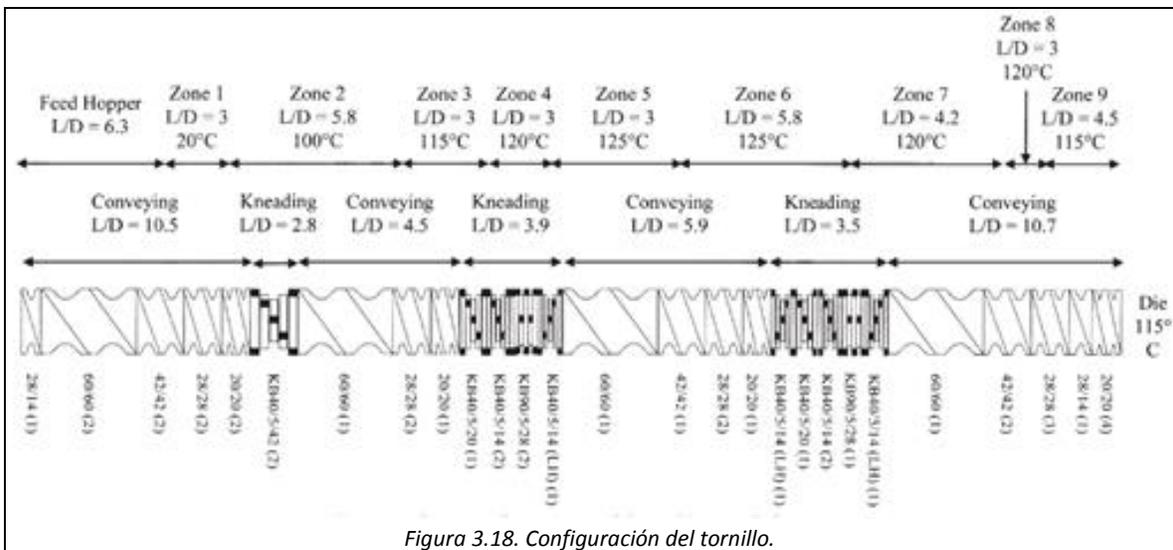


Figura 3.17. SEM de la sección transversal de espumas extruidas preparadas con: a) Media cizalla, 300 rpm y 24% contenido de humedad; b) Media cizalla, 300 rpm y 30% humedad; c) Media cizalla, 400 rpm, 24% humedad; d) media cizalla, 400 rpm, 30% humedad; e) alta cizalle, 300 rpm y 30% de humedad; f) alta cizalla, 300 rpm, 30% humedad; g) alta cizalla, 400 rpm, 24% humedad; h) alta cizalla, 400 rpm, 30% humedad.

Cita	<i>Nabar, Y. U., Draybuck, D., & Narayan, R. (2006). Physicomechanical and hydrophobic properties of starch foams extruded with different biodegradable polymers. Journal of Applied Polymer Science, 102(1), 58-68.</i>
Tipo	2 tornillos co-rotatorios
Modelo	Century ZSK-30
Diámetro	30 mm
L/D	42
Boquilla	cilíndrica con diámetro de 2,7 mm y 8.1 mm de longitud con chaqueta de enfriamiento
rpm	200
Flujo de alimentación	11,2 kg/h. El contenido de talco fue 1% para todos los experimentos. Durante la puesta en marcha, agua fue alimentada en relación 15–20% respecto al almidón, y luego fue reducido a 8–10%. El contenido total de humedad fue de 18,5%
Presión	700-1000 psi
Temperatura	El perfil de temperaturas desde la sección de alimentación son: 20, 100, 115, 120, 125, 125, 120, 120, 115, 115°C y la temperatura del moldeo entre 112–115°C.



- Almidón de maíz hidroxipropilado (70% amilosa). El contenido inherente de humedad es de 11.2%
- Agua como agente plastificante y de soplado
- Talco (silicato de magnesio, como agente nucleante).
- Policaprolactona semicristalina (PCL) Mn 80,000, bajo el nombre de Tone 787.
- Poli (butilen adipato-co-tereftalato) (PBAT) de Mn 51,100 bajo el nombre de Ecoflex FBX 7011
- Acetato de celulosa (grado JLF-68), grado de sustitución 2. Tg de 191°C, y temperatura de moldeo de 230°C.
- PVA bajo el nombre de Airvol 325 (grado de hidrólisis de of 98.3%, Mw 85,000 –146,000).
- Glyoxal y pectina metilada (93)

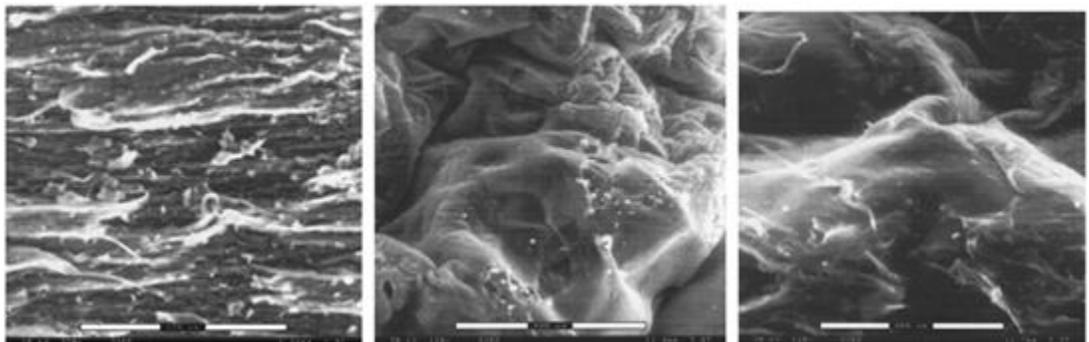


Figura 3.19. ESEM de superficie de espumas con: a) 12% PVA; b) sin aditivos; c) 7% PBAT.

Cita	Ayoub, A., & Rizvi, S. S. (2008). <i>Properties of supercritical fluid extrusion-based crosslinked starch extrudates. Journal of applied polymer science, 107(6), 3663-3671.</i>
Tipo	2 tornillos co-rotatorios
Modelo	Wenger TX-52 (Wenger Manufacturing, Sabetha, KS)
Diámetro	52 mm

L/D	27
Boquilla	n/d
rpm	120
Flujo de alimentación	35 kg/min. Inyección de CO₂ supercrítico. Un Sistema de inyección piloto de fluidos supercríticos inyecta el fluido a flujo constante (7,6 x10 ⁻⁵ Kg/s), administrando el gas a la mezcla a través de 4 válvulas ubicadas cerca de la boquilla de salida.
Presión	
Temperatura	En la salida es cercana a 70°C.

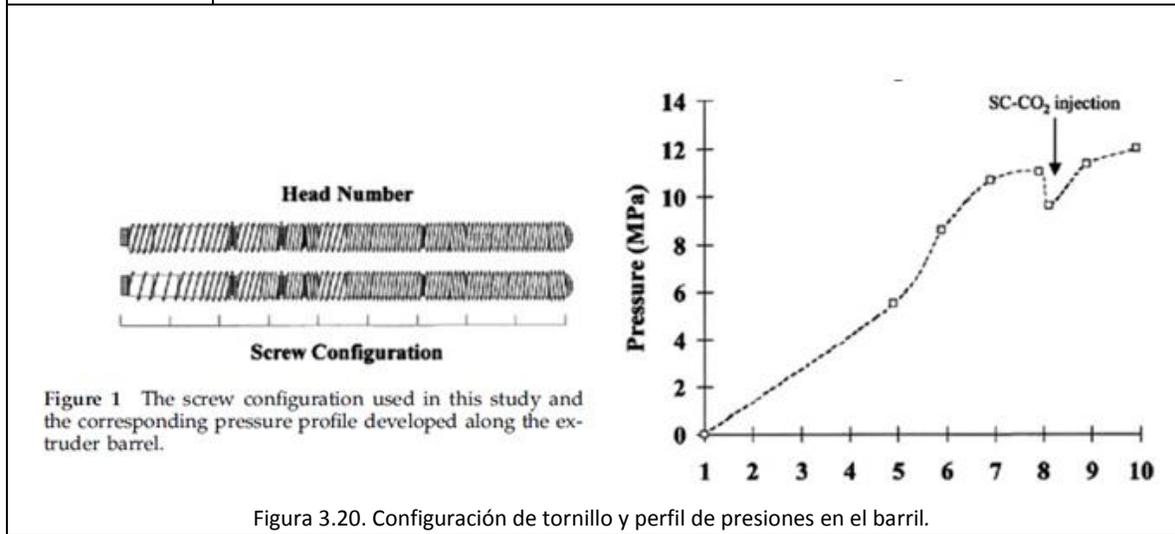


Figura 3.20. Configuración de tornillo y perfil de presiones en el barril.

- Almidón de maíz nativo
- Almidón de maíz modificado
- Hidróxido de sodio (1% en la mezcla)
- Epíclorohidrina EPI (usada en porcentajes 0.5, 1, 2.5% en base seca).

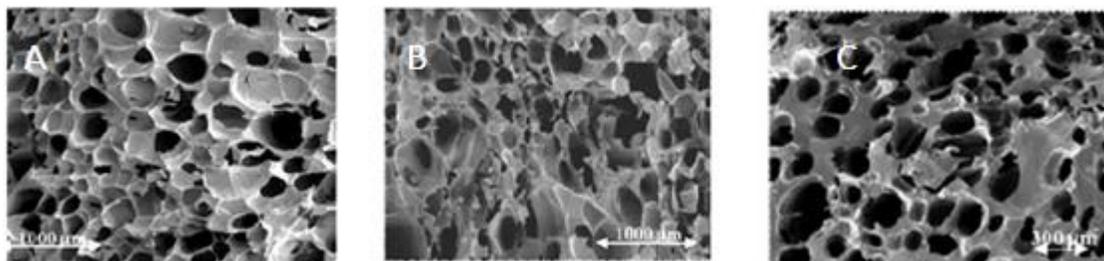


Figura 3.21. SEM de espumas obtenidas a con 1% de CO₂ y EPI en concentraciones. a) 0,5%; b) 1%; c) 1%. A y B utiliza trigo pregelatinizado, mientras que c) utiliza 60% de almidón pregelatinizado, y 40% nativo.

Cita	Yang, Z., Graiver, D., & Narayan, R. (2013). Extrusion of humidity-resistant starch foam sheets. <i>Polymer Engineering & Science</i> , 53(4), 857-867.
Tipo	2 tornillos co-rotatorios
Modelo	Wenger Tx-80

Diámetro	80 mm
L/D	16
Boquilla	139,7 mm (largo)
rpm	n/d
Flujo de alimentación	408,2 kg/h. Todos los componentes fueron agregados por separado a la extrusora. Inicialmente se inyecta agua a una razón de 20-30% respecto al almidón. Luego se disminuye 5-8%.
Presión	n/d
Temperatura	Perfil: 60, 80, 105 y 140°C.
<p>Figura 3.22. Configuración del tornillo.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Almidón chiltonatado hidroxipropilado de alta amilosa(70%) - Polihidroxiaminoeter (PHAE) - Polivinilalcohol (PVA) - Talco (silicato de magnesio hidratado) - Agua 	

De acuerdo a la información anterior, para la producción de espumas de baja densidad se utilizan con frecuencia, dos extrusoras conectadas en serie (*Throne J.L.; 2004*) y patentes (*Yash Paul Handa; 2005* y *Arthur L. Phipps; 1978*, entre otros). Sin embargo, el éxito del proceso depende también de la elección de un adecuado agente de soplado, de la configuración del tornillo, velocidad de alimentación de mezcla, perfil de temperaturas en el tambor (barril), y del tratamiento y condiciones de almacenamiento post extrusión del producto, para evitar cambios en su estructura en el tiempo.

Se han encontrado dos modalidades utilizadas frecuentemente para alimentar la extrusora. La primera es realizar la pre-mezcla de almidón y aditivos sólidos en un mezclador mecánico. Luego agregar el plastificante líquido y mantener agitación. Posteriormente se alimenta el conjunto a la boquilla principal de la extrusora (*Giles, et al; 2013*).

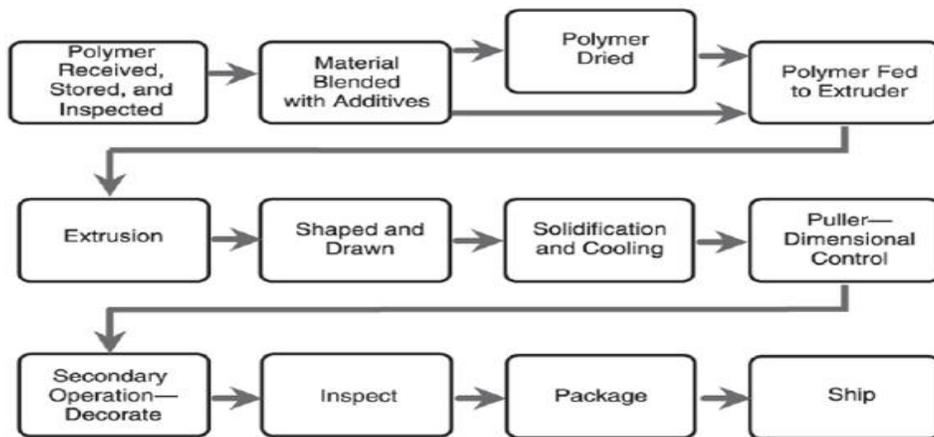


Figura 3.23. Esquema del proceso de extrusión. Ref. Giles, et al; 2013

La segunda forma es secar el almidón en estufa y posteriormente alimentar a la extrusora. El agente plastificante debe ser suministrado mediante una bomba, a través de una boquilla ubicada en una sección posterior a la boquilla principal y cercana a esta, como lo explica *Meré Marcos, J.; 2009*, para evitar la ocurrencia de aglomeración en las tolvas de dosificación, o en la boquilla de entrada a la extrusora. Cuando ambas boquillas se encuentran cerca una de otra, a una temperatura cercana a la ambiente, no existe riesgo de atasco, dado que la mezcla no ha alcanzado la viscosidad necesaria para causar este efecto (*Throne J.L, 2004*). En la Figura 3.24 se muestran ambas opciones.

Las extrusoras poseen una serie de boquillas que pueden ser utilizadas para alimentación o descarga de mezcla/gases/producto y en algunos casos pueden ser reubicadas de acuerdo a las necesidades del proceso. La Figura 3.25 muestra un esquema general de una extrusora: la boquilla número 1 podría corresponder a la alimentación de sólido, la boquilla 2, alimentación de líquido, la número 3 a adición de aditivos o gas, y la 4 a venteo.

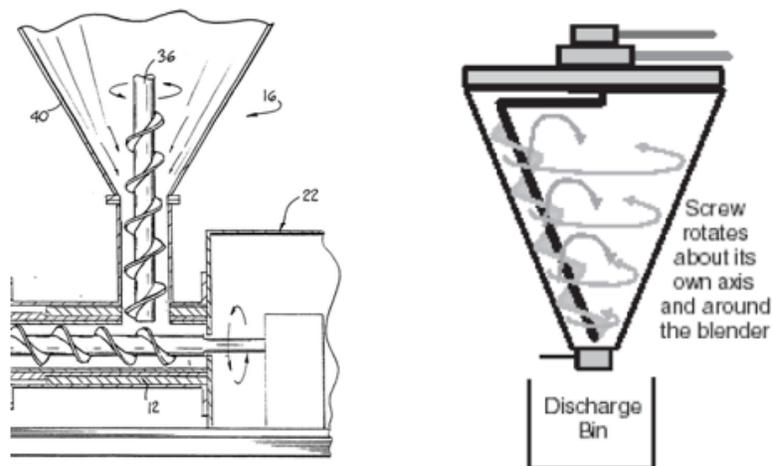


Figura 3.24. Sistemas de alimentación a la boquilla, que incluyen ejes rotatorios verticales para facilitar el avance del material. Ref. Hatfield, E. (2001). U.S. Patent No. 6,277,314.

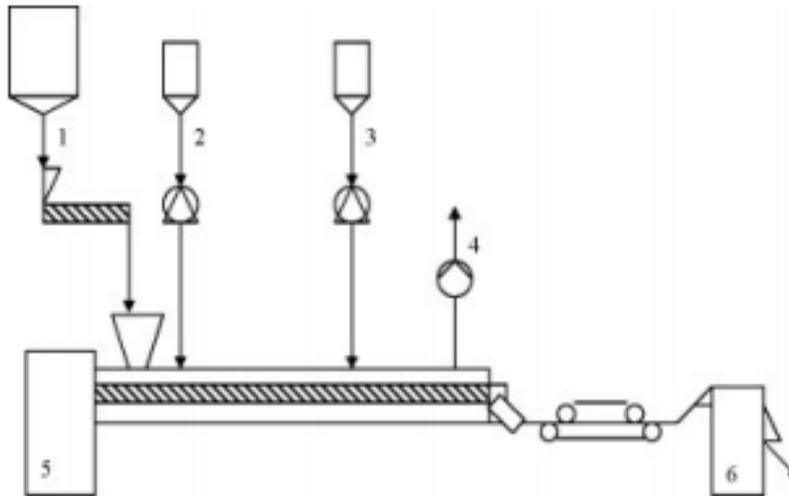


Figura 3.25. Vista general de una extrusora con sus respectivas líneas de alimentación y venteo. Ref. Xie, F., et al; 2006.

Para ciertas mezclas, usualmente aquellas que implican polo con altos porcentajes de humedad, las tolvas simples tienden a atorarse en la sección más angosta, impidiendo el paso del material hacia la extrusora. En estos casos se prefiere un diseño que ayude a impulsar dicho material hacia el tornillo de dosificación mediante un tornillo ubicado en forma vertical o similar (*Hatfield, E.; 2001, U.S. Patent No. 6,277,314*). La temperatura de moldeado del almidón depende de la concentración de humedad o de plastificante. A mayor concentración de agua, el punto de melting disminuye para el almidón.

3.3.1 Tornillos

Nabar & Narayan, 2006; y *Yang et al, 2013;* utilizan extrusoras de doble tornillo y co-rotatorias para el proceso de espumado. La configuración de tornillos está dada por 3 zonas de transporte intercaladas con 2 zonas de transporte. Usualmente, en cada zona de transporte y de amasamiento existen subzonas que consisten en variaciones de pitch para la zona de transporte. Cerca de la boquilla de alimentación, el pitch posee una mayor separación respecto al extremo final. Además, en la zona de transporte final, el pitch suele ser menor que las zonas anteriores para permitir un alza de presión (cuando el pitch disminuye, la velocidad de transporte disminuye). En el caso de las zonas de transporte, estas pueden tener varias sub-zonas formadas por bloques con diferentes ángulos. Los ángulos más utilizados son 30, 40, 45, 60 y 90°. En la Figura 3.26 se muestra el pitch, y en la Figura 3.27, una configuración típica utilizada para espumas a partir de almidón.

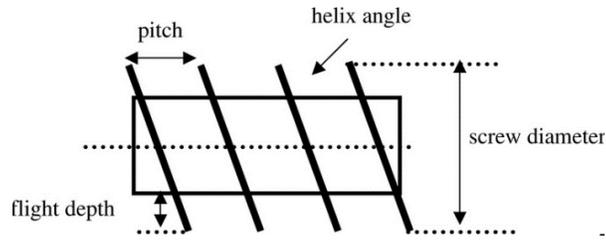


Figura 3.26. Esquema de tornillo que señala pitch, diámetro de tornillo, ángulo de la hélice y profundidad del vuelo. Ref. <http://rsta.royalsocietypublishing.org/>

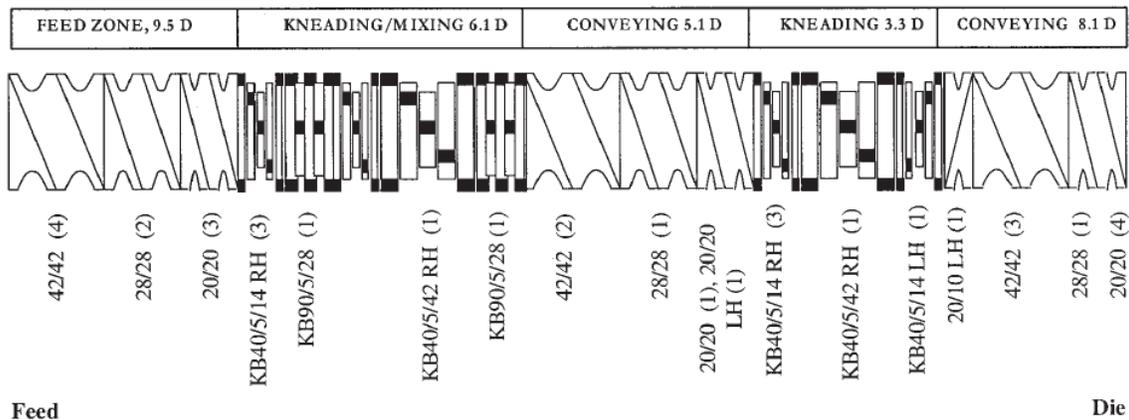


Figura 3.27. Configuración de tornillo de 3 zonas de transporte y 2 zonas de amasamiento. Ref. Nabar & Narayan, 2006.

Los tornillos son parte fundamental del equipo de extrusión, ya que hacen posible el avance de la mezcla desde un extremo al otro, y además permiten que el material de proceso se mezcle en forma adecuada. Existen dos grandes clasificaciones dependiendo de su función: de transporte y de amasamiento.

Tornillos de transporte. Son utilizados para transportar la mezcla a través del barril bajo esfuerzos de cizalle moderado. Se pueden caracterizar con el número de Pitch, que corresponde a la longitud longitudinal correspondiente a una vuelta completa de la aleta. En la mayoría de las extrusoras industriales, es posible combinar tornillos en distinto orden, de acuerdo a los requerimientos. Además del pitch, se suele utilizar otro parámetro de interés: la longitud de la sección L. La Figura 3.28 muestra el Pitch:

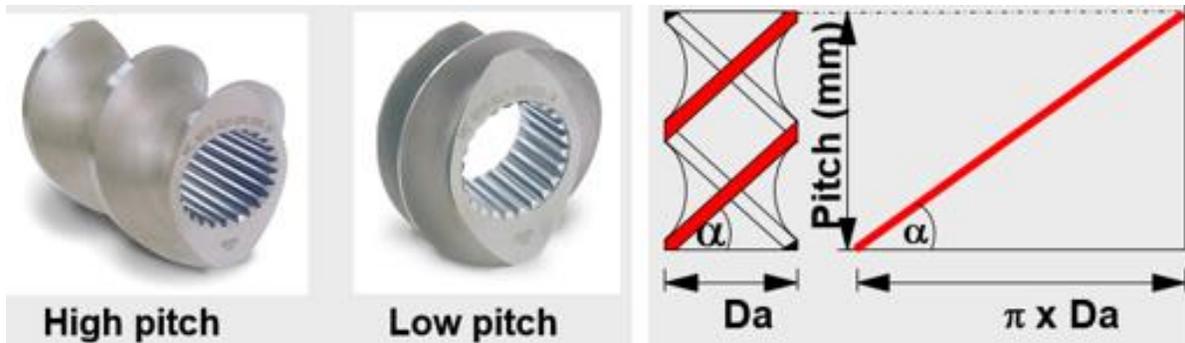


Figura 3.28. Diagrama y nomenclatura de tornillo de transporte. (Werner & Pfeleiderer; 2003)

Tornillos de amasamiento. Su finalidad es aumentar el roce de la mezcla para permitir que la reacción sea más efectiva, y que a su vez posea mayor homogeneidad. Ver figura 3.29.

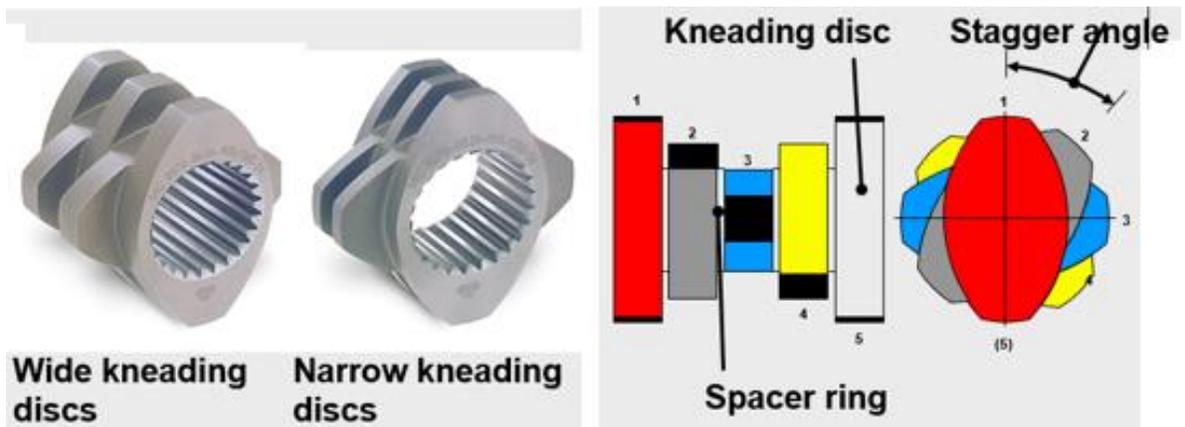
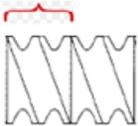


Figura 3.29. Diagrama y nomenclatura de un tornillo de amasamiento. Referencia: (Werner & Pfeleiderer; 2003)

En la Tabla 3.3 se muestra un ejemplo para cada tipo presentado:

Tabla 3.3. Ejemplo de la nomenclatura de tornillos de transporte

Transporte	(amasamiento) Kneading Block KB
42/84 Pitch/longitud	KB 40/ 5 / 28 ángulo/ número de bloques / longitud de sección
Pitch= 42  L= 84	5 bloques  28

Tanto los tornillos de transporte como los tornillos de amasamiento pueden tener zonas que giran en el sentido del flujo del producto o en sentido contrario. Estos últimos reciben el nombre de tornillos de reversa o *Leftflighted*. Su objetivo es aumentar la presión en una determinada zona del barril. Ver Figura 3.30:

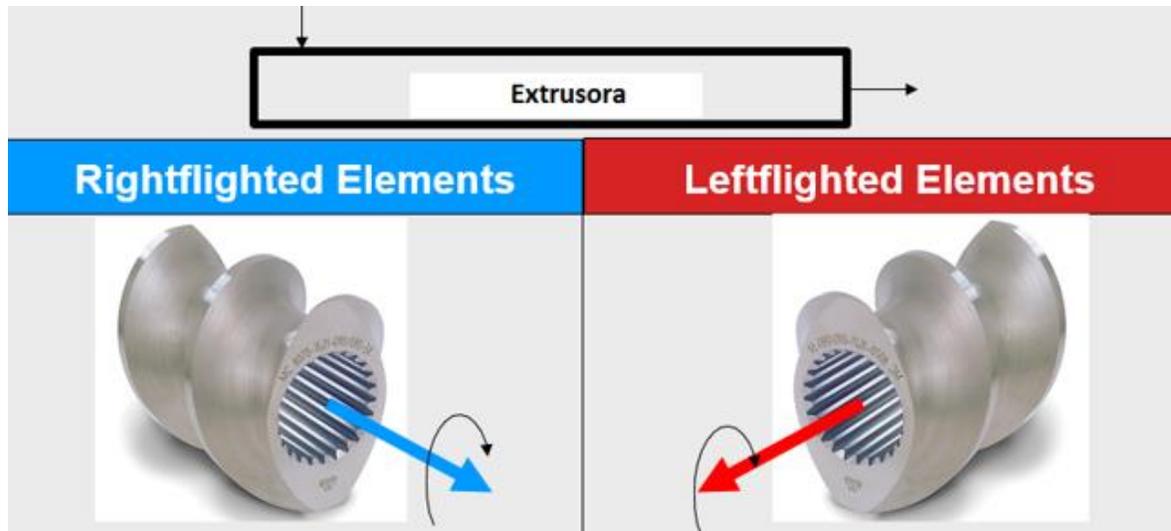


Figura 3.30. Diseño de giro: Rightflighted: Transporte en sentido del flujo y Leftflighted en sentido contrario al flujo de material. Referencia: (Werner & Pfeleiderer; 2003).

3.3.2 Boquillas

La boquilla corresponde a la abertura dispuesta en el extremo final de la extrusora. El diseño depende del material que se quiera procesar y puede tomar una serie de formas, pasando desde orificios cilíndricos, cónicos y planares a otros de mayor complejidad (Lin et al., 1995; Yang et al., 2013). Se ha encontrado que para la formación de espumas se han utilizado boquillas con camisa de refrigeración (Nabar & Narayan, 2006; Nabar et al., 2006), con la idea de enfriar el material y permitirle que mantenga la forma de la abertura de la boquilla. Ver Figura 3.31.

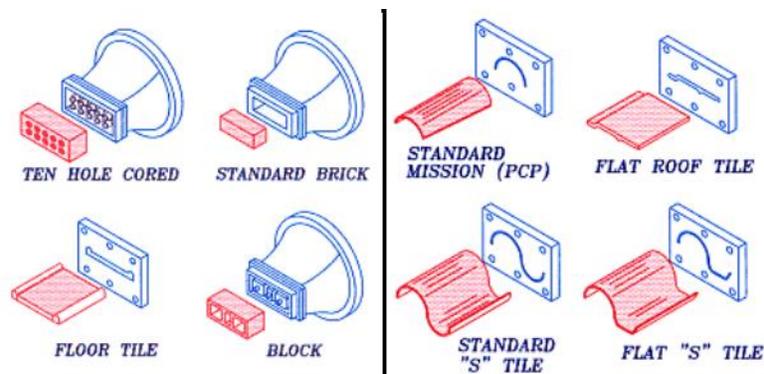


Figura 3.31. Tipos de boquillas de extrusión utilizados para distintos procesos. Referencia: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema5.MaterialesCERAMICOS.CONFORMADO.EXTRUSION.pdf>

En resumen, en relación a la información recopilada, las extrusoras de doble tornillo poseen ventajas para trabajar con mezclas de almidón. La temperatura de operación máxima reportada alcanza 150°C, siendo los perfiles más utilizados aquellos que emplean temperaturas en el rango 100-120°C para evitar la degradación del almidón. Respecto al agente de soplado, algunos trabajos solo reportan haber utilizado agua, mientras que otros utilizan fluidos supercríticos o gases. El tipo de boquilla es un factor importante y se debe escoger un buen diseño, que incluya la geometría adecuada, además de la decisión de incluir o no una camisa refrigerante.

De la bibliografía revisada, se han escogido tres modelos como referencia, para la obtención de una espuma en el presente proyecto, para la fabricación de modelos propios a utilizar en el presente proyecto. En la Figura 3.32 A, se presenta por ejemplo, una salida rectangular con una serie de orificios circulares, a través de los cuales salen filamentos que se unen inmediatamente a la salida para formar una lámina. La Figura 3.32 B muestra una geometría en la cual el ancho se reduce en un eje, pero se ensancha en el eje vertical.

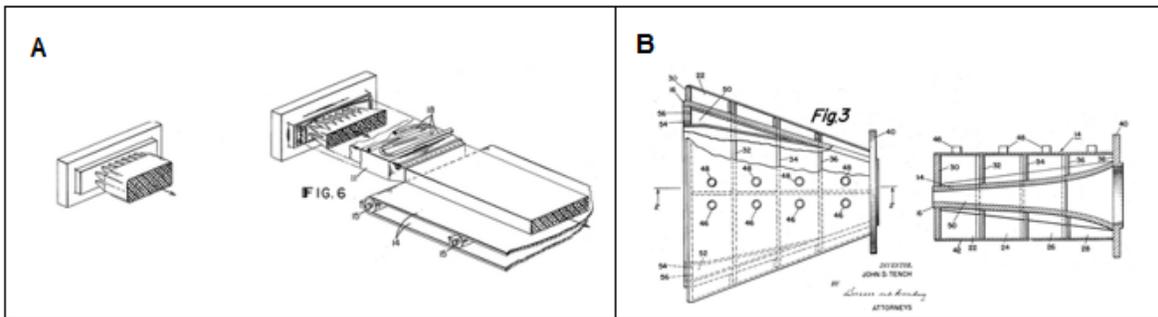


Figura 3.32. (A) US Patent 3121130, Method of producing plastic foam; (B) US Patent 2572677 A, Extruding nozzle

En la Figura 3.33 se muestra una geometría de mayor complejidad, en la cual la altura de la abertura se reduce gradualmente para obtener un material de bajo espesor. De este modelo es importante notar que se realizan 3 reducciones con ángulos pequeños, para evitar afectar de forma brusca el flujo y evitar zonas muertas al interior de la boquilla. Luego de cada reducción, hay una zona de área constante.

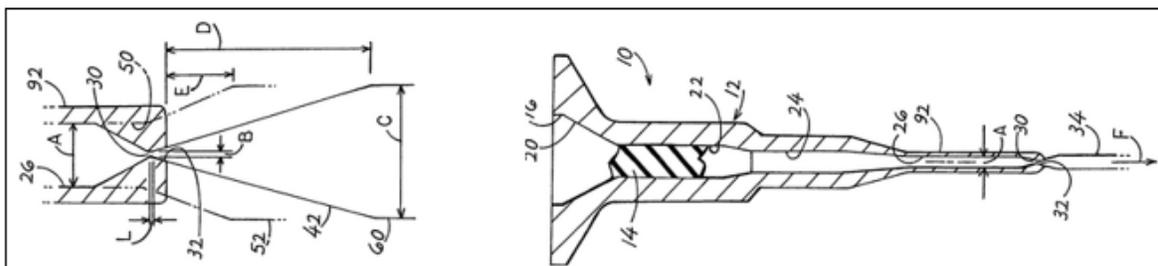


Figura 3.33. US Patent 8663513 B2, Foam earplug extrusion

Richard Lee, Project's Manager de Macro Engineering, recomienda la utilización de boquillas anulares para la producción de espumas de baja densidad (Figura 3.34). Con este diseño, el producto sale en forma de un tubo, que es enfriado al entrar en contacto con un tubo de enfriamiento metálico de menor diámetro (mandrel cooling), aplanado, y dividido en dos secciones planas. Con estas láminas se realiza luego el proceso de termoformado. Este tipo de boquillas es el más adecuado para la obtención de láminas anchas utilizadas también en la producción de poliestireno expandido.

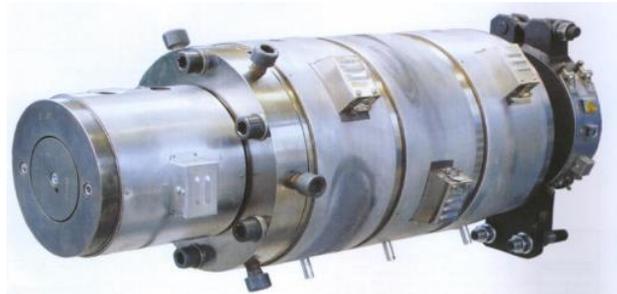


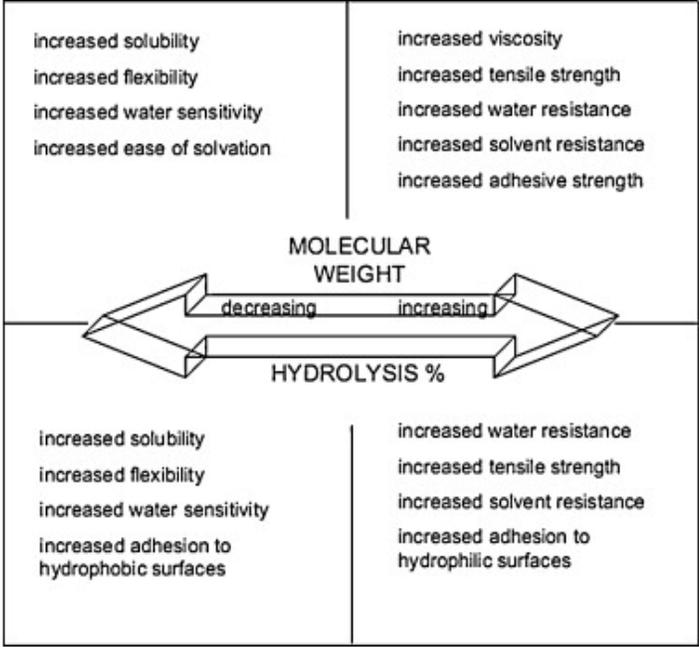
Figura 3.34. Boquillas con salida tubular para procesos de espumado. Ref: Sikora, J; Lublin University of Technology

3.3.3 Propiedades físico mecánicas y variables de proceso

Se describen a continuación, algunas propiedades de interés que debe cumplir el material, como densidad, estabilidad térmica, y resistencia mecánica, así como las variables de proceso que tienen directa influencia sobre estos resultados.

Tabla 3.4 Variables de respuesta del proceso

Densidad	<i>Tang & Alavi; 2011</i> , publicaron que espumas a base de almidón poseen menor densidad cuando se utiliza un 17% de agua. Sin embargo otras propiedades, tales como la resistencia a la tracción, podrían verse afectadas. Los autores proponen que un PVA de alto peso molecular y alto porcentaje de hidrolisis, producirá un aumento en la viscosidad, en la resistencia a la tracción, resistencia al agua, mayor resistencia en solventes, y mayor fuerza adhesiva. La figura 3.35 muestra estos efectos:
-----------------	---

	 <p>Figura 3.35. Efecto del peso molecular y porcentaje de hidrolisis sobre las propiedades físicas del PVA. Ref. Tang & Alavi, 2011.</p> <p><i>Bhatnagar & Hanna, (1995)</i>, publican valores de densidad para espumas de poliestireno, almidón, y mezclas almidón poliestireno. Para el almidón comercial se tiene una densidad de bulbo de 12,69 kg/m³.</p>
Estabilidad térmica	<p><i>Raquez, et al, (2008)</i>, estudiaron la estabilidad térmica de almidón termoplástico a partir de almidón de maíz. Como plastificante se utilizó glicerol y se agregó anhídrido maleico. Para almidón de maíz, la curva DTG, muestra un peak de degradación a 334,49°C. Para almidón termoplastificado con glicerol, el peak aumenta a 351,14°C. Para almidón termoplástico maleado (con anhídrido maleico) el peak es 1° C menor a este último. Se concluye que los dos últimos compuestos son más termoestables que el almidón solo.</p> <p>La presencia de dos peaks en la gráfica DTG a concentraciones de 5 y 8% de maleico, versus un peak a concentración de 2,5% del anhídrido, implica que el primer caso, la estructura del almidón es fuertemente modificada al agregar estas concentraciones de anhídrido. El exceso de anhídrido fue removido por extracción Soxhlet.</p>
Encogimiento (shrinkage)	<p>Todos los materiales se encogen durante el enfriamiento, pero dentro de los polímeros, los semicristalinos son más susceptibles a la ocurrencia de este fenómeno (Tabla 3.5), comparados con materiales amorfos (<i>Giles, et al, 2014</i>). Si el producto deseado es una espuma expandida, entonces se debe evitar que ocurra este fenómeno y el enfriamiento debe ser cuidadosamente homogéneo para lograr un producto con iguales características en su volumen.</p>

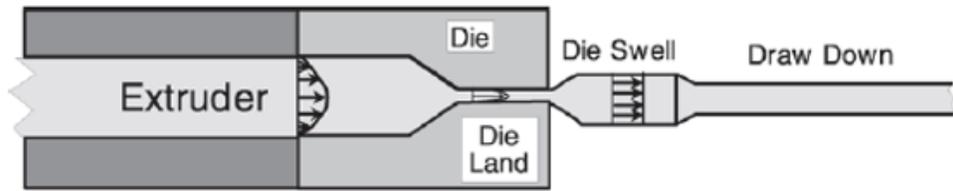


Figura 3.36. Die Swell y draw down. Ref. Giles, et al, 2013

Tabla 3.5. Comparación del comportamiento de polímeros amorfos y semicristalinos. Ref. Giles, et al, 2013.

Características	Amorfo	Semicristalino
Moléculas empacadas uniformemente	No	Si
Moléculas empacadas aleatoriamente	Si	Si
Punto de fusión definido	No	Si
Claridad	Transparente	Opaco/traslúcido
Encogimiento	Bajo	Alto
Resistencia química	Pobre	Buena
Rigidez	Suave	Rígido
Energía de fusión	Bajo	Alta

En polímeros semicristalinos, el encogimiento debido a la cristalización continúa en el estado sólido si parte de la temperatura permanece sobre la temperatura de transición vítrea hasta que se alcanza un nivel de equilibrio de cristalización. Debido a que los materiales semicristalinos poseen mayor cristalinidad que los amorfos, las moléculas se ordenan con mayor cercanía una de otra, lo que implica que al enfriarse, el volumen será comparativamente menor que para el caso de materiales amorfos (*Giles, et al, 2013*).

Otros efectos que pueden producirse en la boquilla de salida del equipo de extrusión, son deformaciones del material que impiden que el producto sea homogéneo e incluso dificulta el proceso de extrusión. En la Figura 3.37 se muestran algunos eventos frecuentes. Se atribuyen principalmente a la mecánica de fluidos y la transferencia de calor ineficiente y son más susceptibles a ocurrir durante la puesta en marcha del equipo o frente a cambios en alguna de las condiciones de operación, tales como el flujo de alimentación, o el perfil de temperaturas.

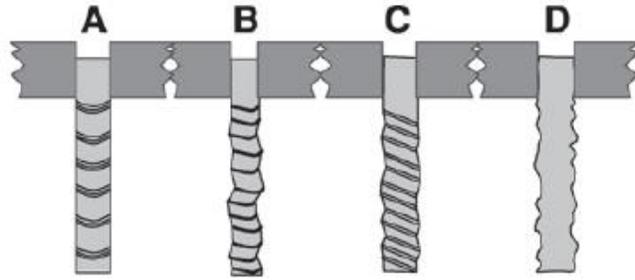


Figura 3.37 Deformaciones que puede sufrir el polímero a la salida de la extrusora. Ref.Giles, et al, 2013.

Esfuerzo y deformación

Se debe tener en consideración que al hacer análisis de compresión y tensión a probetas cortadas, los valores pueden ser inferiores a aquellos con probetas sin modificar, producto de posibles ranuras o poros que pueden facilitar la medición mediante los equipos respectivos (*Calle Fernández, A.; 2012*).

Existen ciertas publicaciones que presentan sus resultados de esfuerzo (*stress*) en unidades de fuerza y la deformación (*strain*) en unidades de longitud. Sin embargo, es deseable que los resultados se muestren en unidades de presión y %, respectivamente, para que sea posible comparar los resultados de diferentes estudios, independiente del tipo de probeta utilizada en el estudio.

La figura 3.38 muestra el comportamiento característicos de distintos materiales:

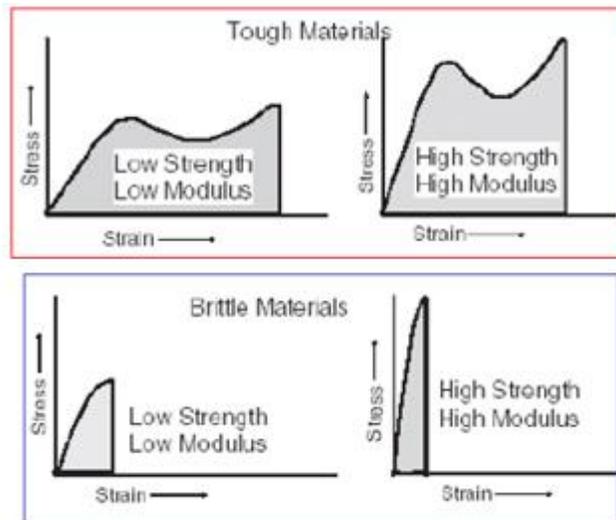


Figura 3.38. Comportamiento de materiales duros y quebradizos. Ref.: Giles, et al, 2013

Tabla 3.6. Variables (dependientes e independientes) del proceso, y variables de diseño.

<p>Humedad relativa y tiempo de almacenamiento</p>	<p>De manera general, a medida que el porcentaje de humedad relativa en el ambiente, el contenido de humedad en el polímero aumenta debido a la higroscopía que presentan ciertos componentes en la mezcla (<i>Preechawong et al, 2005</i>), (<i>Cha, et al, 2001</i>). Se alcanza una deformación óptima una vez transcurridas 48 horas. Luego, aumenta alrededor de 5 % más para estas espumas. Existen polímeros como el ácido poliláctico (PLA), que evitan que la absorción de humedad sea demasiado alta. Respecto a la resistencia a la tracción, para humedad relativa cercana a 45% se obtuvo la mayor resistencia. A mayor o menor humedad relativa, la resistencia a la tensión disminuye. La deformación a la tracción, en cambio, aumenta con la humedad relativa, alcanzando su máximo en los puntos cercanos a 45%.</p>
<p>Tiempo de residencia (τ).</p>	<p>Corresponde al tiempo que transcurre desde que la alimentación de mezcla ingresa a la extrusora, hasta que esta es expulsada por la misma. Depende del volumen libre al interior del barril y de la velocidad de alimentación y está dado por $\tau = V/v$. Dado que el volumen es constante, a mayor a velocidad del tornillo, el tiempo de residencia es menor. Establecer el tiempo adecuado de residencia permite regular de forma indirecta la cantidad de energía entregada a la mezcla, lo que se traducirá en producto más o menos rígido, con variaciones en su densidad, entre otras propiedades. El tiempo óptimo registrado se encuentra entre 5 y 10 minutos (<i>Throne J.L, 2004</i>). A mayor velocidad de tornillo, mayor flexibilidad.</p>
<p>Configuración de tornillos.</p>	<p>Ver sección 3.3.1.</p>
<p>Velocidad de tornillos (rpm).</p>	<p>A mayor velocidad de tornillos, la velocidad de la alimentación aumenta casi en forma lineal, lo que disminuye el tiempo de residencia.</p>
<p>Concentración de agentes de soplado</p>	<p>Se utilizan en el proceso de espumado dos tipos de agente de soplado: físicos y químicos. Agentes físicos usualmente consisten gases o fluidos supercríticos que permiten aumentar la presión en una zona determinada de la extrusora. Los gases tradicionalmente usados son dióxido de carbono, nitrógeno y otros derivados del petróleo como pentano, butano. Son generalmente más baratos que los agentes químicos pero presentan algunas desventajas para la atmosfera (efecto invernadero) y algunos son inflamable (<i>Komori, T. 1980. U.S. Patent No. 4,217,319</i>). Los agentes químicos, en cambio, pueden ser sustancias sólidas o líquidas que reaccionan con la mezcla durante el proceso, liberando gases que actúan de la misma forma que un agente físico. Por lo general son más caros que los agentes físicos y se utilizan de preferencia para la formación de espumas de alta densidad (entre 300 kg/m^3) (<i>Throne J.L., 2004</i>)</p>

Algunos estudios recomiendan inyectar fluidos supercríticos como agente de soplado (Ayoub & Rizvi, 2011; Ayoub & Rizvi, 2008; Alabi, et al, 2003; Mariam, et al, 2008). Por definición, un fluido supercrítico es un fluido que se encuentra a una presión y temperatura superior a aquella del punto crítico y posee características híbridas de ambas fases. Este punto depende de la naturaleza de cada compuesto.

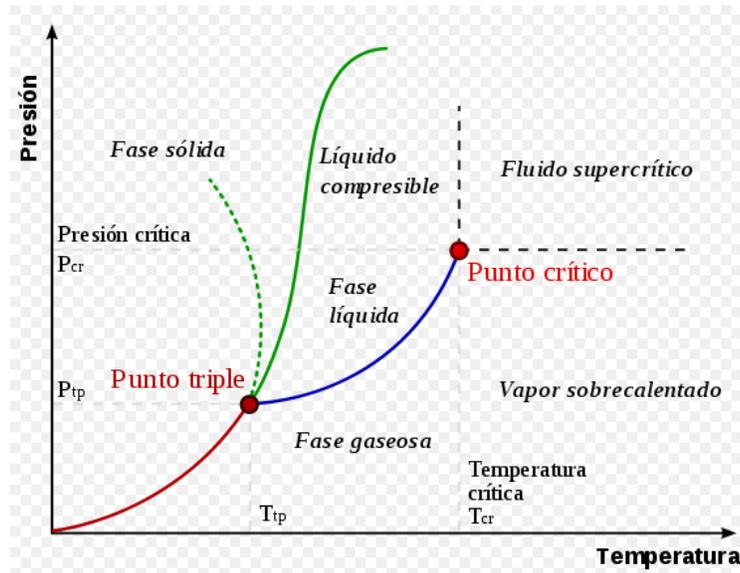


Figura 3.39. Diagrama de fases de presión-temperatura para sistema de un componente.
Referencia: http://es.wikipedia.org/wiki/Fluido_supercr%C3%ADtico

Tabla 3.7. Temperatura y presión críticas de compuestos seleccionados con aplicación como fluidos supercríticos. Ref. http://www.joseluismesarueda.com/documents/TEMA_2.pdf

Compuesto	Temperatura crítica/K	Presión crítica/MPa [†]
Xenón	289.8	5.12
Dióxido de carbono	304.2	7.38
Etano	305.4	4.88
Propano	369.8	4.25
Amoniaco	405.6	11.28
Pentano	469.7	3.37
Etanol	516.2	6.38
Tolueno	591.8	4.11
1,2-Etanodiamina	593.0	6.27
Agua	647.3	22.05

Los sistemas de inyección de gases o fluidos supercríticos son conocidos como jeringas de inyección de alta precisión. La inyección de gases durante el proceso, además de aumentar la presión del sistema, tiende a disminuir la

temperatura de moldeado de la mezcla, reduciendo la cantidad de energía que debe ser entregada al sistema (Throne J.L, 2004).

Dos conceptos de interés al utilizar gases son solubilidad y difusión. A mayor presión, las moléculas de gas pueden introducirse con mayor facilidad en los espacios disponibles de la mezcla polimérica. Generalmente la relación es casi lineal entre la solubilidad y presión y difiere para distintos gases. Así mismo, la difusión puede definirse con la capacidad de migración que tiene un gas cuando se encuentra en un determinado medio. Si la difusión es muy alta, entonces el gas se escapará con facilidad del producto.

Diseño de la boquilla.

Para la producción de espumas, usualmente se utiliza una zona de acondicionamiento a la salida de la boquilla, que evita cambios bruscos en la presión y temperatura de la espuma. Este accesorio es conocido como mandrel cooling (Throne J.L, 2004). Por su parte, la patente **US 3.121.130**, del año 1964 (Method of Producing Plastic Foam), señala un modelo adaptado a la salida de la boquilla. Este sistema incluye una forma de controlar la presión interna de la extrusora, evitando fugas repentinas del gas, asegurando de esta forma, la homogeneidad del producto. El esquema se presenta en la Figura 3.40.

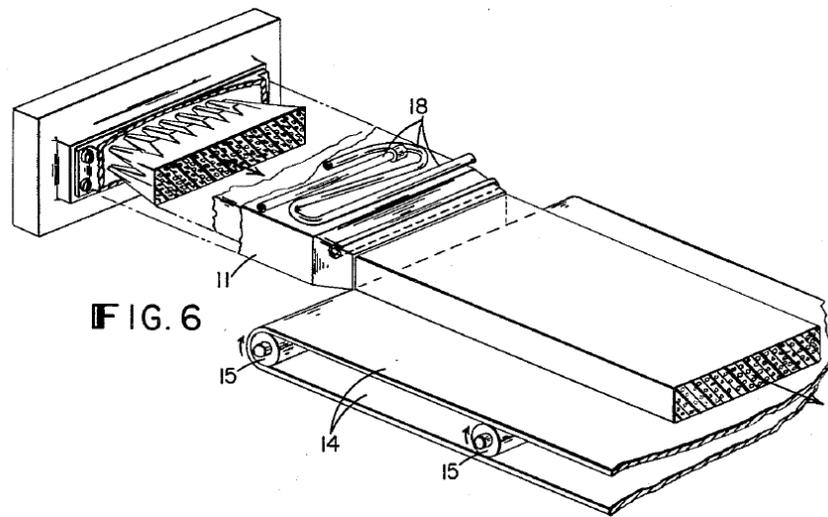


Figura 3.40. Adaptador de la boquilla de salida. Se incluye una zona formadora a la salida de la boquilla, y luego se incluye una zona estabilizadora, con camisa para el control de temperatura. Ref. Wiley, et al; 1964, US Patent 3121130.

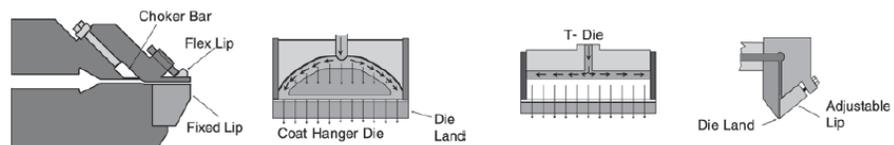


Figura 3.41. Boquillas para láminas planas. Wegner, et al; 2013

3.4 Termoformado

Para procesos de termoformado rápidas en condiciones de temperatura moderada, es posible utilizar moldes de madera o plástico. Para trabajos realizados con alta frecuencia o en condiciones de temperatura extrema, es deseable utilizar moldes metálicos, disponibles en base a materiales ferrosos y no ferrosos, con sus respectivas ventajas y desventajas. La conductividad térmica de los metales explica la facilidad para controlar la superficie de temperatura, generando materiales uniformes y sin variaciones en el tiempo. Sin embargo, un aspecto relevante para su elección es el costo. Por ejemplo, el aluminio es ampliamente usado por sus costos de fabricación y excelente conductividad térmica (www.empirewest.com). En la Tabla 3.8, se describen los principales materiales utilizados en la fabricación de moldes.

Tabla 3.8. Materiales comunes usados en moldes de termoformado (<http://www.empirewest.com>).

Madera	Muy utilizado en pruebas cortas. Se debe tener precaución en el tipo de adhesivo usado en las juntas de secciones si es que las hay. Un pegado termoplástico es suficiente. Para superficies mejoras y de alta resistencia, se pueden recubrir con una ligera capa de resinas epóxicas y posteriormente lijadas y pulidas. La resina contribuye a impedir la absorción de humedad hacia el molde.
Yeso	Usualmente contruidos con materiales como Densita o hidrocal. Las ventajas principales son su bajo costo, facilidad de moldeo, y fabricación a temperatura ambiente. Desventajas son dificultad para controlar la temperatura de superficie y su durabilidad.
Plásticos	Fundidos fenólicos, con o sin rellenos epóxico, y resinas de furano tienen ventajas similares, entre las que destacan una excelente estabilidad dimensional, buena resistencia a la abrasión, y superficie no porosa y suave. Frente a pequeñas roturas pueden ser parchados o reparados a bajo costo. Para resistencia mejorada, el fondo de los moldes puede ser reforzado con resinas impregnadas en fibra de vidrio.
Aluminio	Fabricadas de placas de aluminio, o mediante casting. Luego pulidas.
Metal pulverizado	El molde consiste en una cascara de metal pulverizado, reforzado con resinas para permitir la rigidez adecuada. Algunos metales usados son aluminio, cobre, níquel, acero al carbono, estaño y zinc. Se consiguen moldes con precisión en los detalles en el diseño y larga duración.

El vacío debe ser suministrado en zonas estratégicas para permitir que el material adquiera la geometría del mismo. Para ellos se realizan agujeros o ranuras en el molde. La cantidad, tamaño, ubicación del vacío es importante de determinar. El tamaño de los agujeros es menos crítico en moldes machos.

En relación a la temperatura, es esencial un control óptimo de la misma. Para ello es posible usar tubos de enfriamiento tipo serpentín ubicados al interior del molde, para permitir el flujo de agua caliente al inicio del proceso, y llevar el molde a la temperatura del proceso, y agua fría durante el

procesamiento para mantener la temperatura deseada. El diseño ideal sugiera una diferencia de temperatura de 2,8 °C (ó 5°F) entre la zona de entrada y la zona de salida del serpentín.

3.5 Actividad antibacteriana

La comercialización de carne de ave faenada se ve afectada por la proliferación bacteriana de patógenos los cuales ocasionan deterioro de la carne, provocando cambios en el aroma, apariencia, textura y variaciones de pH. El líquido exudado constituye un nicho ideal para la proliferación bacteriana, por su alto contenido de agua y proteínas de origen animal. La disminución de la contaminación bacteriana es una gran preocupación entre los procesadores de aves de corral e investigadores de inocuidad de alimentos.

Las enfermedades transmitidas por alimentos (ETA) constituyen un riesgo muy importante para la salud de la población. La OMS afirma que siguen siendo el problema de salud pública más extendido en el mundo. Entre los principales patógenos involucrados en estas enfermedades se encuentran *Escherichia coli* O157:H7 y *Salmonella* spp.

Productos a base de carne de ave son considerados un importante origen de salmonelosis humana. *Salmonella* spp. ha sido considerada como el más importante agente causal de una gama importante de enfermedades de transmisión alimentaria (Tayel et al., 2010). Se han identificado más de 2.500 cepas diferentes (llamadas “serotipos” o “variantes séricas”) de *Salmonella* spp. La *Salmonella* es una bacteria omnipresente y resistente que puede sobrevivir varias semanas en un entorno seco y varios meses en agua. *Salmonella enteritidis* y *Salmonella typhimurium*, son los serotipos más importantes de salmonelosis transmitida desde animales a seres humanos en la mayor parte del mundo (OMS, 2013). La *Salmonella* pertenece a la familia enterobacteriaceae, es un bacilo Gram negativo, no esporulado. La *Salmonella enteritidis* es agente ampliamente reconocido como causa de brotes de Enfermedades Transmitidas por Alimentos (ETA), especialmente a través de alimentos de origen aviar. Desde los años noventa la *Salmonella enteritidis* ha sido frecuentemente reportada como causa de brotes en países desarrollados como en vías de desarrollo (ISP Chile).

Staphylococcus es también un grupo importante de patógenos de transmisión alimentaria que en su mayoría se asocia con infecciones nosocomiales y adquiridas en la comunidad. La especie más importante en el género *Staphylococcus* es *Staphylococcus aureus*. Ellos son habitantes naturales de la piel humana y animal, pero pueden causar infecciones que afectan muchos órganos (Tayel et al., 2010). *Staphylococcus aureus* es un coco gram positivo anaerobio facultativo. Algunas cepas de *S. aureus* son capaces de producir enterotoxinas y son los agentes causantes de intoxicaciones alimentarias por estafilococos. La contaminación de *S. aureus* se puede evitar fácilmente por tratamiento térmico de los alimentos. Sin embargo, sigue siendo una causa importante de

enfermedades transmitidas por alimentos, ya que puede contaminar los alimentos durante su preparación y procesamiento (Le Loir et al., 2003).

Por otro lado, *E. coli* enterohemorrágica (EHEC), pueden causar graves enfermedades a través de los alimentos. Esta bacteria se transmite al hombre principalmente por el consumo de alimentos contaminados, como productos de carne picada cruda o poco cocida, leche cruda, y hortalizas y semillas germinadas crudas contaminadas. *E. coli* O157: H7 es el serotipo de EHEC más importante por su impacto en la salud pública (OMS, 2011). *Escherichia coli* es un bacilo gram negativo, perteneciente a la familia Enterobacteriaceae. La mayoría de las *E. coli* son comensales normales que se encuentran en el tracto digestivo. Las cepas patógenas de este organismo se distinguen de la flora normal por poseer factores de virulencia, como exotoxinas.

La contaminación de los alimentos con estos patógenos puede ocurrir en múltiples pasos a lo largo de la cadena alimentaria, incluyendo producción, procesamiento, distribución, comercialización al por menor y la manipulación o preparación (Zhao et al., 2001). Por lo tanto, es necesario el uso de agentes antibacterianos efectivos para ayudar a eliminar estos patógenos y controlar su propagación en alimentos o ambientes de procesamiento de alimentos. La incorporación de antimicrobianos directamente en la comida o a través de sus empaques es una efectiva aproximación.

Los agentes antibacterianos usados en el área alimenticia pueden clasificarse en dos categorías: orgánicos e inorgánicos. Los agentes inorgánicos comparados con los orgánicos son más estables a altas temperaturas y presión (Sawai, 2003). De los agentes antibacterianos utilizados se encuentra el ZnO, el cual además de ser estable bajo duras condiciones de procesamiento, ha sido clasificado como generalmente reconocido como seguro (GRAS) por la U.S Food and Drug Administration (21CFR182.8991) (Liu et al., 2009).

El tratamiento con formulaciones de ZnO podría causar una reducción de células bacterianas de 78% y 62% en el caso de telas de polyester/algodón y algodón tratadas, respectivamente (Zohdy et al., 2003). Se ha evaluado cuantitativamente la actividad antibacteriana de óxidos metálicos, entre ellos el ZnO contra *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* y hongos (Sawai 2003; Sawai y Yoshikawa, 2004). Las nanopartículas de ZnO (ZnO NP) podrían ser usadas como un efectivo agente antibacteriano para proteger la seguridad agrícola y alimentaria de patógenos transmitidos por alimentos, especialmente *E. coli* O157:H7 (Liu et al. 2009).

Muchos estudios muestran que las ZnO NP tiene una selectiva actividad antibacteriana y exhiben mínimos efectos en células humanas, por lo que se recomendaría su uso en la industria alimentaria y agrícola (Tayel et al., 2010).

Otro material inorgánico antibacteriano usado es el TiO₂ (Huang et al., 2000). El dióxido de titanio (TiO₂) es un fotocatalizador y es ampliamente utilizado como material autolimpiador y autodesinfectante para revestimiento de superficie en muchas aplicaciones. Además, el TiO₂ no es tóxico por lo que se ha usado en la eliminación de bacterias y materiales orgánicos nocivos desde

aire y agua. Se ha observado una capacidad antibacteriana de nanopartículas de TiO₂ sobre cepas de *E.coli* (Haghi et al., 2012).

3.6 Características físicas y organolépticas de la carne de pollo

A nivel mundial, la demanda de carne y otros productos animales está aumentando a un ritmo sustancial impulsado por una combinación de crecimiento demográfico, urbanización y aumento de los ingresos (Givens *et al.*, 2006). Actualmente, las exigencias de los consumidores han aumentado, debido a la preferencia por un tipo de carne atractiva en términos de aportes nutricionales, y características organolépticas con respecto al resto de las carnes producidas. Además, existe mayor preocupación de parte del consumidor por los efectos que puede causar un alto consumo de carne en su salud, por su alto contenido graso, principalmente ácidos grasos saturados (AGS) (Brugiapaglia *et al.*, 2014), aumentando así el colesterol total y lipoproteínas de baja densidad, relacionadas con enfermedades cardiovasculares.

La producción total de carne durante la temporada 2015 en Chile fue de 1.327.618 toneladas aproximadamente, de las cuales un 46,8% corresponde a carne de ave, con 707.959 toneladas en el último año, donde el 84,9% pertenece sólo a carne de pollo. Ésta lidera las preferencias de los consumidores, siendo la principal carne consumida, alcanzando un consumo de 647 mil toneladas anuales (ODEPA, 2015). El consumo anual de carne de pollo per cápita alcanza 37,5 kg/habitante, siendo un 42,1% del total de carne consumida per cápita (INE, 2014).

La producción de carne de pollo, en la actualidad está orientada a la oferta de productos de mejor calidad. Los parámetros más importantes considerados por los consumidores en la evaluación de la calidad de la carne son: apariencia, jugosidad, terneza y sabor (Wood *et al.*, 2003; Muchenje *et al.*, 2008). La comercialización de carne de pollo se ve afectada tanto por la pérdida por goteo (drip loss), como por la proliferación de microorganismos que ocasionan deterioro de la carne (Cannarsi *et al.*, 2005), provocando cambios en el aroma, apariencia, textura y variación de pH. La intensidad de las modificaciones depende de la composición de la carne y de las condiciones durante el almacenamiento (Vidal *et al.*, 1999).

La demanda creciente de carne de pollo obliga a la industria agroalimentaria a satisfacer no sólo las necesidades nutritivas, sino que cumplir, además, con los estándares de higiene y seguridad. Debido a esto, el 20% de la oferta de carne de pollo se comercializa en bandejas absorbentes de poliestireno expandido (PSE). El poliestireno expandido (PSE) se produce a partir de un monómero de hidrocarburo, llamado estireno, ofreciendo una adecuada protección a una amplia gama de productos. Este material tiene una baja densidad y alta vida útil, posee buena aislación térmica, es resistente a reacciones químicas y a compuestos corrosivos, y es rentable para producir y utilizar (Reginald *et al.*, 2005). Sin embargo, el PSE no es un material biodegradable, presentando serios inconvenientes, ya que su degradación demora alrededor de 1.000 años. Este material es eliminado como residuo y su acumulación constituye un problema ambiental (Campos *et al.*, 2009).

La calidad de los alimentos envasados está enormemente influenciada por las propiedades de los materiales de embalaje (Taik, 2010). Uno de los principales problemas en el almacenamiento de la

carne es la pérdida por goteo, provocando la reducción de peso y la acumulación de líquido entre el alimento y el envase. El agua es el componente más abundante de la carne (65-80%). Sin embargo, la cantidad de agua en el tejido muscular, puede ser variable, debido al procesamiento del producto. La capacidad de retención de agua puede afectar el valor nutricional, el color, sabor, aroma, textura y, por tanto, la vida útil de la carne y aceptación de la carne (Prändl *et al.*, 1994; Buckley *et al.*, 1995; Kerry *et al.*, 2006; Scollan *et al.*, 2006). Debido a las desventajas que presenta el PSE, en su degradación y retención de agua de carne envasada, se ha recurrido al desarrollo de compositos poliméricos, como alternativa, incorporando a los envases tradicionales, rellenos inorgánicos, y nanopartículas de metales, tales como; plata, óxido de titanio y zinc (Panea *et al.*, 2014).

Una de las alternativas es la utilización de almidón de papa como materia prima para la producción de bandejas absorbentes. Estos envases deben tener la capacidad de conservar y mantener la integridad y calidad del producto (Fernández, 2002).

La papa (*Solanum tuberosum*) es un cultivo que ha ganado espacio en la utilización de sus tubérculos como materia prima en la industria de alimentos, constituyendo uno de los principales rubros agrícolas, siendo su principal uso el consumo en fresco (75%). Presenta un alto porcentaje de pérdidas 15% (Loyola *et al.*, 2010), que podrían utilizarse como materia prima para la obtención de almidón. El almidón obtenido de las papas de descarte podría utilizarse para la elaboración de bandejas absorbentes, lo cual no sólo podría beneficiar a la industria cárnica, si no que a su vez, beneficiaría a los productores de papas, ya que se disminuiría el porcentaje de pérdidas del cultivo, y estas papas tendrían un valor agregado. Además, el almidón es una materia prima con un amplio campo de aplicaciones, donde se destaca la producción de empaques biodegradables (Zhao y Wistler, 1994; Hernández *et al.*, 2008), debido a su bajo costo, baja densidad, baja toxicidad y su facilidad para ser degradado (Sadegh-Hassani Mohammadi, 2014; Wogguma *et al.*, 2014).

Existe una respuesta positiva de parte de las empresas frente a la problemática medioambiental, causado por el ciclo de vida de los productos utilizados en sus procesos de almacenaje y distribución. Debido a esto es de gran interés el rediseñar bandejas absorbentes a partir de compositos espumados en base a almidón, con rellenos inorgánicos, que cumplan con los parámetros de calidad exigidos, y además que no alteren las características organolépticas del producto.

Por lo tanto, la utilización de estas bandejas podría beneficiar tanto a las empresas productoras y comercializadoras de carne de pollo y a los productores de papas, siendo una innovación en la industria agroalimentaria y que requiere ser evaluada.

4 ESTADO DEL ARTE DE LA PROPIEDAD INTELECUAL

El estudio del estado del arte ha arrojado comprende información sobre materiales utilizados para envasado de carne y otros productos alimenticios en presencia con ambientes secos o húmedos, y compostables. Los resultados se muestran en la Tabla 4.1. Para más detalles sobre dirigirse a trabajo “Estudio de propiedad industrial y diagnóstico estratégico de la comercialización de material espumado con potencial uso como envases rígidos”, en Anexo de este informe,

Tabla 4.1. Patentes y publicaciones de materiales biodegradables

Autores, Año	Título	Descripción
<i>Siegel, Dan G & others. (2013).</i> [1]	<i>Method for distributing a myoglobin-containing food product.</i>	Un método de distribución o comercialización de cortes de carne fresca, en que estos cortes se empaquetan en varios artículos, los cuales comprenden una barrera de oxígeno polimérico, teniendo además una parte transparente donde se vea una porción de la carne fresca. De esta manera se puede transportar los envases de carne a supermercados, en los que se pueden mostrar y vender sin sacar la capa polimérica, mostrando además un deseable color rojo entre 5 días y 4 semanas.
<i>Paichuan, Wu & others. (1992).</i> [2]	<i>A compostable polymeric composite sheet and method of making or composting same.</i>	Láminas poliméricas biodegradables compostables de polímeros degradables. Estas láminas compuestas pueden ser hechas por extrusión y son compostables en instalaciones de tratamiento de residuos sólidos urbanos.
<i>Willett, Julious & others. (2000).</i> [3]	<i>Biodegradable polyester compositions with natural polymers and articles thereof.</i>	Las composiciones de la invención incluyen en particular, poliéster hidroxifuncional y un polímero natural. Entre los artículos que se pueden hacer a partir de tales composiciones son los que tienen resistencias a la tracción suficientemente fuertes como para formar utensilios desechables. Sin embargo, estas composiciones son más amigables con el medio ambiente que los plásticos obtenidos de materias primas tales como polietileno o poliestireno. Los almidones son particularmente preferidos como los polímeros naturales para su inclusión en las composiciones.
<i>Bowden, Joe A & Jonhston, Christine C. (2003).</i>	<i>Biodegradable or compostable containers..</i>	Materiales para formar contenedores biodegradables que pueden contener productos alimenticios en condiciones secas, húmedas o mojadas y provee los contenedores biodegradables preparados de acuerdo al

[4]		proceso descrito. Los recipientes se producen mediante el uso de un almidón pre gelificado que es único en su capacidad para formar geles hidratados y para mantener esta estructura de gel en presencia de muchos otros tipos de materiales y a bajas temperaturas.
Sinclair, R. (1992). [5]	<i>Packaging thermoplastics from lactic acid</i>	Desarrollo de un polímero biodegradable a partir de la compresión de ácido láctico polimerizado. Este polímero biodegradable puede ser procesado a través de derretimiento para formar productos útiles como contenedores, utensilios, bandejas, vasos, jeringas, capas de envasado, etc.
Khemani, K. (2008). [6]	<i>Starch nanocomposite materials.</i>	Materiales nanocompuestos los cuales incluyen almidón y una arcilla hidrofóbica sustancialmente exfoliada. La invención también se refiere al proceso para preparar dichos materiales nanocompuestos. En particular, se habla del material nanocompuesto como posible uso como material de embalaje, además de no limitarse a otras áreas.
Chau, C-C. (2013). [7]	<i>Methods of making oxygen scavenging articles containing moisture.</i>	Materiales que contengan productos húmedos y que posean eliminación de oxígeno, y sistemas y métodos para fabricar dichos artículos. De forma particular se menciona que existe una necesidad de envases de alimentos flexibles que posean unas buenas propiedades de barrera contra oxígeno con el propósito de evitar la proliferación microbiana y preservar la frescura de la comida.
Domb, A. (2006). [8]	<i>Disposable medical supplies from hydrolytically biodegradable plastics.</i>	Invención enmarcada en el campo de suministros médicos biodegradables preparados a partir de polímeros hidrolíticamente degradables. Suministros médicos tales como jeringas, tubos quirúrgicos, catéteres, tubos de ensayo, y bolsas de recogida tradicionalmente se fabrican utilizando termoplásticos como poliestireno, polietileno, polipropileno, etc. Si bien estos plásticos son extremadamente durables, su desecho puede ser contaminante para el medio ambiente, de aquí la idea de fabricar los suplementos médicos nombrados anteriormente, pero de un polímero biodegradable.
Bowden, John A. & Johnston,	<i>Recipiente biodegradables o que pueden</i>	Recipientes biodegradables y en particular que pueden convertirse en compost que pueden contener artículos en condiciones secas, húmedas o mojadas. Los productos

<i>Christine C. (2002).</i> [9]	<i>convertirse en compost.</i>	se basan en composiciones de almidón novedosas que pueden formar un gel hidratado a temperaturas bajas, preferiblemente entre 0-40°C.
<i>Lee, E-K. (2011).</i> [10]	<i>Foam tray for food packaging with excellent water absorption and method of manufacturing the same</i>	Bandeja para envasado de alimentos que posee una excelente propiedad de absorción de agua; además habla de un procedimiento de producción de la mismas que absorben sangre y la humedad cuando se empacan alimentos marinos o carnes, sin usar un relleno de absorción por separado.
<i>D.R., Lu. & others. (2009).</i> [11]	<i>Starch-based completely biodegradable polymer materials.</i>	Polímeros biodegradables que se pueden obtener a partir del almidón, tanto como su preparación y la aplicación que tienen estos polímeros.
<i>Debiagi, F. & Others. (2011).</i> [12]	<i>Biodegradable foams based on starch, polyvinyl alcohol,</i>	Espumas biodegradables obtenidas a partir de almidón de casava, PVA, sugarcane bagasse fibers and chitosan, que fueron obtenidas por extrusión y su potencial uso para envasado de alimentos.
<i>Reolon, V. & Borges, J. (2010).</i> [13]	<i>Characterization of foams obtained from cassava starch, cellulose fibres and dolomitic limestone by a thermopressing process</i>	Bandejas biodegradables para envasado de alimentos, obtenidas a partir de almidón de casava, caliza dolomítica y fibras de celulosa de eucalipto; estas bandejas fueron mejoradas sólo para envasar alimentos secos, ya que con alimentos húmedos el resultado no fue el deseado.
<i>Ferrer, Maylen. & Others. (2013).</i> [14]	<i>Producción de espumas sólidas de celulosa y almidón de yuca.</i>	Se llevó a cabo la producción de espumas sólidas utilizando celulosa a partir de papel Bond reciclado y gel de almidón de yuca como fase líquida. Las espumas obtenidas a partir del almidón de yuca y papel reciclado, respecto a las espumas importadas disponibles comercialmente, hacen factible su uso como excelente material aislante y absorbente para diversas aplicaciones en construcción, embalaje y relleno.
<i>Matsuda, D. & Others. (2013).</i> [15]	<i>Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays</i>	Desarrollo de bandejas biodegradables a base de almidón de casava y montmorillonita orgánicamente modificada, usando un proceso de cocinado y estudiando los efectos de estos componentes en las propiedades microestructurales, fisicoquímicas y mecánicas de las

		bandejas. Alternativa para el envasado de comidas con poco contenido de agua.
--	--	---

5 MATERIALES

5.1 Modificación del almidón por esterificación (escala de laboratorio)

De la información bibliográfica revisada en el capítulo 3 se escogió inicialmente como agente esterificante al anhídrido acético y al anhídrido maleico. La Tabla 5.1 muestra las variables y niveles escogidos inicialmente para realizar distintas combinaciones a partir de ella.

Tabla 5.1. Variables y niveles iniciales considerados para la realización de pruebas experimentales

Variables	Niveles			
	Anhídrido acético		Anhídrido maleico	
% Anhídrido	5	8	10	20
Método	Vía seca (ausencia de agua)	Microondas	Baño térmico	

Adicionalmente se utilizó en algunos ensayos, polvo de lija que sustituye un porcentaje de almidón.

5.2 Obtención de composito espumado a escala piloto

- Almidón de papa (20% de humedad) obtenido a partir de papa de descarte, suministrado por la empresa Prosecor S.A, Purranque, X Región.
- Anhídrido maleico para síntesis, Sigma Aldrich (Agente compatibilizante)
- Glicerol grado técnico 0,5% agua, Ocequim, Valparaíso (plastificante)
- Agua destilada (plastificante)
- Arcilla Nanoclay Na+ (capacidad de hinchamiento y resistencia mecánica)
- Azodicarbonamida (AZD), Química Miralles (agente espumante)
- Nisina grado alimentario (agente antibacteriano)
- Polivinilalcohol o PVA (SINOPVA, China). Se utilizaron dos grados de PVA parcialmente hidrolizado. Ver Tabla 5.2:

Tabla 5.2. Propiedades del polivinilalcohol utilizado. Fuente: SINOPVA Chemical.

Nombre	Grado de polimerización	Peso Molecular [g/mol]	% hidrólisis	Viscosidad [cps]
HWP-17 (parcialmente hidrolizado)	1700-1800	84000-89000	86,0-89,0	21,0-26,0
HWP-20 (parcialmente hidrolizado)	2000-2100	99000-104000	86,0-89,0	27,0-33,0
HWF-24 (full hidrolizado)	2400-2500	107000-112000	98,0-99,0	48,0-60,0

Para el mejoramiento de la resistencia mecánica se adiciona Montmorillonita Na⁺, de Sigma Aldrich. Como aditivos se utilizan Óxido de zinc: grado análisis, pureza del 99,8% marca Winkler.

6 EQUIPAMIENTO

6.1 Equipamiento de planta piloto (extrusión)

Se utilizaron dos extrusoras de las marcas Gülnar Plastic Makinalari y Labtech Engineering respectivamente.

6.1.1 Extrusora Gülnar Plastic Makinalari

corresponde a un equipo de laboratorio con capacidad máxima de 4 kg/h. Posee 1 zona de alimentación y carece de dosificadores secundarios para alimentación de aditivos. El cabezal posee dos salidas circulares de 3mm de diámetro. Su uso fue requerido al inicio del proceso.



Figura 6.1. Extrusora de tornillos co-rotatorios del Departamento de polímeros de Cs. Químicas, UdeC. A la izquierda, pantalla de control. A la derecha: Extrusora.

Configuración de tornillos de extrusora de laboratorio Gulnar. La configuración actual posee tres zonas de transporte y dos zonas de amasamiento con ángulos de 30, 60 y 90°. Partiendo desde la zona de alimentación se tiene la zona de transporte (usualmente es así) y luego las otras 4 zonas de forma alternada.

En la figura 6.2 se muestra un esquema de la configuración del tornillo de esta extrusora:

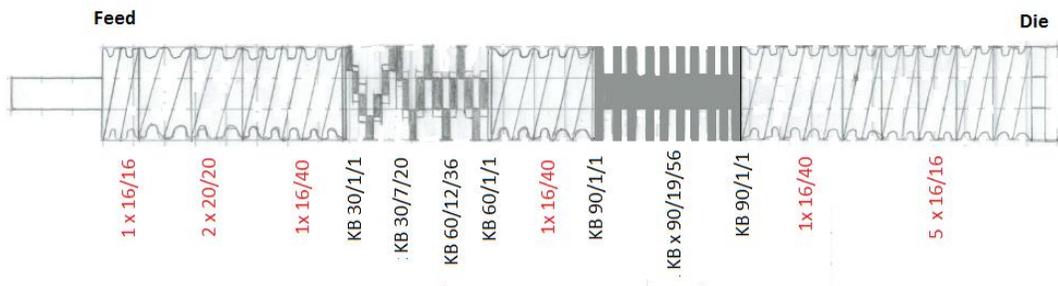


Figura 6.2. Esquema de la configuración del tornillo de la extrusora de Ciencias Químicas, UdeC. Dibujo: Matías Concha.

6.1.2 Extrusora LTE 26 de Labtech

Se trata de un equipo robusto, a escala piloto, para capacidades mayores con un torque de 90 Nm por cada tornillo. Posee zona de alimentación principal y dos tolvas de dosificación (que operan en modo volumétrico o gravimétrico). Posee doble tornillo de 26 mm de diámetros y co-rotatorios, potencia del motor 15 kW. Al operar el equipo se debe procurar no sobrepasar 60% del torque máximo, para evitar desconexión del motor. La presión máxima en el cabezal de salida permitido es 100 bar. Usualmente, durante el proceso de extrusión la presión oscila entre 35 y 50 bar.



Figura 6.3. Vista general de extrusora Labtech ubicada en CIPA.

Esta extrusora posee un peletizador con sierra rotatoria. EL tamaño de los pellets se regula modificando la velocidad de giro de la sierra.

En la Tabla 6.1, se muestra la información sobre las condiciones de diseño:

Tabla 6.1. Características de las extrusoras utilizadas en laboratorio

Modelo	Gülınar L/D=24 	Labtech LTE 26-L/D=40 
Velocidad tornillo (rpm)	0-800	0-800
Potencia del motor	2 kW	15 kW
Presión de salida máxima	100 bar	100 bar
Torque máximo a 600 rpm	2 x 16 N m	2 x 90 N m
Relación D_{ext}/D_{int}	1,6	1,64
Temperatura máxima del barril	350	400
Capacidad (kg/h)	4	50 (LDPE)
Áreas de control de temperatura	3 + boquilla	9+ boquilla

Referencias: <http://www.milabtech.com/extruderstwinscrew.htm>

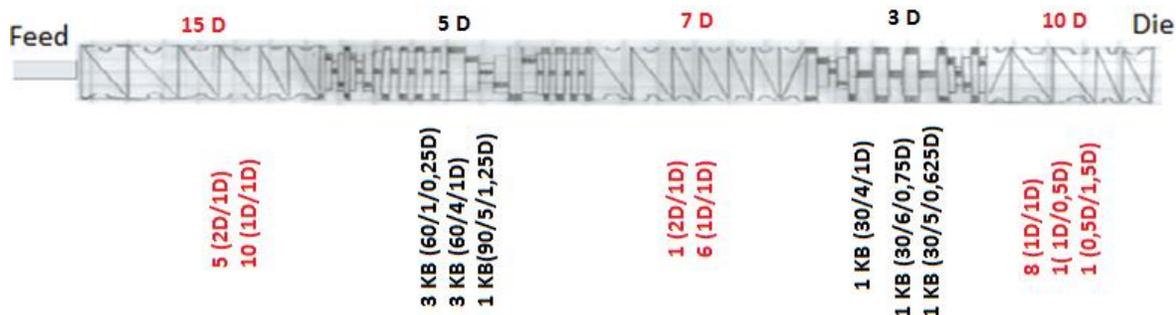


Figura 6.4. Configuración original de tornillos extrusora Labtech LTE-26

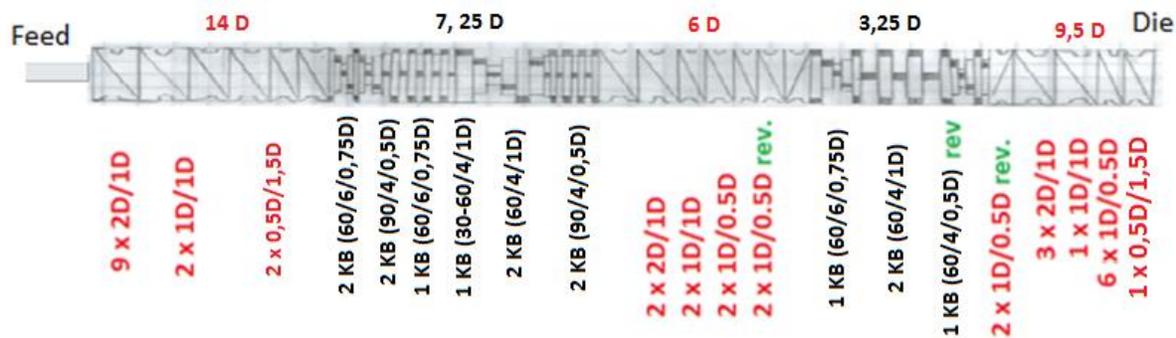


Figura 6.5. Nueva configuración de tornillos extrusora Labtech



Figura 6.6. Secciones adquiridas para la producción de espumas a escala piloto.

6.1.3 Boquillas

6.1.3.1 Boquilla para filamentos

La boquilla original de extrusora Labtech LTE-26, posee 4 orificios cilíndricos de 3 mm dispuestos en línea para la salida del producto. Esta boquilla es calentada mediante una resistencia eléctrica, pero carece de camisa de refrigeración. Se utiliza para la extrusión de filamentos.

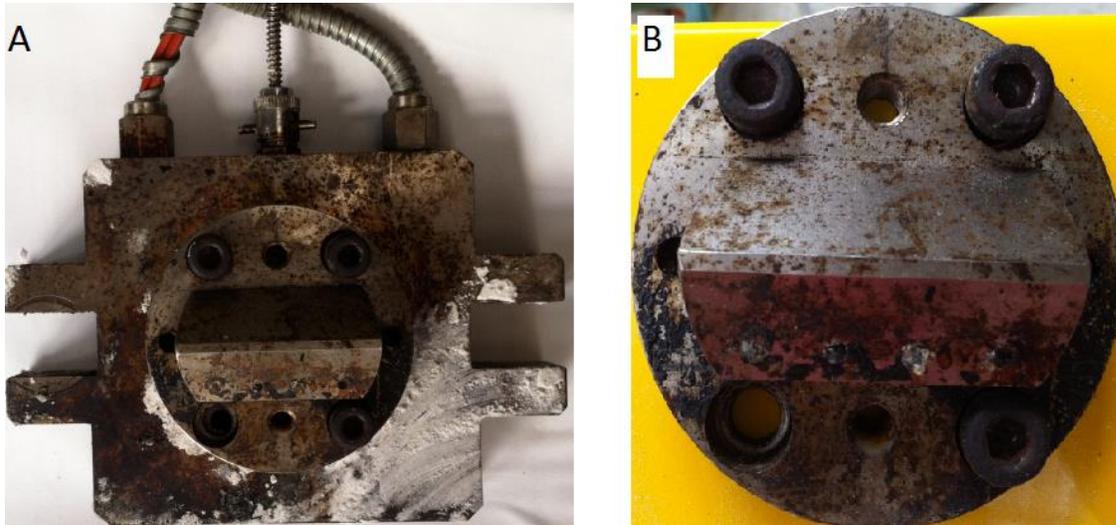


Figura 6.7. Boquilla original de extrusora Labtech LTE-26, de cuatro orificios cilíndricos en línea.

6.1.3.2 Boquilla para lámina plana de 35 mm de ancho

Para las pruebas iniciales de obtención de lámina plana por extrusión se construyó una boquilla de acero de geometría plana de 35 mm de ancho por 3 mm de espesor (Figuras 6.8)

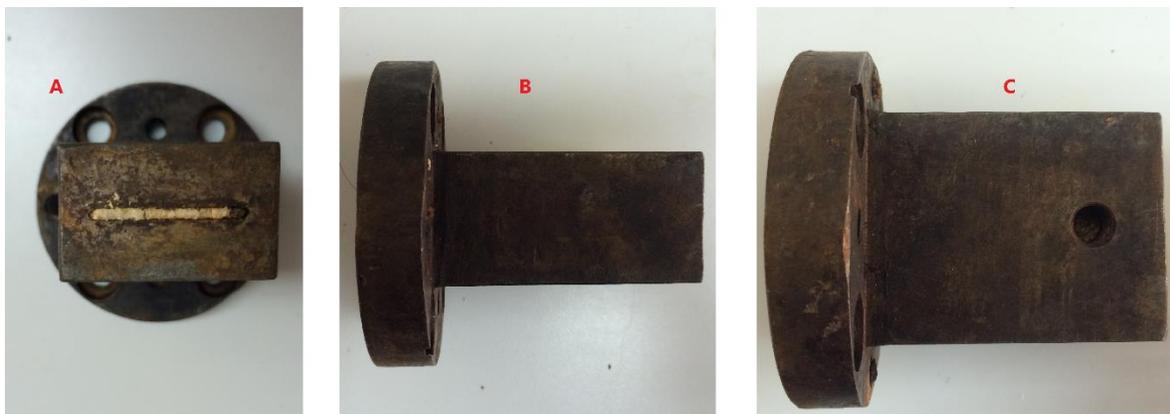


Figura 6.8. Boquilla de 35 mm.

6.1.3.3 *Boquilla para lámina plana de 75 mm de ancho*

El material espumado definitivo fue obtenido mediante una boquilla plana de 75 mm de ancho (Figura 6.9). A este material se le realizaron los análisis microbiológicos con la carne en la Facultad de Agronomía, Universidad de Concepción en Chillán.

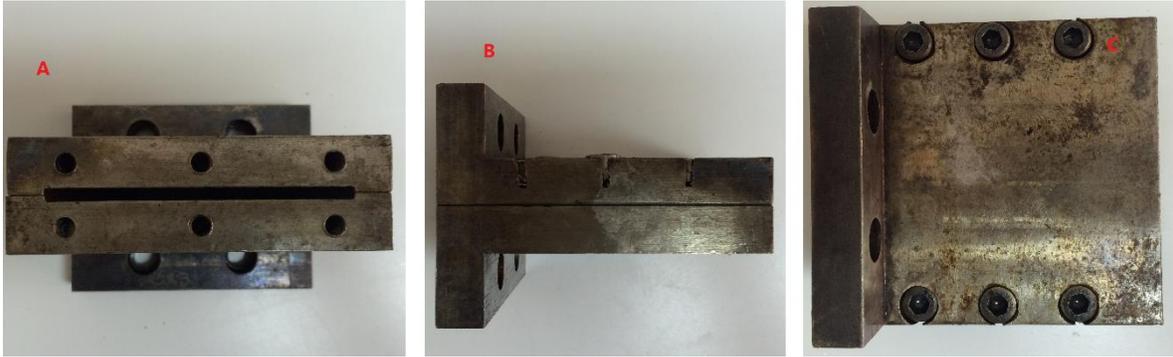


Figura 6.9. Boquilla plana de 75 mm de ancho y 3 mm de espesor.

6.1.3.4 *Boquilla cilíndrica (salida de material con 8 cm de diámetro)*

El prototipo de bandeja mediante termoformado, en tamaño real, fue obtenido con una lámina de ancho superior a 18 cm. Esta lámina se obtuvo con una boquilla de salida cilíndrica de diámetro igual a 8 cm. Luego de que el material es expulsado de la boquilla en forma de tubo, es cortado en un costado y estirado para obtener una sola lámina. En la Figura 6.10 A se muestra la parte externa de la boquilla, la Figura 6.10 B, muestra el mandril interno de la boquilla y la Figura 6.10 C muestra la boquilla ensamblada.

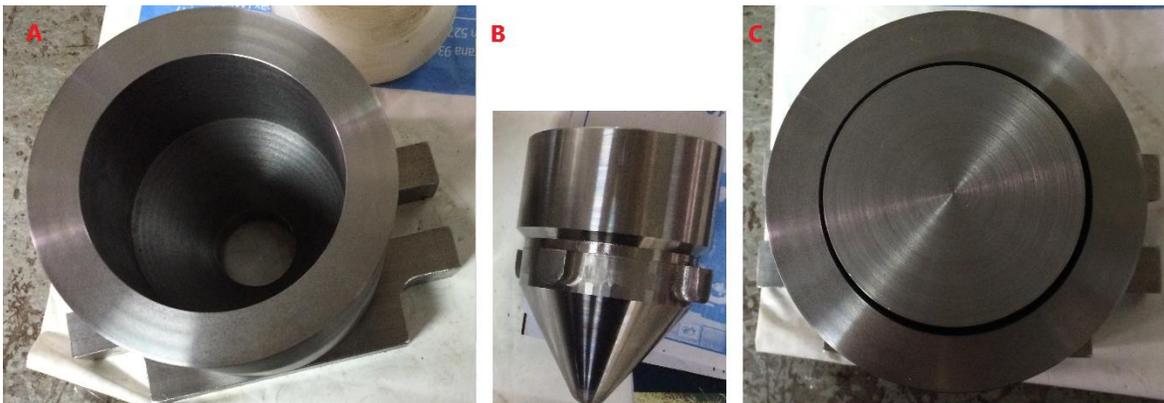


Figura 6.10. Boquilla circular para obtención de lámina de material espumado con ancho teórico de 25,12 cm.

La boquilla es adosada a la extrusora incluyendo un manto de calefacción externo para alcanzar la temperatura de proceso en corto tiempo (Figura 6.11):

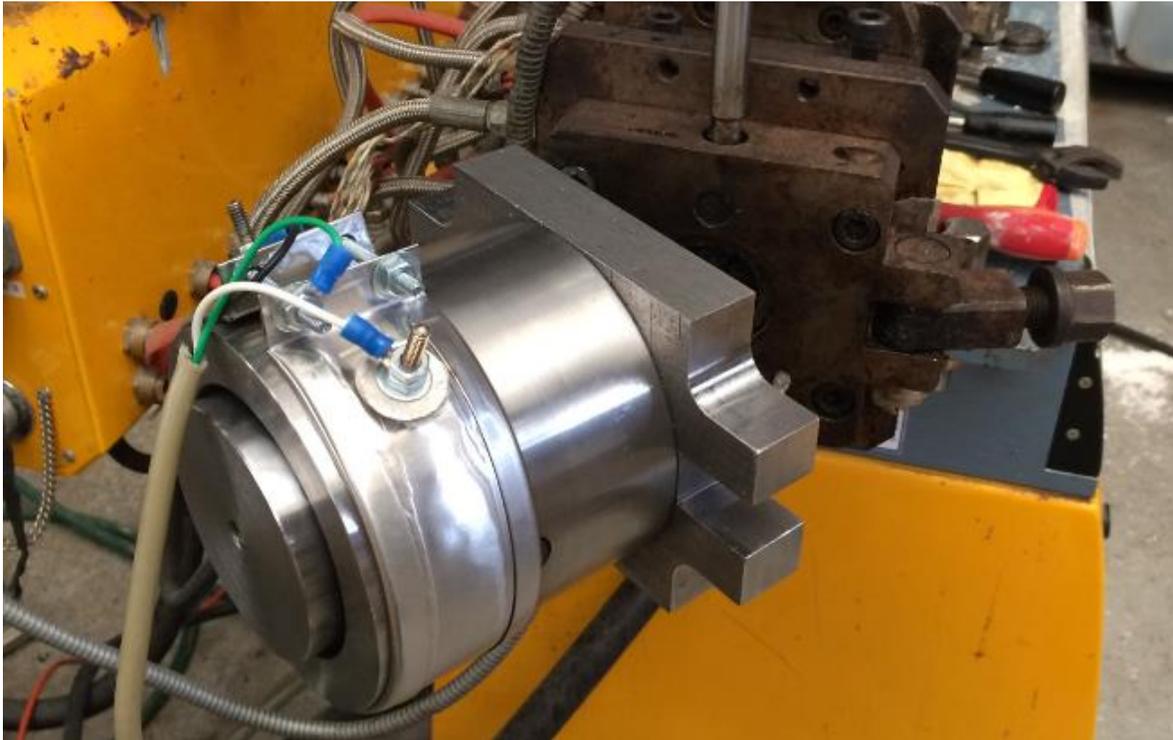


Figura 6.11. Instalación de boquilla circular en el extremo de la extrusora Labtech LTE-26.

6.1.4 Mezclador de sólidos (Labtech LCM-24)

Capacidad máxima de carga de 5,0 kg. Posee paleta principal ubicada en la base y paleta secundaria ubicada en el costado. Se aconseja utilizar una carga inferior a 4,0 kg., para las mezclas utilizadas en esta etapa, para evitar desconexión del equipo, debido a la viscosidad de las mismas. Adicionalmente posee un segundo tambor de mezcla de 4 kg de capacidad máxima.



Figura 6.12. Vista del mezclador Labtech utilizado para plastificar almidón antes de extrusión.

6.1.5 Estufas (Binder)

Se dispone de dos estufas, una de las cuales permite simular humedad ambiental. La capacidad es de 30 kg, divididos en dos bandejas.



Figura 6.13. Estufas de alta precisión. A la izquierda estufa para controlar humedad.

6.1.6 Termoformadora C.R Clarke&Co

Para el proceso de termoformado se utilizó una termoformadora Vacuum Former 725FLB - C.R Clarke & Co. Se fabricó un molde de acero basado en una bandeja de poliestireno de Carvajal Empaques tamaño 2D. EL molde posee ranuras para que actúe el vacío del equipo.



Figura 6.14. Termoformadora Vacuum Former 725FLB para el formado de prototipo de bandeja a escala real.

7 METODOLOGÍA

7.1 Caracterización de la materia prima

Se estudiaron 3 tipos de almidones, uno de ellos proveniente de papa de descarte, facilitado por la empresa Prosecor y otros dos extraídos de cultivos de papa nacionales. Estos últimos facilitados por el Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria (INIA) de Osorno, Región de los Lagos. Las dos variedades utilizadas fueron Desiree y Karu. Alrededor del 80% de la superficie cultivada de papa en Chile corresponde a la variedad Desiree (INE, Censo Agropecuario y Forestal 2007). La variedad Karu-INIA, en adelante denominada Karu, se obtuvo por mejoramiento genético en el Centro Regional de Investigación Remehue. Además, se analizó un subproducto de la extracción del almidón, denominado sémola, que según los datos aportados por la empresa presenta alto contenido de humedad, y está impurificado con arenilla. En la Tabla 7.1 se resumen los tipos de almidones analizados.

Tabla 7.1: Tipos de almidones de papa caracterizados

Código	Variedad	Observaciones
Karu	Karu-INIA	
Desiree	Desiree	
Descarte	Desconocida	Almidón de papa de descarte
Sémola	Desconocida	Subproducto de la extracción del almidón

La extracción del almidón de papa de la variedad Karu y Desiree se realizó por vía húmeda. Las etapas del proceso de extracción fueron: lavado, molienda, extracción, decantación y secado. En cada una de las extracciones se determinó el rendimiento de almidón obtenido.

7.1.1 Determinación del contenido de amilosa

Se utilizó el método colorimétrico para determinar la relación amilosa/amilopectina de los almidones. Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro UV visible, marca Perkin Elmer modelo Lambda 35 UV/VIS. Este método está basado en la formación del complejo yodo-amilosa de color azul [1,9] y se realizó de acuerdo con la norma española UNE-EN ISO 6647 parte I y II. La absorbancia se midió a los 600 nm, correspondiente a la absorción del complejo.

7.1.2 Humedad, ceniza y nitrógeno

El contenido de cenizas se estimó usando la técnica gravimétrica reportada por AOAC (Asociación de Químicos Analíticos Oficiales), 2000. Para ello las muestras se calentaron hasta 550°C por 3 horas y medias, llevándose a peso constante. Este método proporciona una estimación del mineral presente en la muestra de almidón: metales, sales y trazas de otros elementos.

El nitrógeno se determinó utilizando la técnica Kjendhal (AOAC, 1990). El porcentaje de nitrógeno está relacionado con la cantidad de proteínas presentes en los gránulos de almidón, cuya relación es $\%Proteínas = \%Nitrógeno \times 6,25$.

7.1.3 Espectrofotometría de rayos X

Los análisis se llevaron a cabo en un espectrómetro de fluorescencia marca Bruker modelo S4 Pioneer, Alemania. Este análisis permitió la identificación y determinación cuantitativa de los siguientes elementos: P, S, Ca, K, Cu y Zn; los cuales se encuentran en concentraciones trazas.

7.1.4 Microscopía electrónica de barrido

Los análisis se llevaron a cabo en el microscopio electrónico de barrido marca Joel modelo JSM 6300 LY. Para ello, una pequeña proporción de gránulos de almidón se recubrió con una capa de oro de espesor 50 nm.

7.1.5 Granulometría láser

La distribución de tamaño de partícula se determinó con un analizador Beckman Coulter difracción láser equipado con una unidad de muestreo LS 2000 (Beckman Coulter, Brea CA). Al menos tres mediciones se realizaron para obtener las curvas de distribución de tamaño.

7.1.6 Poder de hinchamiento y solubilidad

El poder de hinchamiento (g/g de almidón en base a peso seco) y la solubilidad (g/g de almidón en base a peso seco) de los almidones se determinaron por triplicado utilizando el método reportado por Sing *et al*; 2007. Para ello la suspensión de almidón se calentó a 60°C por 30 min. La suspensión se centrifugó a 4000 rpm por 30 min. El sobrenadante se decantó y el residuo sólido se pesó para determinar el poder de hinchamiento. El sobrenadante se secó toda la noche a 70°C y el residuo obtenido se consideró como sólido soluble para determinar la solubilidad del almidón.

7.1.7 Análisis termogravimétrico

Los análisis de TGA se realizaron en un equipo NETZSCH modelo TG 209F3. El ciclo de calentamiento fue de 35° a 600° C a una velocidad de 10°C/min. Las muestras se analizaron en crisoles de aluminio y se utilizó atmósfera de nitrógeno.

7.1.8 Análisis de calorimetría diferencial de barrido

Los análisis de DSC se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido NETZSCH, modelo DSC 204F1. Las muestras se colocaron en crisoles de aluminio sellados. El ciclo de calentamiento fue de 25 a 260° C, a una velocidad de 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno.

7.1.9 Difracción de rayos X

Los espectros de difracción de rayos X se tomaron en el difractómetro Bruker Endeavor modelo D4/MAX-B del laboratorio de Difracción de Rayos X del Departamento de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción. El difractómetro se operó a 20 mA y 40 kV con lámpara catódica de cobre ($\lambda=1,541 \text{ \AA}$). El barrido de 2θ fue de 4 a 50° con paso de 0,02° y tiempo de conteo de 1 s.

7.1.10 Determinación de humedad del almidón

Método A: Se realiza la determinación de humedad por dos motivos: Primero, para caracterizar el producto utilizado, y segundo, para conocer el tiempo requerido para lograr una determinada humedad, es decir, para elaborar una curva de secado. La metodología se muestra a continuación:

- Pesar la placa petri limpia y seca (con tapa) y registrar el valor
- Tarar
- Pesar 2 g de muestra de almidón. Anotar el peso exacto
- Poner en estufa a 105°C durante 3 h. La tapa debe estar quitada
- Sacar a desecador hasta que se atempere
- Pesar la placa con la muestra y anotar peso
- Volver a colocar en la estufa durante 1 h
- Repetir proceso hasta pesada cte.
- Calcular el % de humedad con la diferencia de masa entre la inicial y la final, a la cual se le resta el peso de la placa.

Método B: Se utilizó termobalanza “Precisa XM60”. El procedimiento se describe a continuación: Se abre y se introduce un plato de aluminio. Tarar. Agregar una cantidad de muestra entre 1 y 6 g de almidón. Cerrar la tapa superior y esperar. El equipo comienza a medir automáticamente el porcentaje de humedad. El tiempo necesario para estimar la humedad depende de la cantidad de masa, y humedad que tenga la muestra. Para el caso de almidón esto es alrededor de 1-5 minutos. En la figura 7.1, se muestra una fotografía del equipo:



Figura 7.1. Termobalanza "Precisa XM60", utilizada para estimar la humedad de almidón.

7.2 Preparación y caracterización de compositos en base a almidón de papa y rellenos inorgánicos a escala de laboratorio

7.2.1 Métodos de modificación química del almidón

Se resumen los principales métodos implementados en laboratorio. Para metodología, concentraciones y variables de proceso en detalle referirse a los informes de avance de proyecto.

7.2.1.1 Esterificación con anhídrido acético: Acetilación en ausencia de agua

11 gramos de anhídrido en un vaso de precipitado se calentaron en baño de aceite a 123°C. Luego, se agregó 4,55 g de almidón y se agitó constantemente por 5 minutos. Se adicionó 0,5 g de hidróxido de sodio al 50% bajo agitación. Después de 3 horas, se detuvo la reacción con 20 mL de agua fría, la cual se vertió rápidamente. El pH de la pasta se ajustó a 5 lavando con agua de la llave y luego, destilada. El almidón modificado se secó a 50°C hasta peso constante, para luego molerlo y tamizarlo en un tamiz de 5 mm.

7.2.1.2 Esterificación con anhídrido maleico: Vía seca

A 0,5 g de anhídrido maleico molidos en un mortero se le añadió 2 g de almidón. Ambos reactivos mezclados se trituraron en el mortero. El polvo mezclado en un matraz erlenmeyer de 25 mL se calentó en baño de agua a 70°C, agitando intermitente con una varilla de vidrio por 3 horas. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se le agregó 30 mL de acetona, se agitó la suspensión y luego se filtró al vacío. Finalmente, se lavó 3 veces con 40 mL de acetona cada vez, y sea secó 50°C hasta peso constante.

7.2.1.3 Esterificación con anhídrido maleico: Microondas

El almidón seco y el anhídrido maleico según las proporciones de la Tabla 7.2 se mezclaron en un agitador magnético durante 1 hora a 600 rpm (regulando para mantener la agitación cuando se requiera). Una vez que la mezcla se homogenizó, se calentó en microondas Thomas TH200DM durante 5 minutos a máxima potencia (100P) y se revolvió cada 10 segundos.

7.2.1.4 Esterificación con anhídrido maleico (I): Baño térmico

En un vaso de precipitado, se mezclaron almidón y anhídrido acético, según proporciones requeridas. Para cada 10 gramos de mezcla se añadió 40 mL de agua destilada. Luego, se calentó la mezcla a 150°C en un baño térmico y se agitó a 600 rpm. Finalmente se enfría por 20 minutos o hasta alcanzar 30°C.

7.2.2 Espumas a escala de laboratorio

Luego de realizar la esterificación utilizando las diferentes condiciones de síntesis anteriores, se escogió anhídrido maleico para esterificar porque la reacción se comportó de mejor forma y se descartó la reacción por microondas. Una vez que el almidón acetilado es obtenido, esta se calentó en un baño térmico a 80°C por 10 minutos para luego agregar el PVA según las cantidades que indica la Tabla 7.2, manteniendo el calentamiento por 4 horas. Luego se realizó la plastificación del

almidón, adicionando glicerol. Este último se mezcló con agua destilada en agitador magnético a aproximadamente 400 rpm durante 10 minutos (por cada 2 gramos de glicerol, 15 mL de agua). Finalmente, se mezcló el almidón con el glicerol y se agitó por 10 minutos. El porcentaje de glicerol agregado para cada muestra fue constante e igual a 20% de la mezcla (en peso). Por último, se liofilizó en equipo Virtis SP Scientific por 24 horas.

Tabla 7.2. Condiciones de pruebas para la preparación de espumas.

Variables	Niveles			
% Anhídrido	5	10	20	
%PVA	0	5	10	1:1 (almidón :PVA)
Método	Baño térmico		Baño térmico +agitación	

7.2.3 Preparación de nanocomposito

El proceso es similar al método de preparación de la espuma, pero tiene la diferencia de agregar un pequeño porcentaje másico de arcilla luego de obtenida la espuma. Finalmente se agitó por 2 horas. Posterior a esto, se agitó la mezcla con batidora Somela Turbomix 300 durante 5 minutos a máxima potencia hasta que la mezcla enfrío y se liofilizó en equipo Virtis SP Scientific por 24 horas. La concentración de reactivos para las diferentes muestras, se exhibe en la Tabla 7.3, donde el porcentaje de glicerol fue constante e igual a 20%.

Tabla 7.3. Porcentaje utilizado para la producción de nanocompositos.

Tag	% Anh. Maleico	% Arcillas	% PVA	% Almidón
33	5	3	0	72
33'	5	3	0	72
34	10	3	5	62
35	5	3	3	69

7.2.4 Material espumado a base de almidón y polvo de lija

El objetivo de este experimento es observar el comportamiento de una espuma basada en almidón y polvo de lija (como referencia se considera el trabajo de *Svangan, 2008*), y analizar la posibilidad de incluir este material en el proceso de extrusión por su baja densidad ($0,15 \text{ kg/m}^3$ aprox.) y la abundancia de productos de estos recursos en el país.

En un matraz redondo mezclar el polvo de lija, almidón, anhídrido maleico, PVA y agua según las cantidades indicadas en la Tabla 7.4 (agregar el agua al final para evitar un medio ácido). Durante el proceso de calentamiento agitar por 5 minutos en baño a 150°C a 600/700 rpm.

En un vaso de precipitado preparar mezcla según las cantidades indicadas en la Tabla 7.4 y dejar agitando durante al menos 5 minutos. Luego agregar el contenido de éste y agitar el conjunto por 10 minutos más.

Finalmente, batir por 20 minutos, congelar y liofilizar.

Tabla 7.4. Masa de los componentes de la mezcla.

TAG	Matraz redondo				Vaso de precipitado			
	70%		5%	5%	20%			
	Polvo de lija (40%)	Almidón (60%)	Anh. Maleico	PVA	Agua	Glicerol	Arcilla Na+	Agua
1	8,4	12,6	1,5	1,5	200	6	0,9	45
2	8,4	12,6	1,5	1,5	200	6	0,9	45
3	8,4	12,6	1,5	1,5	200	6	0,9	45
4	8,4	12,6	1,5	1,5	240	6	0,9	45
5	8,4	12,6	1,5	1,5	260	6	0,9	45
6	2,1	18,9	1,5	1,5	195	6	0,9	45
7	4,2	16,8	1,5	1,5	210	6	0,9	45

7.3 Optimización de variables de proceso de extrusión-termoformado para la producción de bandejas absorbentes a escala piloto.

7.3.1 Extrusora de baja capacidad, Gulnar Makinalari.

Con los tornillos en movimiento, se inicial la alimentación. Para ello se puede usar la tolva de alimentación que posee un tornillo propio, o alternativamente, alimentar directamente a la boquilla de alimentación en forma manual. Para el caso de almidón premezclado con agua, se prefiere la segunda opción para evitar atochamientos. En caso de ser necesario, se puede cargar continuamente la alimentación con algún elemento no metálico en la entrada.

Alimentar continuamente hasta obtener un producto homogéneo. Evitar que este producto se mezcle con agua para realizar la medición de propiedades físico-mecánicas.

Tabla 7.5. Condiciones de operación para las pruebas en extrusora Gulnar.

TAG	Perfil de temperaturas	velocidad (rpm)	Almidón	Glicerol	Anh. Maleico	PVA	Polvo de lija	Arcilla
1	70/120/120/120	60	70	30	-	-	-	-
2	70/150/150/150	60/100	77	19,23	3,85	-	-	-
3	70/150/150/150	60	77	19,2	3,8	-	-	-
4	70/100/100/100	60	79,5	14,8	5,7	-	-	-
5	70/100/100/100	120	79,5	14,8	5,7	-	-	-
6	70/100/100/100	150	79,5	14,8	5,7	-	-	-
7	70/123/123/123	60	75	14,2	5,4	5,4	-	-
8	70/123/123/123	100	75	14,2	5,4	5,4	-	-
9	70/123/123/123	150	65	20	10	5	-	-
10	70/100/100/100	60/100/150/120	72,24	22,95	-	-	4,82	-
11	70/120/120/120	100	70	30	-	-	-	-
12	70/120/120/120	150	70	30	-	-	-	-
13	70/120/120/120	200	70	30	-	-	-	-
14	70/120/120/120	100	65	32	-	-	-	3
15	70/120/120/120	100	66	31	-	-	-	2,91
16	70/120/120/120	150	66	31	-	-	-	2,91
17	70/120/120/120	200	66	31	-	-	-	2,91
18	70/120/120/120	250	66	31	-	-	-	2,91
19	70/120/150/150	100	66	31	-	-	-	2,91
20	70/120/150/150	150	66	31	-	-	-	2,91

7.3.2 Extrusora Labtech LTE-26.

Para las pruebas de extrusión se realizaron una serie de modificaciones durante el proyecto. Los principales ensayos consideran diferentes concentraciones y parámetros en base a los ensayos de laboratorio y a publicaciones revisadas. Por ejemplo, se consideró obtener una espuma con una boquilla de 35 mm de ancho, en una etapa de extrusión. Se consideró la inclusión inyección de gases-agentes físicos (CO₂) como agente espumado, en vez de agente químico. Inicialmente no se consideró uso de ácido poliláctico ni agentes antibacterianos como nisina.

Otro aspecto importante es que inicialmente se utilizó polivinilalcohol (PVA) parcialmente hidrolizado y posteriormente se optó por PVA completamente hidrolizado.

Durante el transcurso del proyecto se mejoró la formulación y las condiciones de proceso. (Para más detalle de las diferentes etapas en los informes de avance). El procedimiento definitivo, para la obtención de una lámina plana de 75 mm de ancho se presenta a continuación.

La formulación definitiva del material espumado se presenta en la Tabla 7.6. Las dos formulaciones A1 y A2 difieren en el contenido inicial de arcilla respecto al almidón. Para A1, la relación arcilla/almidón es de 1%, mientras que para A2, esta relación es de 2%.

Tabla 7.6. Concentración del material espumado sin NISINA.

	almidón	glicerol	Anh. Maleico	PVA	Arcilla	PLA	AZD	TOTAL
A1	45,81	11,45	0,46	9,16	0,46	30,61	2,04	100
A2	45,50	11,38	0,46	9,10	0,91	30,61	2,04	100

PVA completamente hidrolizado HWF-24.

El procedimiento para la obtención de espua es el descrito a continuación:

Premezcla de almidón y aditivos: primero se mezclan los componentes secos, para lo cual se adiciona el almidón de papa con 19,5 % de humedad, el anhídrido maleico, el polivinil alcohol completamente hidrolizado y la nanoarcilla. Esta mezcla de sólidos se realiza en un mezclador de alta velocidad Labtech (1200 rpm, durante 15 minutos. Luego, se agrega el glicerol sobre la y se continua con la mezcla durante 25 minutos a igual velocidad.

Primera etapa de extrusión y peletizado: la mezcla obtenida en la etapa anterior se procesa en la extrusora Labtech LtE-26, ara la obtención de filamentos La temperatura media en el cilindro es de 130°C para esta etapa. La velocidad de alimentación se encuentra en el rango entre 5 – 10 kg/h. Los filamentos de almidón termoplástico (TPS) son enfriados rápidamente mediante convención forzada para evitar que el material se aglutine durante su almacenamiento. Luego estos son peletizados con un cuchillo rotatorio (peletizador Labtech). La velocidad de giro del cuchillo depende de la taza de producción de los filamentos, para lo cual se utiliza preferentemente un rango entre 20 - 50 rpm.

Adición de PLA, agente espumante: el material peletizado de la etapa anterior se mezcla con PLA, en el mezclador de alta velocidad (Labtech) a temperatura ambiente. A la mezcla se le adiciona el agente espumante para disminuir la densidad. Las concentraciones de estos componentes son mostrados en la Tabla 7.6.

Segunda etapa de extrusión y obtención de lámina de material espumado: la mezcla obtenida en la etapa anterior se extruye en una segunda etapa de extrusión. La mezcla se adiciona a través de una tolva dosificadora hacia la extrusora, a una velocidad promedio de 10 kg/h. La temperatura promedio al interior de la extrusora es 150°C, exceptuando 50°C para la zona de alimentación; y una velocidad de alimentación en el rango 8 - 15 kg/h. En esta etapa se obtiene una lámina de 75 mm de ancho utilizando boquilla plana de este ancho (revisar sección boquillas)

El material espumado en forma de lámina es analizado en contacto con la carne. Se escoge la mejor formulación, que resulta ser la A1. Para mejorar la actividad antibacteriana del material, se repite todo el procedimiento anterior con la diferencia que en la etapa de adición de PLA y agente espumante se agrega nisina. La formulación definitiva con nisina se muestra en la Tabla 7.7.

Tabla 7.7. Concentración del material espumado con 2% NISINA

	almidón	glicerol	Anh. Maleico	PVA	Arcilla	PLA	AZD	nisin	TOTAL
A1% nisina	44,90	11,22	0,45	8,98	0,45	30	2	2	100

7.4 Caracterización físico-química del material espumado

El material espumado fue sometido a ensayos físico-mecánicos con el objetivo de optimizar las propiedades del mismo. La mayor parte de los ensayos descritos a continuación fueron hechos a la lámina de material de 35 y 75 mm de ancho respectivamente. El ensayo de biodegradación fue realizado a las muestras finales, con el objetivo de obtener resultados del material definitivo.

7.4.1 Densidad.

La densidad se calcula según el método de desplazamiento de agua (*Glenn, Orts, 2001*). Para esto se cortan trozos de 2,0 x 2,0 cm. Luego se pesa la masa de la muestra y se introduce en un vaso de precipitado u otro recipiente graduado con agua destilada. Se calcula la densidad según la ecuación $\sigma = m/V$, donde σ , m , V corresponden a la densidad (g/cm^3), masa (g), volumen de agua desplazada (cm), respectivamente. Para comparar el resultado, se puede calcular el volumen considerando el espesor de los trozos, que puede ser medido con micrómetro digital.

7.4.2 Índice de hinchamiento

Se determinó según el procedimiento descrito por Nunthanid *et al.* (2001). Trozos del material espumado con dimensiones de 2 x 2 cm se sumergieron en agua destilada por 3 h a temperatura ambiente. El espesor de las muestras se midió antes y después de la inmersión. Se reportó la diferencia porcentual de volúmenes.

7.4.3 Índice de absorción de agua.

Índice de absorción de agua: se determinó de acuerdo a la norma ASTM D570-98. Láminas del material espumado con 76,2 mm de largo por 25,4 mm de ancho se acondicionaron en estufa a $50 \pm 3^\circ\text{C}$ por 24 h, se enfriaron en desecador e inmediatamente se pesaron con precisión de 0,001 g (peso condicionado). Las láminas condicionadas se sumergieron en agua destilada a temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Se sumergió primero por el borde de la muestra y luego completamente. Después de 2h de inmersión las láminas se removieron del agua, se secaron y se pesaron inmediatamente con una precisión de 0,001 g. Las láminas pesadas nuevamente se sumergieron en agua por 24 h. Transcurrido este tiempo se pesaron, este último es considerado como peso húmedo. La capacidad de adsorción de agua se reportó como diferencia porcentual de la masa.

7.4.4 Morfología por microscopia de barrido electrónico (SEM).

Se utiliza equipo JEOL - JSM-6380. Se realiza fractura en frío mediante adición de nitrógeno líquido a la muestra. La morfología del material espumado se determinó a través de microscopía electrónica de barrido con 50x de amplificación.



Figura 7.2. Equipo JEOL-JSM-6380. Universidad de Concepción. Laboratorio de Microscopía.

7.4.5 Estabilidad térmica (TGA)

Se determinó mediante el análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera inerte de nitrógeno a 10 °C/min de velocidad de calentamiento y en un rango de temperaturas entre 25 - 250°C. Se reportó la temperatura a la cual ocurrió el 10% de la pérdida de masa la muestra, $T_{-10\%}$.



Figura 7.3. Equipo para análisis TGA, CIPA.

7.4.6 Índice de fluidez (MFI)

Índice de fluidez en fundido (MFI): se determinó en el material espumado en un Melt Flow R a 163°C y con 5,0 kg según la norma ASTM D 1238. Los valores de MFI reportados fueron el promedio de al menos 5 mediciones.

7.4.7 Resistencia a la flexión

La resistencia a la flexión al 2% de deformación y el módulo de elasticidad se realizó de acuerdo a la norma ASTM D-790/97 en un equipo de ensayos universales Instron, modelo 4465. Los ensayos de

flexión se realizaron a una velocidad de 1,23 mm/min y hasta una deformación del 2%. El número de muestras analizadas fue al menos 5.



Figura 7.4. Máquina de ensayos de flexión (gentileza UDT)

7.4.8 Actividad antimicrobiana

Actividad antimicrobiana: se ensayó por contacto directo del material espumado, previamente esterilizado por 30 min con radiación UV, en un medio de cultivo con una carga microbina de concentración equivalente a McFarland 0,5. Trozos de 2 x 2 cm de material se depositaron en placas petri y se les incorporó agar Müller-Hilton inoculados homogéneamente con *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Escherichia coli* ATCC 25922 o *Salmonella enterica* ATCC 13076. Luego se incubó por 24 horas a 37°C en aerobiosis. La presencia de un halo de inhibición indica que existe actividad antimicrobiana del material por contacto. El ensayo se realizó por triplicado.

Cepas bacterianas

Se trabajó con las cepas *Escherichia coli* ATCC 25922 y *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 obtenidas desde el Departamento de Microbiología de la Universidad de Concepción. Las cepas bacterianas serán inoculadas en caldo de soya tréptico (TSB) e incubadas aeróbicamente a 37 °C por 16 a 18 h, para posteriormente ser utilizadas en los ensayos correspondientes.

Preparación de soluciones de ZnO y TiO₂

Se prepararon soluciones de concentraciones 0, 10, 20 y 30 mmol l⁻¹ de ZnO y TiO₂ en agua destilada. El ZnO es parcialmente soluble en agua, mientras que el TiO₂ es insoluble en agua pero soluble en ácido sulfúrico concentrado caliente, es por esto que además se prepararon las mismas soluciones con H₂SO₄ al 5% y autoclavadas.

7.4.9 Biodegradación /Compostaje.

Se sigue como referencia la norma ASTM 5988. Se utiliza una mezcla de suelo extraído de diferentes zonas cercanas al laboratorio y una cantidad de compost preparado en el mismo. Para determinar la cantidad de compost a utilizar se debe conocer la cantidad de carbón orgánico total de las mezclas.

Suelo

- Recolectar tres suelos de diferente origen y reportar la información del sitio desde donde fue extraído.
- Mezclarlos los tres tipos de suelo en partes iguales.
- Tamizar el suelo con tamiz de **2 mm**. Almacenar el suelo en contenedor sellado a $4 \pm 1^\circ\text{C}$, por un mes como máximo.
- Determinar **MHC** (Moisture Holding Capacity) mediante norma ASTM D425 o D2980 o norma afín,
- Determinar el **pH**. Relación agua: suelo de 5:1. Usar ASTM D1293 o D4972. pH debe estar entre 6 y 8.
- Determinar la humedad y el contenido de cenizas de acuerdo a APHA AWWA WPCF 2540D o G, respectivamente.
- Utilizar 1g de compost : 25 g de suelo.

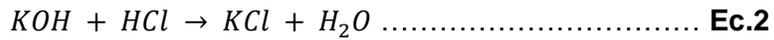
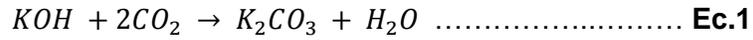
Espécimen

- Masa conocida y suficiente carbón para producir suficiente CO₂. Determinar el contenido de carbón mediante cálculo o análisis elemental D4129.

Procedimiento

- Triplicado para control técnico, blanco, positivo o referencia y material.
- Usar entre 100 y 500 g de suelo en el fondo del recipiente.
- Relación carbono nitrógeno debe estar entre 10:1 y 20:1. Para regular usar solución de fosfato de amonio. Agregar la misma cantidad de nitrógeno al blanco como a aquellas que reciben el material o positivo.
- Agregar agua destilada (D1193) para tener humedad entre 80-100% de MHC del suelo si fue determinado con D425 o 50-70% si fue determinado con D2989.
- Utilizar grasa sellante para la tapa de los recipientes.
- Para el material y referencia colocar 200 a 1000mg de carbón por 500 g de suelo, y mezclarlo.
- Poner 20 mL de solución de KOH 0,5 N en vaso beaker de 100 mL y 50 mL de agua destilada en beaker de 100 mL.
- Sellar y dejar en cámara oscura.
- Valorar la solución cada 3 o 4 días durante las primeras tres semanas. Luego cada 1 semana, Se utiliza ácido clorhídrico 0,5N.

Reacciones químicas:



- Determinar la cantidad de KOH no reaccionado mediante de valoración con solución de ácido clorhídrico 0,5 N.
- Determinar el KOH reaccionado con dióxido de carbono (CO₂) restando el KOH inicial menos el reaccionado con HCl.
- Determinar la cantidad de dióxido de carbono reaccionado, dividiendo la cantidad de moles por 2 (de la ecuación 1). Calcular la masa y el porcentaje de CO₂ respecto al teórico de la muestra.

En la figura 7.5 se muestra el sistema de biodegradación que consiste de 12 reactores de vidrio, en su baño termostático con su respectivo sistema de control de temperatura.

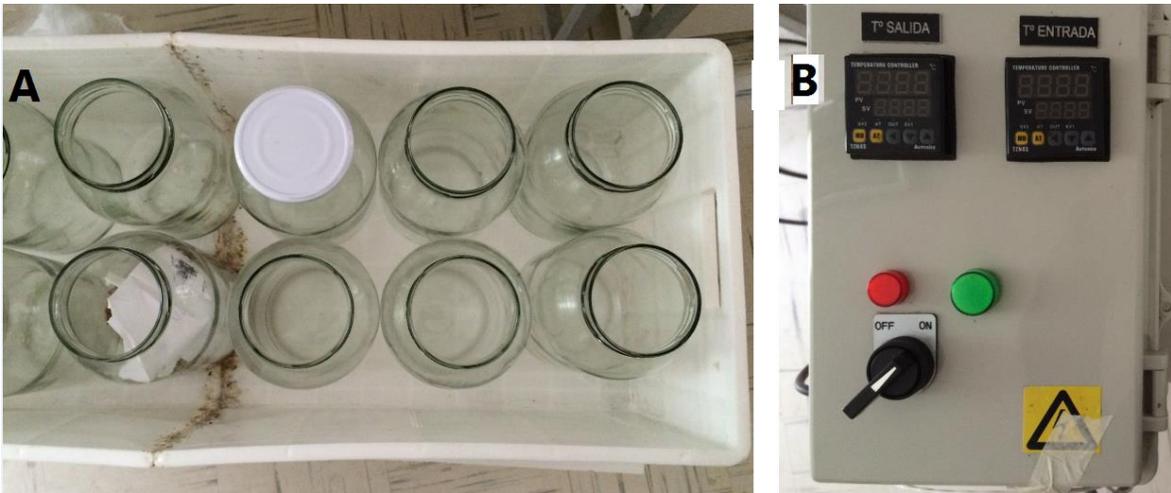


Figura 7.5. Sistema de biodegradación implementado: A) Reactores de 4 Litros y B) Controlador de temperatura.

7.5 Optimización del proceso de termoformado

Durante el proceso de termoformado se utiliza un equipo **Vacuum Former 725FLB - C.R Clarke & Co.** Se coloca al interior de la termoformadora el molde especialmente fabricado para el prototipo de bandeja (Figura 7.6). Encima del molde se coloca una lámina de material espumado de 18 cm de ancho o superior (para cubrir el área del molde). Esta lámina fue producida con una boquilla circular de 8 cm de diámetro, lo que genera un ancho teórico de 25,12 cm. Seguidamente encima de la lámina del material espumado se coloca una lámina de PLA transparente (ácido poliláctico) de 400 micrómetros de espesor, de 25 cm x 45 cm aprox. Esta lámina permite un correcto sellado para la acción del vacío. Luego se cierra la compuerta de la termoformadora (parte amarilla en la Figura 7.7) y se aplica calor y vacío. El proceso de termoformado comienza a concretarse a partir de transcurridos 45 segundos aproximados desde el cierre de la compuerta y finaliza en 60 segundo aprox. para cada bandeja.



Figura 7.6. Molde metálico A) Vista superior; B) Vista Inferior y C) bandeja modelo de Carvajal Empaques, tamaño 2D.

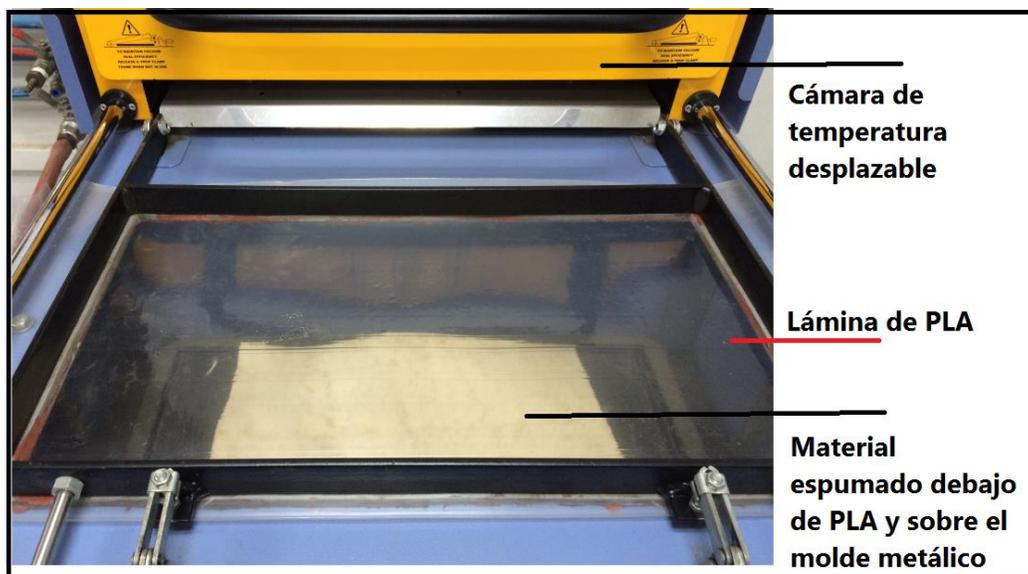


Figura 7.7. Posición de láminas de PLA y material espumado en la termoformadora.

7.6 Características físico-químicas, microbiológicas y organolépticas de carne de pollo envasada en prototipos de bandejas absorbentes producidas a partir de compositos espumados en base a almidón de papa (sin nisina)

Lugar del experimento

El ensayo se llevó a cabo en la Universidad de Concepción, Campus Chillán. Las muestras de carne de pollo evaluadas fueron facilitadas por la Empresa Agrosuper S.A, ubicada en Ruta H-50 KM. 0,4 Camino Quinta de Tilcoco, Región de O'Higgins. Los prototipos de bandejas fueron desarrolladas por el Centro de Investigación Polímeros Avanzados (CIPA).

Tratamientos

Se obtuvieron muestras de dos cortes de carne de pollo, trutros y pechugas, para evaluar características físicas y organolépticas. Las muestras fueron envasadas con film plástico en tres tipos de bandejas: poliestireno expandido (PSE, control), y dos prototipos de bandejas absorbentes a partir de compositos espumados en base a almidón de papa: A1% (1% de nano arcilla) y A2% (2% de nano arcilla). El estudio se realizó en tres repeticiones para cada tratamiento, con tres mediciones (día 1, día 4, y día 8 después de la faena) durante su almacenamiento en refrigeración (2°C).

7.6.1 Evaluación de características físicas

pH: El pH de las muestras de carne se determinó en triplicado, y se midió en la cara superior (en contacto con el film plástico) e inferior (en contacto con la superficie de la bandeja) de cada muestra. Se utilizó un pHmetro portátil (Hanna Instruments HI 8424 microcomputer, Amorim, Povoá De Varzin, Portugal) provisto de un electrodo, con calibración previa con buffer pH 4 y 7, y un termómetro de penetración.

Pérdidas por goteo (Drip Loss) y ganancia de peso de las bandejas: Para determinar las pérdidas por goteo de la carne de pollo envasadas en las bandejas, se pesaron las muestras de carne el día 1, día 4 y día 8. Los resultados se expresaron en porcentaje con respecto al peso inicial (Otto *et al.*, 2004). La ganancia de peso de las bandejas se determinó pesando las bandejas los mismos días que se pesaron las muestras de carne. Los resultados se expresaron en porcentaje con respecto al peso inicial.

Color: Se determinó el color de las muestras de carne, y las mediciones se realizaron en la cara superior e inferior de cada muestra. Las determinaciones se realizaron en triplicado, utilizando un colorímetro (Hunter Lab 45/0 Color Quest, Hunter Associates Laboratory., Inc, Reston, Virginia, USA), midiendo las coordenadas de color L^* , a^* , b^* (espacio CIELab). La coordenada L^* corresponde a la luminosidad y puede tomar valores entre 0 y 100. Las coordenadas colorimétricas a^* y b^* forman un plano perpendicular a L^* . La coordenada a^* corresponde a la intensidad de rojo, si $a^* > 0$, se acerca al rojo, y si $a^* < 0$ hacia el verde. La coordenada b^* corresponde a la intensidad de amarillo, si $b^* > 0$ se acerca al amarillo, y si $b^* < 0$, hacia el azul (Hunter Associates

Laboratory, 2008). Se determinaron los parámetros de color: Cromo (C^*), ángulo de Tono (h) y diferencia de color (ΔE), cuyas ecuaciones son las siguientes:

$$C^* = (a^2 + b^2)^{1/2}$$

$$h = \arctan(b^*/a^*)$$

$$\Delta E = \sqrt{(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2}$$

Dónde: L^*_1 , a^*_1 y b^*_1 corresponden a las coordenadas de color promedio de las muestras en el día 1. L^*_2 , a^*_2 y b^*_2 corresponden a las coordenadas de color promedio de las muestras envasadas en las bandejas (día 4, día 8).

7.6.2 Evaluación de las características químicas

Composición química

Se realizó un análisis proximal, para lo cual se tomaron muestras de 50 g de carne de pollo de trutro y pechuga. Las mediciones se realizaron en duplicado al día 0 de refrigeración, utilizando los métodos mencionados a continuación: La humedad se determinó por liofilización (Christ LCG) de la muestra durante 24 horas a -65°C . El contenido de nitrógeno total se determinó mediante el método de Kjeldhal en muestras secas (método 981.10 AOAC, 1997). Se utilizó la ecuación para convertir a proteína cruda: $\%PC = \%N \text{ orgánico} \times 6,25$. Los lípidos fueron determinados como extracto etéreo (método 960.39 AOAC, 1997). Los minerales se determinaron a través de la medición de cenizas, mediante la calcinación de las muestras de carne. Para la cual se tomaron muestras secas y se incineraron a 600°C en una mufla (método 920.153 AOAC, 1997). Se calculó el porcentaje de cenizas mediante la ecuación: $\% \text{ Cenizas} = (\text{Peso de ceniza} \times 100) / \text{Peso de muestra}$. El extracto no nitrogenado (ENN) se determinó por diferencia.

Oxidación de lípidos

La oxidación secundaria de lípidos se utilizó como indicador de la vida útil de la carne almacenada en los prototipos de bandejas. Se determinó mediante la metodología basada en índice de ácido tiobarbitúrico (TBA), el cual mide el contenido de malonaldehído, producto secundario de la oxidación de los lípidos (Reza, 2011; Vicario et al., 1997). Las mediciones se realizaron en duplicado para ambos cortes de carne (pechuga y trutro), al día 0,4 y 8 de refrigeración a 2°C . Se tomaron 5 g de muestra de carne y se mezclaron y homogeneizaron con 50 mL de una solución de ácido tricloroacético al 20% (TCA) y 2,5 ml de solución antioxidante (0,1% galato de propilo (PG) y 0,1% ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)). La mezcla resultante se filtró usando un papel filtro Whatman N°1 y se centrifugó por 2 min a 4000 rpm. Se tomaron 3 mL del filtrado y se mezclaron con 5 mL de ácido tiobarbitúrico 0,02 M (Reza & Motamedi, 2010). La solución se incubó durante 30 min a 70°C en baño termorregulable con agitación suave y después se enfrió en un baño de hielo durante 5 min, dejándose en reposo por 45 min a temperatura ambiente. Se sometió a mediciones de absorbancia a 532 nm utilizando un espectrofotómetro UV-visible Spectroquant® Pharo 300. Finalmente el valor del índice de TBA se expresó en miligramos por kilogramo de carne (mg MDA/kg) y se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Valor TBA} = K \times A_{532}$$

Donde A es la absorbancia de la muestra a 532 nm, y K es la constante de 7,8 reportada para carnes de ave (Tarladgis et al., 1960).

7.6.3 Evaluación microbiológica

Recuento aerobios mesófilos (RAM)

Para el recuento microbiológico RAM, se extrajeron de forma aséptica muestras de carne de ambos cortes, pechuga y trutro, los que fueron analizados durante su refrigeración, a los 0, 4 y 8 días. Para esto se pesaron 10 g de muestra y se le añadió 90 ml de solución de agua peptona al 0,1% (pH 7,0). Se homogenizó en un equipo Stomacher durante 60 segundos a temperatura ambiente (Quinn y Markey, 2005; Pavelková et al., 2014). Se realizaron diluciones seriadas de hasta 10^{-3} y se tomaron 0,1 mL de solución con pipeta estéril desechable y se sembraron en placas Petri con agar Plata Count (PCA), incubándolas a 37°C durante 24 horas (Cannarsi, 2005). El número total de colonias se expresó como unidades formadoras de colonias (UFC) multiplicado por el factor de dilución ($n \times 10^{-3}$ UFC/g).

Determinación Salmonella sp.

Para la determinación de Salmonella sp se realizó un enriquecimiento en medio líquido selectivo - Caldo Rappaport – con 1 mL de agua peptona, se incubaron a 41,5°C durante 24 h. Luego 0,1 mL de cada muestra se sembró en placas subdivididas con agar xilosa-lisina desoxicolato (XLD) y fueron incubadas a 37°C durante 24h (Tan et al., 2014). Para su confirmación bioquímica, las colonias sospechosas de Salmonella sp. se sembraron en agar nutritivo hierro triple azúcar (TSI); agar lisina hierro (LIA) e indolornitina (MIO), y se incubaron a 37°C durante 24 horas. La confirmación a la presencia/ausencia de Salmonella sp se verificó según la respuesta de crecimiento en cada medio de cultivo (Pascual y Calderón, 2000).

Determinación de E. coli

La determinación de E. coli se realizó mediante la metodología 966.24 de la AOAC (1997). Para el recuento se realizaron diluciones seriadas de hasta 10^{-3} de un homogenizado de 90 ml agua peptona y 10g de muestra. Las cuáles fueron inoculados (con pipetas estériles), en tubos de Caldo Lauril Sulfato Triptosa (LST) con campanas Durham invertidas. En total se inocularon 9 tubos de caldo LST por muestra y cultivos controles. Como control positivo se usó Escherichia coli y como control negativo Staphylococcus aureus. Los tubos inoculados se incubaron a 35 °C por 48 horas. Se realizaron dos evaluaciones a las 24 y 48 horas, considerando presuntos positivos aquellos que presentaron presencia de gas evidenciado por el desplazamiento de líquido en la campana de fermentación Durham (burbuja) o por la efervescencia al agitar los tubos. Las colonias sospechosas fueron aisladas, transfiriendo una asada de los tubos de caldo LST positivos a una placa con agar Levine con eosina y azul de metileno (agar LEAM), las cuales se sembraron por agotamiento en estrías y se incubaron a 35 °C durante 24 horas. Luego del período de incubación se seleccionaron las colonias que presentaron un centro oscuro (con o sin brillo metálico) y se transfirieron 2 o más colonias sospechosas a un tubo de agar nutritivo inclinado. Se incubaron a 35 °C por 18 a 24 horas. Se seleccionaron colonias aisladas para la confirmación de E. coli y se realizaron las pruebas morfológicas y bioquímicas como: Producción de Indol, Rojo de metilo y Citrato (Norma Chilena

2636 Of., 2001). Los resultados se expresaron en unidades formadoras de colonia (UFC) de *E. coli*, basándose en el número de tubos de caldo EC en que se confirmó su presencia. El resultado se expresará en UFC/g.

Evaluación sensorial

Se utilizó un panel integrado por 30 jueces, los cuales correspondieron a alumnos y funcionarios de la Universidad de Concepción, no involucrados en el estudio. Para la sesión de evaluación (la cual se realizó el día 7 de almacenamiento de las muestras), las muestras de carne de pechugas fueron cortadas en forma cúbica, con aristas de 1,5 cm. La evaluación consistió en medir las propiedades organolépticas, tales como, color, intensidad de aroma y aceptación. Las muestras de carne se presentaron a los jueces, mediante un orden aleatorio, identificadas con códigos de 3 dígitos al azar. Cada juez evaluó tres muestras (una por cada tratamiento) y fueron calificadas según la escala presentada en la Tabla 7.8.

Tabla 7.8. Escala de evaluación sensorial.

Calificación	Color	Intensidad de aroma	Aceptación
1	Muy oscuro	Muy alta	Me disgusta mucho
2	Oscuro	Alta	Me disgusta
3	Intermedio	Moderada	Me es indiferente
4	Claro	Baja	Me gusta
5	Muy claro	No perceptible	Me gusta mucho

Diseño experimental y análisis estadístico

El análisis estadístico se realizó conforme a un diseño de bloques completamente al azar. Los datos fueron sometidos a análisis de varianza (ANDEVA), con 5 % de significancia. En el caso de presentarse diferencias significativas, los datos se sometieron a la prueba de contraste propuesto por Tukey con un nivel de significancia del 5%. Los supuestos del análisis de varianza se verificaron por el test de Shapiro Wilks modificado para normalidad y Bartlett para la homogeneidad de varianza, con un nivel de significancia del 5% (Balzarini *et al.*, 2008). Los datos del análisis microbiológico fueron transformados mediante log UFC/g. Para el análisis sensorial (variables discretas) se utilizó un diseño completamente al azar con 30 repeticiones, donde cada juez fue una repetición. Se realizó el análisis de varianza no paramétrico de Kruskal Wallis con un nivel de significancia del 5%, con su correspondiente test de contraste propuesto por Conover con un nivel de significancia del 5%. El software utilizado fue InfoStat professional versión 2008, con sus actualizaciones (Balzarini *et al.*, 2008).

7.7 Características físicas de carne de pollo envasada en un prototipo de bandeja absorbente producida a partir de compositos espumados en base a almidón de papa con incorporación de nisina.

Lugar del experimento

El ensayo se llevó a cabo en la Universidad de Concepción, Campus Chillán. Las muestras de carne de pollo evaluadas fueron facilitadas por la Empresa Agrosuper S.A, ubicada en Ruta H-50 KM. 0,4 Camino Quinta de Tilcoco, Región de O'Higgins. Los prototipos de bandejas fueron desarrolladas por el Centro de Investigación Polímeros Avanzados (CIPA).

Tratamientos

Se obtuvieron muestras del corte de carne de pechuga de pollo para evaluar características físicas. Las muestras fueron envasadas con film plástico en dos tipos de bandejas: poliestireno expandido (PSE, control), y un prototipos de bandejas absorbente a partir de compositos espumados en base a almidón de papa: A1% + nisina (1% de nano arcilla con incorporación de nisina. El estudio se realizó en tres repeticiones para cada tratamiento, mediciones durante el almacenamiento en refrigeración (2°C).

7.7.1 Evaluación de características físicas

pH: El pH de las muestras de carne se determinó en triplicado el día 1, día 4 y día 8, y se midió en la cara superior (en contacto con el film plástico) e inferior (en contacto con la superficie de la bandeja) de cada muestra. Se utilizó un pHmetro portátil (Hanna Instruments HI 8424 microcomputer, Amorim, Povoá De Varzin, Portugal) provisto de un electrodo y un termómetro de penetración, con calibración previa con buffer pH 4 y 7.

Pérdidas por goteo (Drip Loss) y ganancia de peso de las bandejas: Para determinar las pérdidas por goteo de la carne de pollo envasadas en las bandejas, se pesaron las muestras de carne el día 1, día 4 y día 8. Los resultados se expresaron en porcentaje con respecto al peso inicial (Otto *et al.*, 2004). La ganancia de peso de las bandejas se determinó pesando las bandejas día 1, día 4 y día 8. Los resultados se expresaron en porcentaje con respecto al peso inicial.

Color: Se determinó el color de las muestras de carne en triplicado el días 1 y día 4, y las mediciones se realizaron en la cara superior e inferior de cada muestra. Se utilizó un colorímetro (Hunter Lab 45/0 Color Quest, Hunter Associates Laboratory., Inc, Reston, Virginia, USA), midiendo las coordenadas de color L^* , a^* , b^* (espacio CIELab). La coordenada L^* corresponde a la luminosidad y puede tomar valores entre 0 y 100. Las coordenadas colorimétricas a^* y b^* forman un plano perpendicular a L^* . La coordenada a^* corresponde a la intensidad de rojo, si $a^* > 0$, se acerca al rojo, y si $a^* < 0$ hacia el verde. La coordenada b^* corresponde a la intensidad de amarillo, si $b^* > 0$ se acerca al amarillo, y si $b^* < 0$, hacia el azul (Hunter Associates Laboratory, 2008).

Se determinaron los parámetros de color: Croma (C^*), ángulo de Tono (h) y diferencia de color (ΔE), cuyas ecuaciones son las siguientes:

$$C^* = (a^2 + b^2)^{1/2}$$

$$h = \arctan(b^*/a^*)$$

$$\Delta E = \sqrt{(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2}$$

Dónde: L^*_1 , a^*_1 y b^*_1 corresponden a las coordenadas de color promedio de las muestras en el día 1. L^*_2 , a^*_2 y b^*_2 corresponden a las coordenadas de color promedio de las muestras envasadas en las bandejas (día 4).

7.7.2 Evaluación características químicas

Oxidación de lípidos: Se determinó mediante la metodología basada en índice de ácido tiobarbitúrico (TBA), el cual mide el contenido de malonaldehído, producto secundario de la oxidación de los lípidos (Reza, 2011; Vicario et al., 1997). Las mediciones se realizaron en carne de pechuga de pollo en duplicado al día 0,4 y 8 de refrigeración a 2°C. Se tomaron 5 g de muestra de carne y se mezclaron y homogeneizaron con 50mL de una solución de ácido tricloroacético al 20% (TCA) y 2,5 ml de solución antioxidante (0,1% galato de propilo (PG) y 0,1% ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). La mezcla resultante se filtró usando un papel filtro Whatman N°1 y se centrifugo por 2 min a 4000 rpm. Se tomaron 3mL del filtrado y se mezclaron con 5mL de ácido tiobarbitúrico 0,02 M (Reza & Motamedi, 2010). La solución se incubó durante 30 min a 70 ° C en baño termostático con agitación suave y después se enfrió en un baño de hielo durante 5 min, dejándose en reposo por 45 min a temperatura ambiente. Se sometió a mediciones de absorbancia a 532 nm utilizando un espectrofotómetro UV-visible Spectroquant® Pharo 300. Finalmente el valor del índice de TBA ese expresó en miligramos por kilogramo de carne (mg MDA/kg) y se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Valor TBA} = K \times A_{532}$$

Donde A es la absorbancia de la muestra a 532 nm, y K es la constante de 7,8 reportada para carnes de ave (Tarladgis et al., 1960).

7.7.3 Evaluación microbiológica

Recuento aerobios mesófilos (RAM): Para el recuento microbiológico RAM, se extrajeron de forma aséptica muestras de carne de pechuga, los que fueron analizados durante su refrigeración, a los 0, 4 y 8 días.

Para esto se pesaron 10 g de muestra y se le añadió 90 ml de solución de agua peptona al 0,1% (pH 7,0). Se homogenizo en un equipo Stomacher durante 60 segundos a temperatura ambiente (Quinn y Markey, 2005; Pavelková et al., 2014). Se realizaron diluciones seriadas de hasta 10^{-3} y se tomaron 0,1mL de solución con pipeta estéril desechable y se sembraron en placas Petri con agar Plata Count (PCA), incubándolas a 35°C durante 48 horas (Cannarsi, 2005). El número total de colonias se

expresó como unidades formadoras de colonias (UFC) multiplicado por el factor de dilución ($n \cdot 10^{-3}$ UFC/g) (METODO BAM ONLINE 2001).

Determinación Salmonella sp.: Para la determinación de Salmonella sp se realizó un enriquecimiento en medio líquido selectivo - Caldo Rappaport – con 1mL de agua peptona, se incubaron a 41,5°C durante 24 h. Luego 0,1 mL de cada muestra se sembró en placas subdivididas con agar xilosa-lisina desoxicolato (XLD) y fueron incubadas a 37°C durante 24h (Tan et al., 2014). Para su confirmación bioquímica, las colonias sospechosas de Salmonella sp. se sembraron en agar nutritivo hierro triple azúcar (TSI); agar lisina hierro (LIA) e indolornitina (MIO), y se incubaron a 37°C durante 24 horas. La confirmación a la presencia/ausencia de Salmonella sp se verificó según la respuesta de crecimiento en cada medio de cultivo (Pascual y Calderón, 2000).

Diseño experimental y análisis estadístico: El análisis estadístico se realizó conforme a un completamente al azar. Los datos fueron sometidos a una comparación de medias, con 5 % de significancia. En el caso de presentarse diferencias significativas, los datos se sometieron a la prueba de contraste propuesto por Tukey con un nivel de significancia del 5%. El software utilizado fue InfoStat professional versión 2008, con sus actualizaciones (Balzarini et al., 2008).

8 RESULTADOS

8.1 Caracterización de materia prima

El rendimiento de almidón obtenido en la extracción se determinó por triplicado. La Tabla 8.1 muestra el rendimiento expresado en base húmeda. El rendimiento obtenido en la extracción del almidón de papa fluctuó entre el 11-12%. En los tubérculos alrededor del 80% de su peso es agua. Resultados similares en cuanto a rendimiento en base húmeda en la extracción del almidón de papa han sido reportados por M. Ojeda *et al*; 2008.

Tabla 8.1: Rendimiento de almidón en base húmeda

Variedad	Rendimiento en base húmeda
Karu	11%
Desiree	12%

8.1.1 Composición de los gránulos de almidón

El método colorimétrico, también conocido como el método del yodo, se basa en la formación de un complejo coloreado azul entre la amilosa y el yodo. En la Tabla 8.2 se muestra el porcentaje de amilosa obtenido para cada una de las muestras de almidones.

El contenido de amilosa de los almidones de papa fue superior a lo reportado en la literatura, que oscila entre 15 a 30% (Kaur, *et al*; 2002). La sobrestimación del contenido de amilosa en los almidones de papa está relacionada con la formación del complejo de inclusión entre el yodo y las cadenas largas ramificadas exteriores de la amilopectina (Pérez, 2010). Las cadenas exteriores largas de los almidones de papa son proclives a interactuar con el yodo formando un complejo hélice tipo V (complejo de color azul). La hélice consiste en seis unidades de glucosa por cada vuelta y presenta una cavidad hidrofóbica de 0,5 nm donde se puede incluir el yodo.

Tabla 8.2: Contenido de amilosa determinado por el método colorimétrico

Muestra	Amilosa (%)
Karu	32
Desiree	40
Descarte	Pendiente
Sémola	Pendiente

La longitud de las cadenas exteriores de la amilopectina (denominados en la literatura como A y B₁) se encuentra entre 12-24 unidades de glucosa. En los almidones con estructura cristalina tipo B, como la papa, es de 20-24 unidades de glucosa [7].

Una conclusión cautelosa de los resultados obtenidos en el contenido de amilosa, es que el almidón proveniente de la papa Desiree presenta longitudes de cadenas ramificadas mayores que las del almidón de papa Karu. Esta es la razón de por qué la sobreestimación del contenido de amilosa fue mayor en el almidón de papa Desiree.

Teniendo en cuenta los altos valores de contenido de amilosa obtenidos por el método colorimétrico para los almidones de papa, es recomendable en este caso, determinar el contenido de amilosa por otros métodos, tales como el método enzimático o la cromatografía de exclusión por tamaño.

La diferencia en el contenido de amilosa entre los almidones de una misma fuente botánica puede deberse en este caso a la variedad de la especie vegetal y las condiciones de cultivos en que se desarrolló el cereal o tubérculo. Así por ejemplo, Singh et al. (Sing, *et al*; 2008) determinaron el contenido de amilosa en diferentes variedades de papa (siete variedades) sembradas en una misma región y comprobaron que el contenido de amilosa y el grado de polimerización de las cadenas ramificadas de la amilopectina dependió del tipo de variedad, siendo el contenido de amilosa entre 16-20% y el grado de polimerización de las cadenas ramificadas de la amilopectina entre 6-30.

Es importante señalar que la proporción amilosa/amilopectina tiene marcada influencia en las propiedades del almidón, tales como poder de hinchamiento, solubilidad en agua, índice de absorción de agua y en las propiedades barreras y mecánicas de las películas de almidón termoplástico (Stading *et al*; 1998).

8.1.2 Humedad, ceniza y nitrógeno

El contenido de humedad, el porcentaje de nitrógeno y de cenizas fueron determinados por los procedimientos establecidos por la norma AOAC. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**1.4 se muestra el contenido de humedad, cenizas y nitrógeno de los almidones de papa estudiados.

El contenido de humedad de los almidones de papa fue superior al 10%.

El porcentaje de cenizas para los almidones de papa fue similar a los valores encontrados en la literatura. El contenido de cenizas está relacionado con la proporción de minerales presentes en el almidón: calcio, magnesio, fósforo, zinc, potasio y sodio. Por espectrofotometría de rayos X se determinó el porcentaje de algunos de los minerales presentes en los almidones (ver Tabla 8.3). Cabe destacar, que no se detectó ninguno de los elementos anteriormente mencionados en el almidón de la papa Desiree, por lo que el porcentaje de ceniza de este almidón debe estar constituido fundamentalmente por sodio. La presencia de cobre y zinc en los almidones de papa Karu puede estar relacionada con los minerales presentes en el suelo de Chile.

El contenido de nitrógeno está directamente relacionado con las proteínas presentes en el almidón. Las proteínas se pueden encontrar en la superficie del grano o en el interior de éste. Para los almidones estudiados el porcentaje de proteínas fue de 0,07 a 0,3%.

El contenido de proteínas está asociado con la calidad del proceso de extracción; generalmente los almidones con porcentajes de proteínas menores al 0,6% se consideran como almidones puros.

Tabla 8.3: Contenido de humedad, cenizas y proteínas

Almidón	Humedad (%)	Cenizas (%)	Proteínas (%)
Karu	9,4	0,4	0,07
Desiree	10,5	0,3	0,3
Descarte	12,1	0,6	Pendiente
Sémola	16,5	0,2	Pendiente

La falta de homogeneidad de la sémola, subproducto de la extracción del almidón, podría ser la causante del bajo contenido de cenizas y alto contenido de humedad con respecto a los demás almidones estudiados.

Tabla 8.4: Contenido de fósforo, calcio, azufre, potasio, cobre y zinc de los almidones de papa determinado por espectrometría de rayos X

Almidón	P (%)	S (%)	Ca (%)	K (%)	Cu (%)	Zn (%)
Karu	0,215	-	-	0,12	0,0001	-
Desiree	-	-	-	-	-	-

8.1.3 Temperatura de gelatinización, solubilidad y poder de hinchamiento

La temperatura de gelatinización, solubilidad y poder de hinchamiento tienen relación con la capacidad que poseen los gránulos de almidón de absorber o retener líquido. En la Tabla 8.5 se presentan los valores medidos para estos parámetros.

La temperatura de gelatinización de los almidones de papa fue alrededor de 60°C. Las temperaturas de gelatinización determinadas están en los rangos reportados para los almidones de papa (60 - 80°C).

El almidón es insoluble en agua en el rango de temperatura entre los 0 – 30 °C. A cierta temperatura y en presencia de agua se produce la ruptura del orden molecular del gránulo de almidón, manifestándose cambios irreversibles en propiedades tales como birrefringencia, capacidad de hinchamiento y solubilidad en agua. A la temperatura a la cual ocurre este cambio irreversible se conoce como temperatura de gelatinización y depende entre otros factores de la fuente botánica

del gránulo de almidón, la proporción de amilosa/amilopectina, el tamaño del grano y el grado de polimerización que pueden tener las cadenas ramificadas de la amilopectina [17].

Tabla 8.5: Temperatura de gelatinización, poder de hinchamiento y solubilidad

Almidón	T_{gel} (°C)	Solubilidad	Poder de hinchamiento
Karu	60	0,04	11,6
Desiree	60	0,05	9,8
Descarte	62	Pendiente	Pendiente
Sémola	60,5	Pendiente	Pendiente

Los análisis de absorción, hinchamiento y solubilidad de cada uno de los almidones se realizaron a su temperatura de gelatinización. El almidón Karu presentó el mayor poder de hinchamiento con 11,6%, lo que puede deberse a su alto contenido de compuestos fosforados. El poder de hinchamiento depende de la estructura molecular de la amilopectina, composición del almidón (contenido de amilopectina y componentes minoritarios como los compuestos de fósforo) y arquitectura del grano (relación amorfo/cristalino). Srichunwong *et al*, 2005. estudiaron el pH de almidones de diferentes fuentes botánicas y concluyeron que éste está relacionado con la cantidad de compuestos fosforados en el almidón y con la proporción entre distribución molar relativa de las cadenas ramificadas de la amilopectina de grado de polimerización (DP) 6-12 con aquellas cadenas de DP 6-24, es decir, la proporción (APC) = cadenas ramificadas con DP 6-12/cadenas ramificadas con DP de 6-24. Aquellos almidones con un valor mayor en APC presentan mayor poder de hinchamiento, debido a que la abundancia de las cadenas ramificadas con DP 6-24 incrementa la estabilidad del empaquetamiento cristalino.

8.1.3.1 Microscopía electrónica de barrido

En la Tabla 8.6 se presenta un resumen de la forma y el tamaño de los gránulos de almidón. Los gránulos de almidón de papa mostraron dos tipos de morfología (ver Figura 8.1 a, b), esférica para los gránulos de almidón pequeños y ovalada para los más grandes. El tamaño de estos últimos oscila entre 20-70 μm para el almidón de papa Karu y entre 30-70 μm para los de almidón de papa Desiree.

Tabla 8.6: Distribución de tamaño según morfología de los diferentes gránulos de almidón determinada a través de imágenes de MEB

	Porcentaje de las diferentes formas (%)		Tamaño
	Esférica	Ovalada	
Karu ^a	48	52	20-70
Desiree ^b	59	41	30-70
Descarte	Pendiente	Pendiente	10-25
Sémola	Pendiente	Pendiente	10-20

Las imágenes de SEM muestran gránulos de almidón de papa con su superficie generalmente lisa.

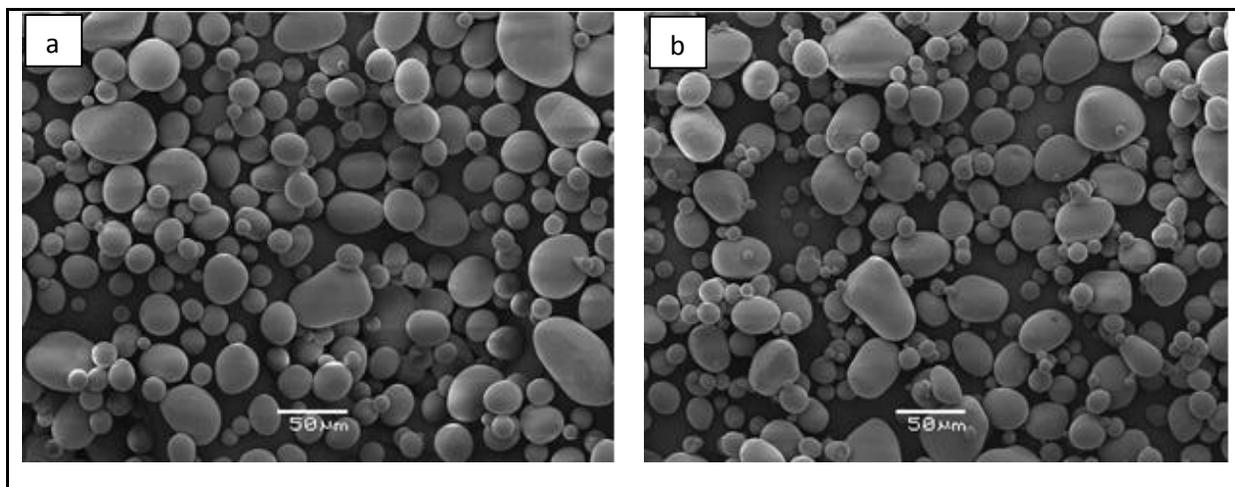


Figura 8.1: Imágenes SEM de los gránulos de almidón a) Karu y b) Desiree

En el caso de gránulos de almidón de papa Desiree se observó además, protuberancias en los gránulos de mayor tamaño (ver Figura 8.2). Estas protuberancias o nódulos con tamaños no superiores a 10 μm , ha sido reportado por *J. Singh et al; 2006*.

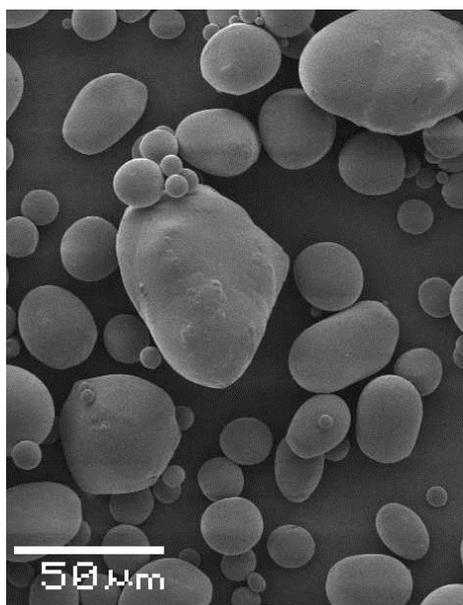


Figura 8.2: Imagen de SEM de los gránulos de almidón Desiree con protuberancias o nódulos en su superficie

Alrededor del 30% de la sémola (subproducto) está constituida por aglomerados blanquecinos de más de 150 μm de diámetro y partículas grisáceas. Ambas partículas se aprecian a simple vista y le dan un aspecto sucio a la sémola. En la Figura 8.3 se muestra una foto del sólido remanente que quedó en el tamiz de 150 μm .



Figura 8.3: Foto de las impurezas de la sémola con tamaño superior a los 150 μm

8.1.4 Granulometría láser

Los resultados de granulometría láser mostraron la distribución de tamaño de los diferentes almidones, los que se muestran en la Tabla 8.7. Los gránulos de los almidones de papa presentaron similar distribución de tamaño, y tal como se observó en las imágenes de microscopía electrónica de barrido, la mayor proporción de los gránulos tuvieron tamaños en el rango de 30 a 70 μm .

Tabla 8.7: Distribución de tamaño presente en los diferentes almidones obtenida por granulometría láser

Almidón	Rango de los gránulos y porcentajes					
	pequeños μm	%	medianos μm	%	grandes μm	%
Karu	0,2 - 4	2	5 - 38	38	39 - 90	60
Desiree	0,4 - 10	4	11 - 30	26	31 - 90	70

8.1.5 Análisis termogravimétrico

La estabilidad térmica se analizó por TGA. En las Figuras 8.4 y 8.5 se muestran las curvas de TGA y DTG para los almidones de papa. La pérdida de masa en función de la temperatura ocurrió en dos etapas. El primer paso corresponde generalmente a la evaporación de agua o deshidratación de los gránulos de almidón. Este proceso comienza a temperatura ambiente y finaliza a los 105°C. Los almidones de papa mostraron una pérdida de peso de alrededor del 10% en esta primera fase. Estos resultados son concordantes con el contenido de humedad obtenido a través del análisis gravimétrico. La segunda etapa de pérdida de masa comienza alrededor de los 275°C. Esta pérdida

de masa está asociada con la descomposición de la materia orgánica o degradación térmica del almidón. La temperatura de mayor velocidad de descomposición estuvo alrededor de 300°C.

El porcentaje de pérdida de masa de los almidones de papa en la segunda etapa estuvo en el rango 57-62%, calculado en el rango de temperatura 250-350 °C. En la Tabla 8.8 se muestra la temperatura el inicio de la descomposición a la cual ocurre, para cada uno de los almidones estudiados.

A los 600°C queda un remanente de masa de 10% aproximadamente, la cual está constituida fundamentalmente por compuestos orgánicos asociados a calcio, fósforo, cobre y zinc. Algunos de estos compuestos inorgánicos fueron identificados por espectrofotometría de rayos X, informados previamente en la Tabla 8.4.

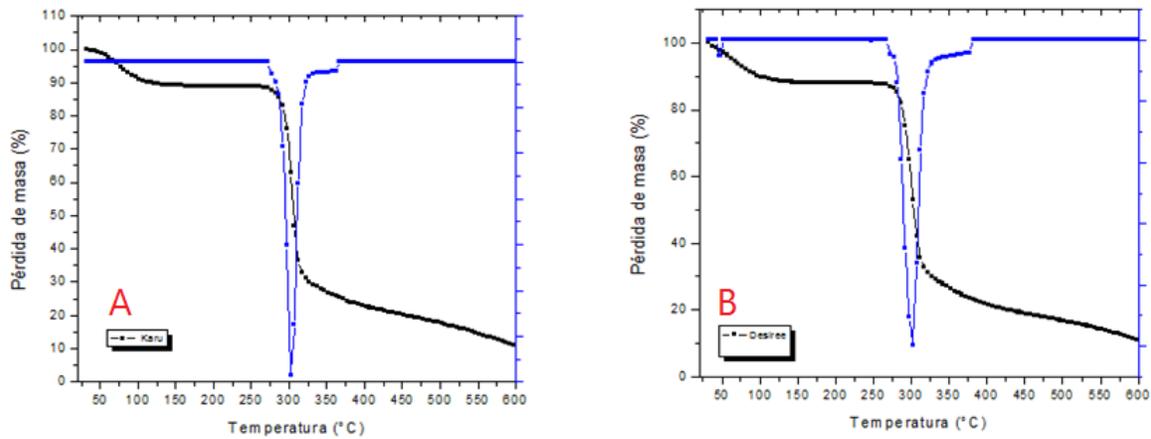


Figura 8.4: Curvas TGA y DTG de almidón de a) papa Karu; b) Desiree

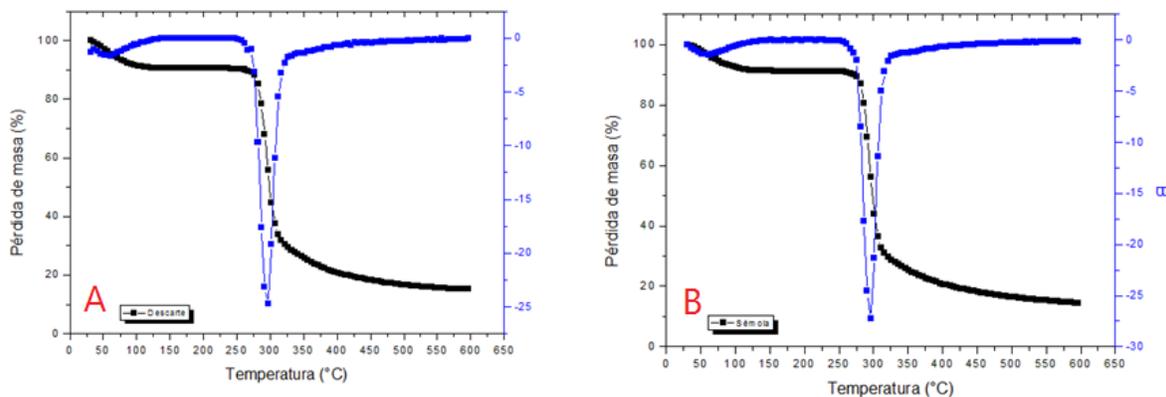


Figura 8.5: Curvas TGA y DTG de almidón de papa de A) descarte; B) Semola

No se observaron diferencias apreciables en cuanto al contenido de humedad determinado por TGA entre los almidones caracterizados. En la literatura consultada, el porcentaje de humedad de los almidones de papa fluctúa entre 9 y 11% (Be Miller, *et al*; 2009).

8.1.6 Análisis de calorimetría diferencial de barrido

En la Figura 8.6 se muestran las curvas de DSC de los almidones de papa. El pico ancho endotérmico centrado alrededor de los 150 °C no corresponde a la temperatura de fusión de almidón, sino a su descomposición. En la Tabla 8.8 se muestran los valores de la temperatura inicial de descomposición y la temperatura de descomposición para los diferentes almidones. El almidón de la sémola presentó la mayor temperatura inicial de descomposición, alrededor de 184 °C. Es importante señalar que a bajos contenidos de humedad (menores al 30% en peso) es inaccesible experimentalmente determinar la temperatura de fusión del almidón, debido a que su degradación térmica ocurre antes que éste funda.

Tabla 8.8: Temperatura de inicio de descomposición y temperatura del peak endotérmico

Almidón	T° inicio de descomposición	T° del pico endotérmico
Karu	110°C	150°C
Desiree	123°C	167°C
Descarte	128°C	159°C
Sémola	184°C	190°C

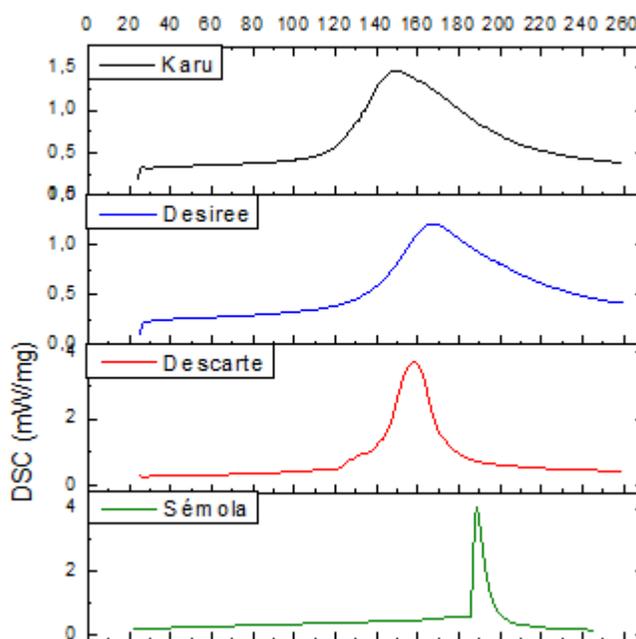


Figura 8.6: Curvas de DSC de los almidones de papa

Se recomienda tomar muestras de sémola de otro día de producción, ya que los resultados obtenidos discrepan con la tendencia observada en los otros almidones en cuanto al contenido de agua y a los valores de temperatura de descomposición, aunque es importante destacar que los materiales espumados no se prepararán a partir de la sémola.

8.1.7 Difracción de rayos X

Los almidones pueden presentar tres tipos de estructuras cristalinas: tipo A, tipo B o tipo C. En la Figura 8.7 se muestran los diagramas de difracción de rayos X para el almidón de papa Karu (Figura 8.7) y Desirée (Figura 8.7). La curva de color rojo en el difractograma de rayos X representa la componente amorfa de cada uno de los almidones.

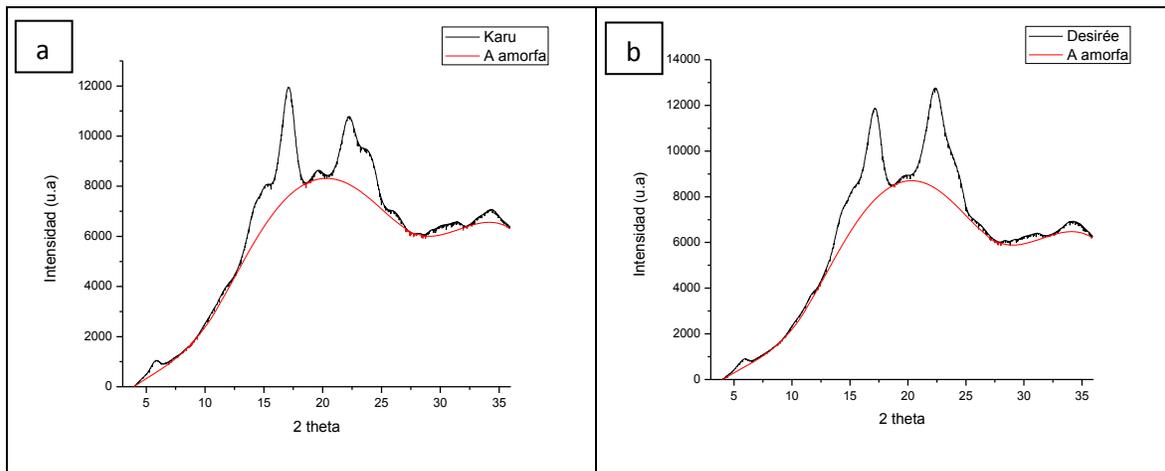


Figura 8.7: Patrón de difracción de rayos X para los almidones de papa Karu (Tipo B) y Desirée (Tipo A). La curva de color rojo representa la componente amorfa del almidón

Los almidones de papa presentaron el patrón de difracción típico de la estructura tipo B, con sus picos característicos a 2θ igual a 6° , 17° y 22° . En la Tabla 8.9 se muestra la intensidad y posición 2θ de los picos de los patrones de difracción de los almidones estudiados. Los resultados obtenidos de los patrones de difracción de rayos X coinciden con lo reportado en la literatura [14,15].

La periodicidad en los gránulos de almidón, independientemente de la fuente botánica, se describe como el resultado de láminas amorfas y cristalinas intercaladas. El componente principal de la lámina cristalina son las moléculas de amilopectina, cuyas cadenas ramificadas forman doble hélice que se repiten periódicamente a lo largo de la lámina (Singh, *et al*; 2006). Van Soest, *et al*; 1996, describe que la diferencia entre las estructuras tipo A y tipo B se debe a la densidad de empaquetamiento de las dobles hélices en la celda unitaria. La estructura tipo B se describe como una estructura de hélices hexagonales menos compacta con una columna de agua presente en el centro del arreglo hexagonal.

La longitud de la cadena ramificada de la amilopectina también determina el tipo de cristalinidad: cadenas con grado de polimerización (DP) igual a 10 no cristalizan, cadenas con DP entre 10-12 tienden a formar estructura tipo A, y cadenas con DP > 12 tienden a formar estructuras tipo B.

En la estructura tipo B, característica de los almidones de tubérculos como la papa, las cadenas ramificadas de la amilopectina forman una red hexagonal ($a = b = 1,85 \text{ nm}$, $c = 1,04 \text{ nm}$) con grupo espacial $P6_1$. Como se mencionó anteriormente, esta estructura presenta un gran contenido de agua, el cual puede variar entre el 10-50% p/p.

Tabla 8.9: Posición e intensidad de los picos de difracción obtenidos de los patrones de difracción de rayos X de los almidones

Almidón	Estructura	2θ	Intensidad
		6	mediana
		15	débil
Karu		17	muy fuerte
y	Tipo B	19,8	mediana
		22	fuerte
Desiree		24	mediana

8.2 Compositos en base a almidón de papa y rellenos inorgánicos a escala de laboratorio

8.2.1 Esterificación

Para la acetilación (esterificación por vía seca con anhídrido acético), se obtuvo una masa dura que no se agitaba al cabo de 1 hora de agitación, por lo que se detuvo la reacción). Luego se probó la reacción en contacto directo con la placa calefactora (sin baño) y sucedió lo mismo, por lo que no se obtuvo almidón acetilado por este método.

La esterificación por microondas no resultó satisfactoria, dado a que gran parte de la muestra se evaporó durante el proceso, y al aplicar mayor cantidad de muestra, ésta se tornó viscosa, creando una pasta dura. El procedimiento que entregó mejores resultados, fue la utilización de un baño térmico.

8.2.2 Espumas y tiempo de degradación en agua

Hubo varias espumas que se desintegraron en trozos pequeños luego de ser liofilizadas (rigidez y frágiles), mientras que otras son relativamente más flexibles y menos susceptibles a la rotura al aplicar esfuerzos en distintos sentidos. La Figura 8.10 corresponde a la espuma que resistió mejor al agua bajo agitación, al mismo tiempo que posee una estructura atractiva, con una flexibilidad intermedia frente a esfuerzos.



Figura 8.8. A) Espuma con alta porosidad y flexibilidad. Composición: 20% glicerol, 5% anh. Maleico y 5% PVA, 70% almidón. B) Espuma cuya composición es 20% glicerol, 5% anhídrido maleico; 3 % PVA, 72% almidón

La figura 8.10 B exhibe una espuma de mayor rigidez que la anterior. Se quiebra fácilmente ante la aplicación de esfuerzos. Al tacto, tiene forma de un trozo de yeso, de menor densidad.

Una característica muy importante que deben cumplir las espumas, es soportar la presencia de agua sin descomponerse. Para evaluar el tiempo de desintegración de la espuma, se llevó 0,25 gramos de ésta a un vaso de precipitado de 100 mL con 20 mL de agua y se agitó por unos minutos. Los resultados obtenidos para las diferentes espumas se muestran en la Tabla 8.10:

Tabla 8.10 Tiempo de desintegración para espumas con presencia de glicerol

TAG	% Glicerol	% Anh. Maleico	% PVA	% Almidón	Método	Tiempo desintegración (s)
1	20	5	0	75	Baño Térmico	5
2	20	8	0	72	Baño Térmico	6,5
3	20	10	0	70	Baño Térmico	11
4	-	20	0	80	Vía seca	-
5	20	5	10	65	Baño Térmico	13,5
6	20	8	10	62	Baño Térmico	13,5
7	20	10	10	60	Baño Térmico	4,5
8	20	20	10	50	Baño Térmico	9
9	20	5	10	65	Microondas	-
10	20	5	10	65	Baño Térmico + agitación	13,5
11	20	10	10	60	Baño Térmico + agitación	35,5
12	20	20	10	50	Baño Térmico + agitación	9
13	20	20	30 (1:1)	30	Baño Térmico + agitación	90
14	20	5	5	70	Baño Térmico	40
15	20	5	37,5 (1:1)	37,5	Baño Térmico	30
16	20	10	5	65	Baño Térmico	12
17	20	10	35 (1:1)	35	Baño Térmico	109
18	20	20	5	55	Baño Térmico	28
19	20	5	0	75	Baño Térmico + agitación	>120
20	20	5	5	70	Baño Térmico + agitación	>120 ⁽¹⁾
21	20	5	37,5 (1:1)	37,5	Baño Térmico + agitación	30 ⁽²⁾
22	20	10	0	70	Baño Térmico + agitación	25 ⁽³⁾
23	20	10	5	65	Baño Térmico + agitación	>120
24	20	10	35 (1:1)	35	Baño Térmico + agitación	15 ⁽⁴⁾
25	20	20	0	60	Baño Térmico + agitación	50
26	20	20	5	55	Baño Térmico + agitación	8
27	20	4	0	76	Baño Térmico + agitación	43
28	20	4	3	73	Baño Térmico + agitación	32
29	20	4	5	71	Baño Térmico + agitación	47
30	20	5	0	75	Baño Térmico + agitación	70
31	20	5	3	72	Baño Térmico + agitación	15

32	20	5	5	70	Baño Térmico + agitación	11
----	----	---	---	----	--------------------------	----

Notas:

- (1) Esta muestra no se congeló bien durante el proceso de liofilización. Se sugiere repetir este experimento.
- (2) Se crea un grumo. Se propone repetir el experimento a mayor temperatura.
- (3) Menos espesa (este resultado podría tener alguna relación con la ausencia de PVA, aunque hay que comprobarlo. Además esta espuma muy rígida.
- (4) Espuma con impurezas. Posibilidad de filtrar o batir más tiempo.

Se observa en la Tabla 8.10, que hubo solo tres muestras que permanecieron más de dos minutos sin descomponerse mientras se realizaba agitación. Corresponden a los tags 19, 20 y 23. Las tres tienen una concentración de 20% de etanol y la esterificación fue realizada en baño térmico más agitación. La diferencia entre ellas está en el porcentaje de anhídrido maleico (5; 5 y 10), PVA (0; 5 y 5) y almidón (75;70 y 65). Se tiene que estas muestras, poseen bajos porcentajes de anhídrido maleico, y porcentajes iguales o menores que este, corresponden a PVA.

Para reacciones hechas con el mismo procedimiento, es decir, mediante baño térmico más agitación, se observa que aquellas muestras que poseen mayor cantidad de PVA respecto a anhídrido maleico se desintegran rápidamente en agua. Esto podría ocurrir por la siguiente razón: como el mecanismo de reacción sugiere que primero reacciona el anhídrido con el almidón, y luego se añade el PVA por el extremo libre del anhídrido en proporción 1:1. Como se tiene apenas un grupo sustituible por cada mol de anhídrido, la adición de mayor porcentaje de PVA no necesariamente va a aumentar el porcentaje de enlaces entre el PVA y el anhídrido.

Además, cada vez que el porcentaje de PVA sobrepasa el porcentaje de anhídrido maleico en la mezcla, el porcentaje de almidón también disminuye tomando como máximo un valor de 65. De los resultados realizados, el óptimo de la concentración de almidón en la mezcla oscila entre 65 y 75%, y un máximo de 5 % de PVA.

Además, se observa que las espumas que soportaron mayor tiempo sin desintegrarse en agua, poseen bajo porcentaje de anhídrido y PVA, y porcentajes de almidón que se encuentran entre 65 y 75 %, lo que puede resultar una ventaja debido al costo de los reactivos, y a la abundancia de almidón.

Morfología. Las muestras que sobrepasaron 120 segundos sin desintegrarse se observan en la Tabla 8.10. Las imágenes de barrido electrónico SEM para dos de ellas son mostradas a continuación. En la Figura 8.9 se observa una espuma de gran uniformidad en la distribución de los poros. Los poros son de tamaño relativamente uniforme que se encuentran entre 100 y 200 micrómetros.

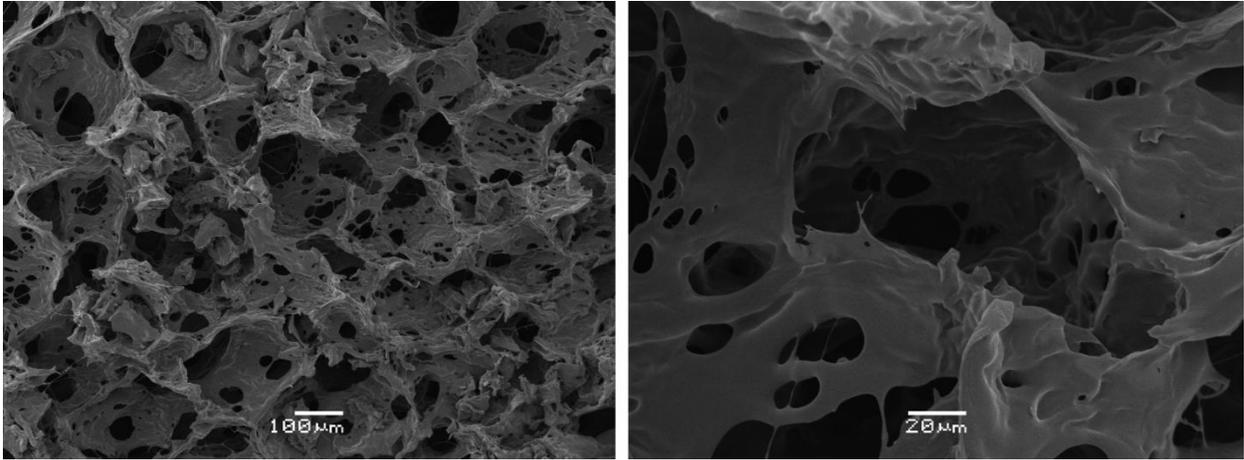


Figura 8.9. SEM para espuma N°19, compuesta por 20% glicerol, 5% anhídrido maleico y 75% almidón.

El SEM para la espuma conformada por 20% glicerol, 10% anhídrido maleico 5% PVA y 65 % almidón, es mostrado en la Figura 8.10:

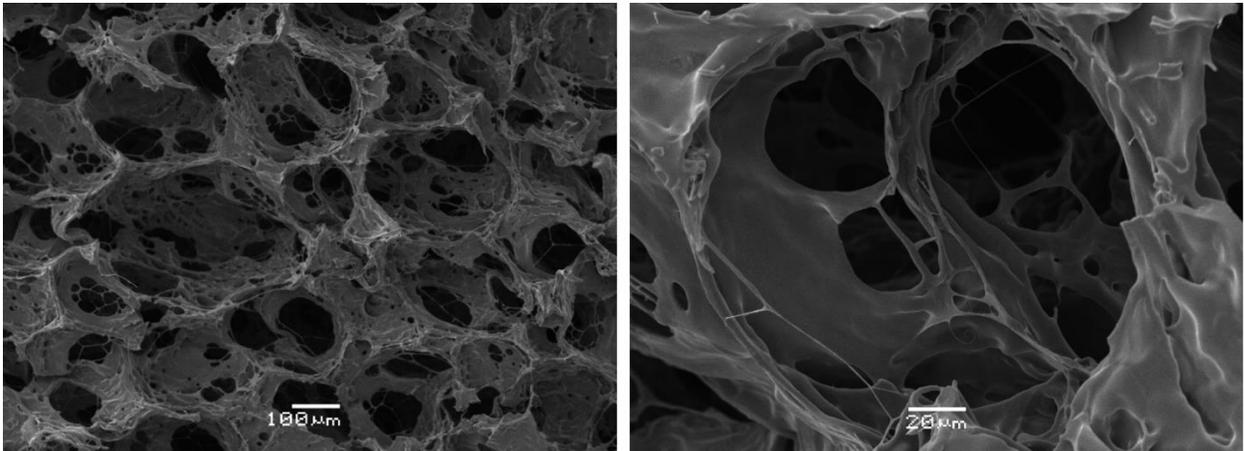


Figura 8.10 SEM para espuma N°23, compuesta por 20% glicerol, 10% anhídrido maleico, 5% PVA y 65 % almidón.

Adicionalmente, la Figura 8.11 muestra la morfología de una espuma formada inicialmente, con un porcentaje de anhídrido maleico de 8 %, 20 glicerol y en ausencia de PVA. La estructura de esta espuma es de forma más planar que las anteriores (que contienen un pequeño porcentaje de PVA).

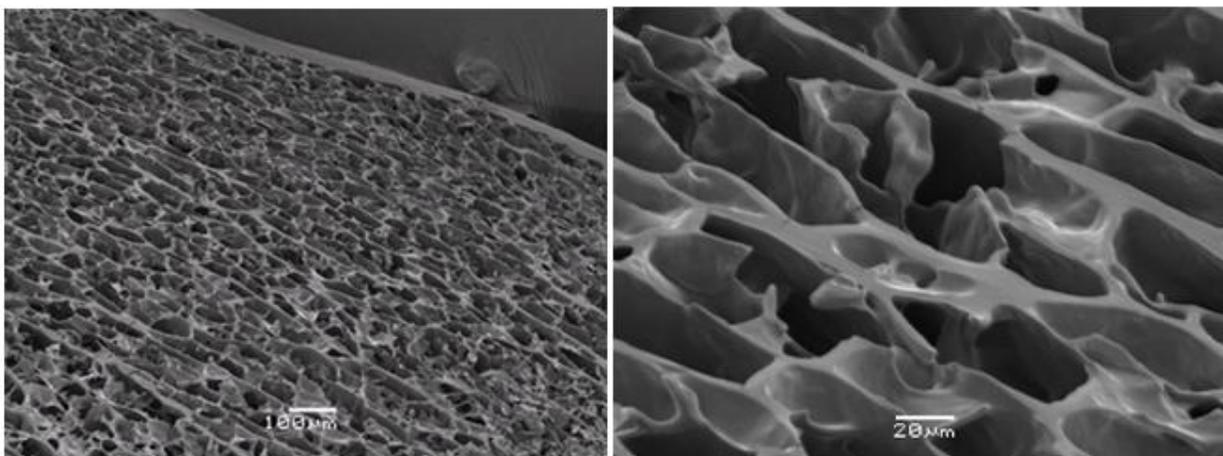


Figura 8.11. Imágenes SEM para espuma formada con almidón acetilado con anhídrido maleico (8%) y glicerol (20 %).

8.2.3 Compositos y tiempo de degradación en agua.

Se formaron compositos con 3% de arcilla, 20 % de glicerol, y se midió el tiempo de desintegración de ellas. La Tabla 8.11 muestra los resultados obtenidos:

Tabla 8.11. Tiempo de desintegración de compositos espumados con contenido de glicerol y arcillas.

TAG	% Glicerol	% Anh. Maleico	% PVA	% Almidón	Método	Tiempo desintegración (s)
33	20	5	0	72	Baño Térmico + agitación	70 ⁽¹⁾
33'	20	5	0	72	Baño Térmico + agitación	-
34	20	10	5	62	Baño Térmico + agitación	24 (2)
35	20	5	3	69	Baño Térmico + agitación	32 ⁽³⁾

Notas:

- (1) Tras añadirse la arcilla, se agita a 600 rpm en frío. Se bate tras 2 horas y se liofiliza. Resulta una espuma muy rígida. Posiblemente debido a la ausencia de PVA. Tras unos días, el composito se ablanda y despedaza. Se hace una prueba con las mismas proporciones, pero la arcilla se agrega sin extraer la mezcla del baño, mientras se mantiene la agitación a 100°C y a 600 rpm. Se evapora una gran cantidad de agua por lo que la muestra es muy escasa y al batirla apenas sufre alteración.

El composito no es muy bueno, debido a la escasa cantidad de muestra, por lo que es recomendable evitar la evaporación de la misma.

- (2) Tras añadirse la arcilla, se agita a 600 rpm en frío. Se bate tras 2 horas y se liofiliza. Al contener PVA, la mezcla se vuelve espumosa al batir, por lo que se divide en 2 frascos para liofilizar.
- (3) La arcilla se agrega sin extraer la mezcla del baño y se mantiene el sistema en agitación a 100°C y 600 rpm. Para evitar la evaporación, se tapa la mezcla con un vidrio reloj. Al batir se crea una gran cantidad de espuma, pero se deshace casi instantáneamente, por lo que apenas permanece espumosa la muestra al congelar.

Como se repartió el material en 2 frascos, el grosor de las muestras es muy pequeño y las espumas resultantes son muy rígidas.

La Figura 8.12 muestra la morfología de una de los nanocompositos espumados obtenidos. El porcentaje de arcilla se mantiene constante en 3%. En este caso, con la adición de PVA y la disminución en el porcentaje de almidón, el nanocomposito tiene un aspecto más rígido que el anterior, que a la vez le otorga mayor fragilidad.

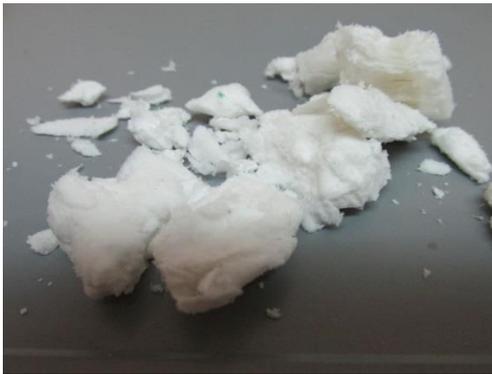


Figura 8.12. A) Nanocomposito obtenido con 20 % glicerol, 5% anhídrido maleico, 0% PVA, 72 % almidón. B) Nanocomposito con 5 %de anhídrido maleico, 3% de PVA, 69 % de almidón.

8.2.4 Compositos espumados a base de almidón y polvo de lija

Se obtuvo una serie de espumas de color café claro, visualmente atractivas, debido a que el color no se muestra muy diferente respecto al color blanco de las espumas tradicionales de poliestireno. Aunque el producto resultó bien conformadas en los recipientes en el cual se realizó la liofilización, éste sufrió un cierto grado de degradación al extraerlo y se dividió en trozos más pequeños como se observa en la Figura 8.13:



Figura 8.13. Material espumado obtenido en medio acuoso y liofilización con 28% polvo de lija, 42% almidón 5% PVA, 5% anhídrido maleico (en % seco). La arcilla se agregó al 3% adicional.

Un factor de gran importancia fue la baja densidad aparente que presentaron estas espumas. Un gran volumen del material presentó una masa similar a aquellas espumas de poliestireno. Las pruebas de densidad oficiales para este material, serán consideradas en el informe posterior.

En conclusión, se modificaron almidones con anhídrido acético y anhídrido maleico en distintas proporciones. El reactivo que produjo mejores resultados fue el anhídrido maleico. Aunque el anhídrido acético es comúnmente utilizado en literatura, este no rindió los resultados esperados para las condiciones evaluadas, ya que éstas no fueron exactamente las mismas de la revisión bibliográfica realizada, sino construidas a partir de ésta.

Se evaluaron diferentes condiciones de síntesis: vía seca, reacción en microondas, y utilización de baño térmico. Se obtuvo mejores resultados con las reacciones en baño térmico. Las espumas que

rindieron mejores resultados fueron conformadas por bajos porcentajes de anhídrido maleico y PVA, y contenidos relativamente altos de almidón, que significan una ventaja, dada la abundancia de este producto.

Se obtuvo espumas que soportaron satisfactoriamente el test de resistencia agua bajo condiciones extremas, lo que verifica la factibilidad de crear bandejas absorbentes. Además, la distribución de poros de las espumas, mostradas por barrido electrónico, es bastante regular, y sugiere por tanto la agitación de la reacción fue altamente efectiva.

8.3 Material espumado a escala piloto

8.3.1 Filamentos

Extrusora Gulnar. Se obtuvieron filamentos en base a almidón en la extrusora Gulnar. Para el caso de mezclas almidón-glicerol se obtuvo un producto semi-transparente, de alta flexibilidad al tacto (figura 8.14 a). Para extruidos en los cuales se utilizó anhídrido maleico, el producto resultó de un color verde oscuro (figuras 8.14.b-f) y para el caso donde se incluyó PVA, no se obtuvo producto debido a que el equipo se bloquea al alcanzar torque máximo.



Figura 8.14. Producto extruido obtenido previamente en extrusora Gulnar: a) Almidón y Glicerol, b),c) d), e) f): Almidón, Glicerol, Anhídrido Maleico; g) Almidón, Glicerol, Anhídrido Maleico, Polvo de lija. Las temperaturas utilizadas en el rango 70/150 °C.

Otros filamentos mejorados en base a almidón se presentan en las Figuras 8.15 y 8.16:



Figura 8.15. Producto extruido en extrusora Gulnar, con perfil de temperaturas 70/120/120/120 °C. a), b), c) Almidón 70%, glicerol 30%; d), e) almidón 66%, glicerol 31%, arcilla 3%.

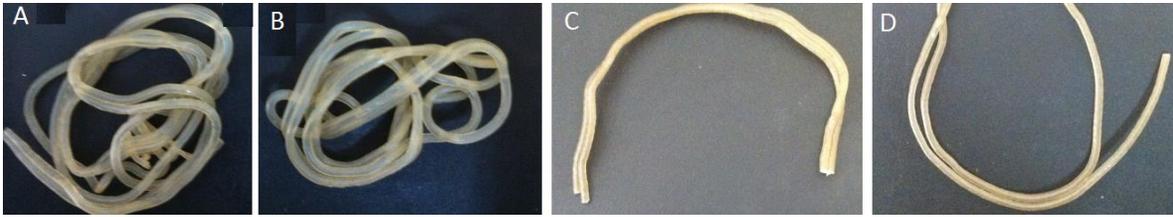


Figura 8.16. Producto extruido en extrusora Gulnar para mezcla de 66%, glicerol 31%, arcilla 3% y perfil de temperaturas: a) y b) 70/120/120/120 °C. ; c), d): 70/120/150/150

Aunque fue posible trabajar en este equipo para obtener producto extruido, existen limitaciones en cuanto al torque máximo: Frente a mezclas con productos con alto punto de fusión, los tornillos tienden a atorarse para las temperaturas utilizadas, produciendo además un bloqueo del sistema por torque máximo alcanzado. Tampoco posee zona secundaria de dosificación de aditivos, ni boquilla para una eventual configuración para inyección de agente de soplado.

Extrusora Labtech LTE-26. Se encontró que la mejor forma de alimentar la extrusora, es secando la mezcla de almidón y plastificantes. De esta forma se asegura que los tornillos dosificadores estén permanentemente alimentando a una carga constante, produciendo un producto continuo (Figura 8.17). Sin embargo, para obtener espumas es deseable trabajar en condiciones de humedad superiores a 15% respecto a almidón.



Figura 8.17. Producto obtenido en pruebas iniciales con extrusora Labtech con almidón previamente plastificado con glicerol en relación (70/30).

De acuerdo al comportamiento del producto (color y dureza al tacto), se definió un rango de temperatura de operación entre 100-150°C, y una velocidad de giro de tornillos entre 150 y 350 rpm. Imágenes del comportamiento del producto a la salida del cabezal de la extrusora, antes de alcanzar el estado estacionario se presentan en la Figura 8.18:

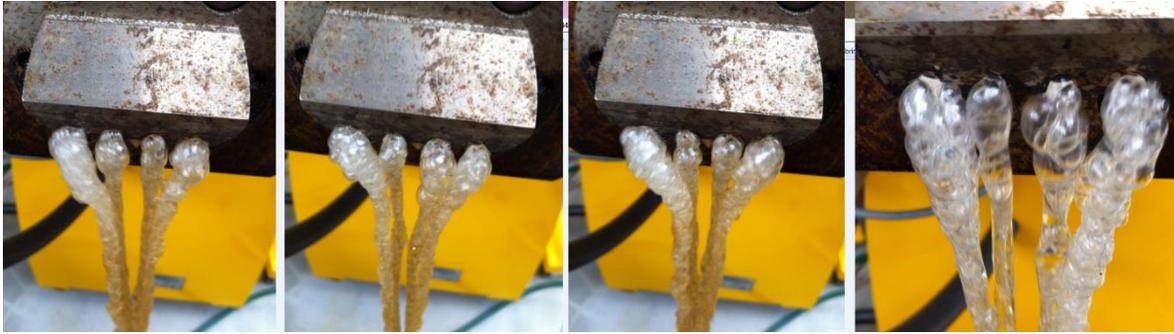


Figura 8.18. Producto extruido observado a la salida del cabezal en extrusora Labtech.

8.3.2 Obtención de lámina plana de 35 mm de ancho (abril de 2015)



Figura 8.19. Muestra del material espumado obtenido mediante extrusión. Almidón y glicerol (ensayos iniciales).

Los factores más importantes para la producción de espuma observados fueron el contenido de humedad, perfil de temperatura, presencia de anhídrido maleico, la velocidad de tornillos y la tasa de alimentación. La presión en la boquilla y el torque del motor principal que mueve los tornillos depende de la viscosidad de la mezcla por lo que son una variable de respuesta que no puede ser seteada inicialmente. Por lo general, el torque oscila entre 20 y 50% del máximo para las mezclas obtenidas. Así mismo, la presión oscila entre 25 y 60 bar.

Contenido de humedad: El contenido óptimo de humedad del almidón debe estar en el rango 18 - 20%. Para concentraciones bajo este valor, se observa disminución en el porcentaje de expansión de la espuma. Sin embargo, una desventaja observada al aumentar el contenido de agua, es la disminución de sus propiedades mecánicas.

Temperatura de operación óptima: Para las diferentes mezclas (todas con un 20% de humedad), el rango de temperaturas promedio fue de 100-130°C. Como se ha investigado, a menor contenido de agua, la temperatura de transición vítrea aumenta, por lo que se hace necesario aumentar la temperatura de operación. Esto se observó en los experimentos realizados: a medida que el porcentaje de sólidos aumentó, la proporción de agua en la mezcla disminuyó, por lo que hubo que aumentar ligeramente la temperatura en algunas zonas. De otra forma, la mezcla no funde y la extrusora se detiene por aumento excesivo en el torque (el torque máximo con el cual es posible operar en estado continuo es cercano al 60 %)

Anhídrido maleico. Se observa una pequeña diferencia en el color y textura del producto al adicionar anhídrido maleico a la mezcla de almidón, glicerol y PVA. Se utilizó inicialmente, anhídrido en concentraciones de 0, 1 y 2%. Concentraciones sobre el 2% generan material con olor ligeramente ácido, por lo que se descartó el uso de estas concentraciones. También se observó que espumas sin contenido de anhídrido tienden a expandirse en mayor porcentaje y las burbujas del material poseen mayor tamaño. El color varía entre un blanco y un blanco opaco. En muchos casos es posible ver hacia el otro lado de la lámina debido a la presencia de burbujas transparentes. Para todos los casos en los cuales se utilizó anhídrido maleico, el porcentaje de expansión fue menor que aquellos donde solo se utilizó almidón y glicerol.

Velocidad de tornillos. Para cada muestra, se comienza a alimentar a mezcla manteniendo la velocidad de tornillos a 40 rpm para evitar el aumento súbito en el torque. El producto observado inicialmente tiende a ser gris, que luego cambia a blanco, al alcanzar un estado estacionario, de alta resistencia a la tracción y alta rigidez debido al tiempo de residencia del proceso (alto). Una vez que el producto es obtenido en forma continua, se aumenta la velocidad de tornillos (rpm), logrando obtener un material con mayor porcentaje de expansión mayor que a menor velocidad. Para la mayor parte de los casos, el material se expande en mayor porcentaje a una velocidad de 200 rpm. No obstante, se observó también que a cuando esto ocurre, el material tiende a perder rigidez, por lo que se debe encontrar el punto óptimo.

Velocidad de alimentación. Se utilizó una velocidad aproximada de 10 kg/h. El material espumado es muy sensible a pequeñas variaciones en el flujo de alimentación, lo que se atribuye en gran medida al contenido de agua: si el flujo total aumenta, la energía calórica entregada por la extrusora

no alcanza a reaccionar al cambio. Entonces la energía no es suficiente para producir la evaporación necesaria y el almidón no se expande. Al contrario, si el flujo total disminuye repentinamente, entonces se produce un exceso de vapor, obteniéndose un material de mayor porosidad, o también, la mezcla podría tender a quemarse o a secarse, por exceso de energía por unidad de masa, inhibiendo la aparición de espumas.

En las figuras 8.20 y se observan láminas de distintas concentraciones.



Figura 8.20. Material extruido correspondiente en forma de lámina de 35 m de ancho.

De la inspección visual y por descarte de aquellas frágiles, y color opaco, se seleccionan las muestras de la Tabla 8.12.

Tabla 8.12. Concentración de mezclas preseleccionadas (sin nanoarcilla) (%)

Tag	Almidón	Glicerol	Anhídrido Maleico	Polivinil alcohol	Nanoarcilla	TIPO PVA
13	64	25	1	10	0	HWP 20
13A	63	25	1	10	1	
14	59	25	1	15	0	
14A	58	25	1	15	1	
15	54	25	1	20	0	
15A	53	25	1	20	1	
19	64	25	1	10	0	HWP 17
19A	63	25	1	10	1	
20	59	25	1	15	0	
20A	58	25	1	15	1	
21	54	25	1	20	0	
21A	53	25	1	20	1	
25	60	30	0	10	0	
25A	59	30	0	10	1	
26	55	30	0	15	0	
26A	54	30	0	15	1	
27	50	30	0	20	0	
27A	49	30	0	20	1	

8.3.2.1 Densidad

Los resultados muestran una densidad variable entre 0,394 g/ml y 1,118 g/ml. Las muestras de menor densidad se presentan en la Tabla 8.13. En general, no fue factible disminuir la densidad con el CO₂ inyectado debido a un control ineficiente del flujo y la presión del mismo por falta de equipamiento adecuado. De allí que se decide usar un agente químico como agente espumante.

Tabla 8.13. Composición de las muestras de material espumado

TAG	Sin nanoarcilla (g/ml)	Con 1 % nanoarcilla (g/ml)	Tipo PVA
13	0,394	1,100	HWP 20
14	*	1,058	
15	0,495	0,819	
19	0,915	0,916	HWP 17
20	0,483	1,085	
21	0,860	0,800	
25	0,873	0,723	
26	0,681	0,850	
27	0,961	**	

8.3.2.2 Índice de hinchamiento

En la Tabla 8.14 se observa que el mínimo valor alcanzado es 84,1 % para la muestra 25 sin nanoarcilla. Al agregar nanoarcilla este valor se reduce considerablemente aun valor de 24,9 %. Queda en evidencia el efecto de nanoarcilla para este material, ya que en todos los casos medidos, se obtuvo valores en el rango 19,6-24,9%. Adicionalmente se encontró que la muestra N° 12 tiene el menor valor (77,2%) aunque se descartó por no cumplir con otras propiedades deseadas. En síntesis, la disminución de la capacidad de hinchamiento bordea el rango 70-80 % para las muestras analizadas. Sin embargo, estos valores siguen siendo demasiado altos para los fines requeridos y será necesario disminuirlos en ensayos futuros.

Tabla 8.14. Capacidad de hinchamiento de muestras de material espumado

TAG	% de hinchamiento (sin nanoarcilla)	% de hinchamiento (1% nanoarcilla)	Tipo PVA
13	90,8	19,6	HWP 20
14	140,6	**	
15	**	**	
19	111,3	21,4	HWP 17
20	**	19,9	
21	137,9	**	
25	84,1 ^a 70 rpm	24,9	
26	109,6 ^a 70 rpm	24,1	
27	119,4 ^a 100 rpm	N/D	

**La muestra se deshace antes de cumplir el período de análisis. ^a Se considera el valor más bajo, conseguido a bajas revoluciones de giro de tornillo.

8.3.2.3 Índice de absorción de agua

En el ensayo de hinchamiento, análogamente a lo ocurrido con las pruebas de hinchamiento, existen muestras que se desintegran durante el tiempo de seguimiento. Otras muestras presentaron grietas luego de las 2 horas o 24 h de medición. Los resultados mostraron que las muestras espumadas absorbieron el doble de su masa en agua. Las muestras que mostraron mayor absorción de agua luego de 24 horas sumergidas en agua se muestran en la Tabla 8.15:

Tabla 8.15. Capacidad de absorción de agua de muestras de material espumado.

TAG	% de absorción de agua (sin nanoarcilla)	% de absorción de agua (1% nanoarcilla) 2horas/24 horas	Tipo PVA
13	*	*	HWP 20
14	*	*	
15	*	*	

19	*	*	HWP 17
20	*	*	
21	*	99,77/*	
25	141,1	103,01/126,86	
26	145,8	104,92/137,70	
27	149,0	**	

*Las muestras se deshacen antes de ser pesadas. **No se midió.

8.3.3 Lámina plana de 75 mM de ancho por 3 mm de espesor

El tamaño de la lámina obtenida en la etapa anterior fue escalado. Se aumentó el ancho de la lámina desde 35 mm a 75 mm, usando una nueva boquilla plana (capítulo 6.1.3). El espesor promedio se mantiene en 3 mm. La Figura 8.21 muestra el material espumado de 75 mm de ancho. A este material se le realizan los ensayos para determinación de propiedades físico-mecánicas.



Figura 8.21. (A). Vista frontal de la salida del material de la extrusora; (B) Vista de perfil

Se incluyó en esta etapa, el uso de un nuevo tipo de polivinilalcohol, (completamente hidrolizado, en base a la información del capítulo 3.2). Los resultados del material final, obtenido según metodología del capítulo 7.3.2 son mostrados a continuación:



Figura 8.22. Láminas de material espumado con 1% de arcilla respecto a almidón.

Densidad. La densidad del material espumado fue alrededor de 1 g/cm^3 , la cual es superior al del EPS, pero inferior alrededor de 50% a los componentes mayoritarios de la composición, almidón y PLA. No se reportaron diferencias entre la densidad del material espumado aditivado con nisina y sin nisina.

La capacidad de hinchamiento del material espumado en base a almidón fue superior al del EPS, lo que está relacionado con el elevado poder de absorción del material espumado. No se evidenciaron diferencias en cuanto a la capacidad de hinchamiento del material aditivado con nisina y sin nisina.

Actividad antimicrobiana: El agente antimicrobiano, nisina, no influyó en el índice de absorción de agua del material espumado a las 2 horas de exposición. Sin embargo, al aumentar el tiempo exposición en medio acuoso, el material espumado aditivado con nisina presentó menor índice de absorción de agua, lo que puede estar relacionado con la liberación de agente antimicrobiano al medio, favoreciendo así la actividad antimicrobiana del material espumado en base a almidón en contacto con alimentos de alta actividad de agua. La estabilidad dimensional del material espumado en base a almidón no se afectó a pesar absorber casi el 30 % en peso de agua.

El índice de fluidez del material es una medida de la viscosidad del material, y es de gran utilidad en el procesamiento por extrusión de los materiales poliméricos. Los valores de MFI del material espumado en base a almidón aditivado con y sin nisina fueron similares, sugiriendo que el agente antimicrobiano no influyó en el comportamiento reológico del material. No se reporta el MFI del EPS, debido a que su temperatura de fusión es superior a la del material espumado en base a almidón y para fines prácticos no se podrían comparar los valores de MFI.

Las propiedades mecánicas de flexión de material espumado, resistencia a la flexión y el módulo de elasticidad, fueron superiores a las del EPS. La rigidez del material espumado en base a almidón es útil para la fabricación de contenedores o envases de alimentos resistentes a la deformación, permitiendo almacenar mayores contenidos de alimentos o alimentos de peso específico más elevado como las frutas. El agente antimicrobiano, nisina, no afectó los resultados de las propiedades mecánicas de flexión del material espumado en base a almidón.

Morfología. El material espumado presentó una morfología de celda abierta con paredes no definidas, donde las celdas se distribuyeron homogéneamente en la superficie de fractura del material. En las imágenes de microscopía (Figura 8.23) no se encontraron diferencias entre las dos formulaciones de material espumado estudiadas. La morfología de la celda explica por qué la densidad del material espumado en base a almidón es superior al del EPS.

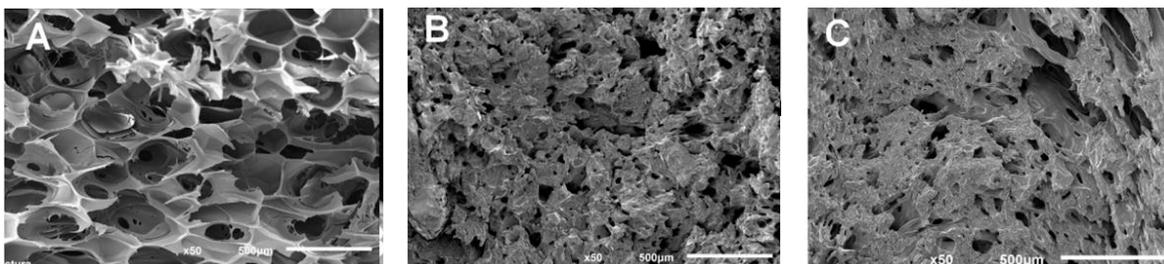


Figura 8.23. (a) EPS; (b) material espumado en base almidón, A1%; y (c) material espumado en base a almidón con 2% de nisina, A1% nisina

La estabilidad térmica del material espumado fue menor a la del EPS. No se evidenció diferencias en cuanto a la estabilidad térmica del material espumado aditivado con y sin nisina, sugiriendo que la nisina no afecta la estabilidad térmica de dicho material.

El material espumado en base a almidón con 2 % de nisina exhibió un halo de inhibición de 1,7 mm frente a las 3 cepas *S. aureus* (Figura 8.24-1, donde (a) representa EPS; (b) a material espumado en base almidón, A1%; y (c) a material espumado en base a almidón con 2% de nisina, A1% nisina), *E. coli* (Figura 8.24-2, donde (a) representa EPS; (b) a material espumado en base almidón, A1%; y (c) a material espumado en base a almidón con 2% de nisina, A1% nisina) y *S. enterica* (Figura 8.24-3, donde (a) representa EPS; (b) a material espumado en base almidón, A1%; y (c) a material espumado en base a almidón con 2% de nisina, A1% nisina). En cambio, el control EPS y el material espumado en base a almidón sin nisina no se observaron los halos de inhibición. La incorporación de la nisina a la formulación del material espumado le confirió a éste propiedades antimicrobianas por contacto, lo cual es una ventaja para el envasado de productos alimenticios, en especial aquellos con alta actividad de agua, ya que la salmuera retenida en la bandeja no alcanza rápidamente la temperatura de almacenamiento, propiciando la proliferación de microorganismos que contaminan el producto envasado. Entonces, la carne en contacto con el material espumado aditivado con nisina poseerá protección antibacteriana, disminuyendo la probabilidad de contaminación al consumidor.

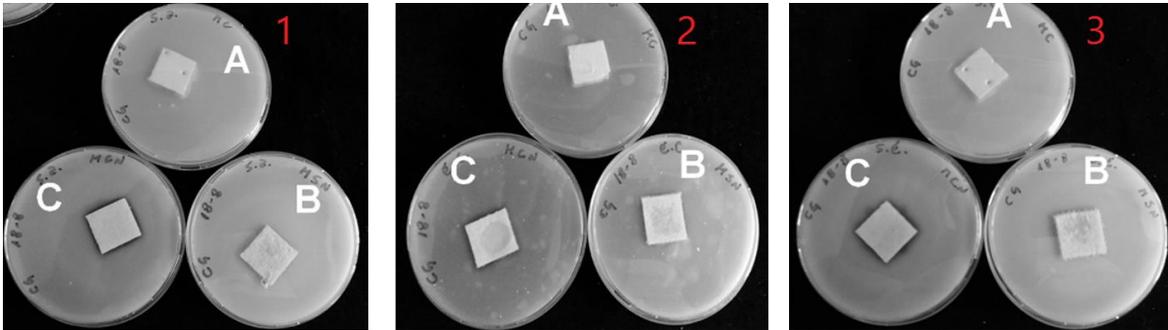


Figura 8.24. Actividad en EPS; (b) material espumado en base almidón, A1%; y (c) material espumado en base a almidón con 2% de nisina, A2% nisina

Estas pruebas permitieron determinar que efectivamente el material obtenido presentó propiedades antimicrobianas, alta capacidad de hinchamiento sin detrimento de perder su estabilidad dimensional, distribución homogénea de poros, estabilidad térmica en el procesamiento por extrusión a temperaturas inferiores a 188°C, y adecuadas propiedades mecánicas de flexión.

Tabla 8.16. Propiedades del material espumado en base a almidón con y sin nisina.

Propiedad	EPS	A1%	A1%+nisina
Densidad (g/cm ³) ^a	0,04	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1
% hinchamiento	0,84 ± 0,06	5,1 ± 0,6	5,3 ± 0,2
% absorción de agua 2 h	-	31 ± 2	31 ± 3
% absorción de agua 24 h	-	37,3 ± 0,1	23 ± 2
MFI	-	40 ± 4	52 ± 6
Resistencia a la flexión al 2% de deformación (MPa)	0,55 ± 0,01	1,22 ± 0,06	1,4 ± 0,4
Módulo de elasticidad (MPa)	0,36 ± 0,04	1,67 ± 0,07	1,84 ± 0,09
T _{-10%} (°C)	> 250	188	188

A1% material espumado en base a almidón

A1% material espumado en base a almidón con 2% de nisina

La variación acumulativa de CO₂ en tiempo se graficó como porcentaje de biodegradación versus tiempo (Figura 8.25). A los 60 días el material espumado en base a almidón, previamente molido, generó el 60% de CO₂ equivalente a su contenido de carbono, indicando su biodegradación en las condiciones de compostabilidad ensayadas.

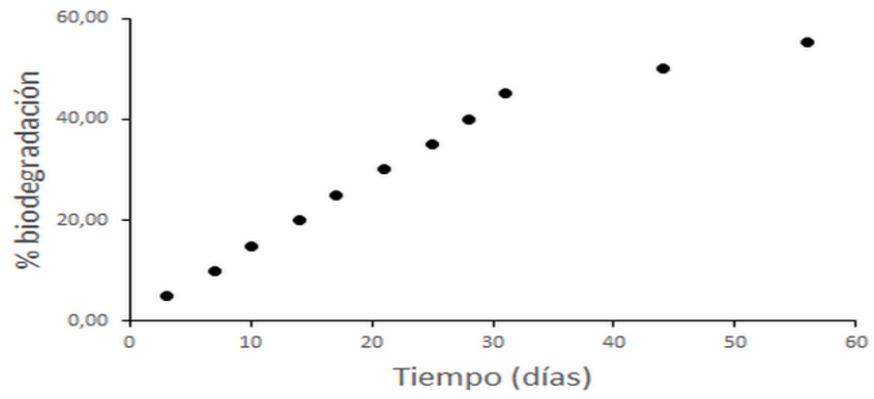


Figura 8.25. Variación acumulativa de CO2 en tiempo para el material con 1% arcilla respecto a almidón – sin nisina

8.3.4 Lámina plana de 21 cm de ancho y 3mm de espesor

En las Figuras 8.26 y 8.27 se muestra la lámina plana que se forma al salir de la boquilla con forma cilíndrica. El calandrado es importante para el aplanado del material y su posterior termoformado.



Figura 8.26. Lámina de ancho superior a 21 cm de ancho por 3 m de espesor.



Figura 8.27. Vista de la salida del material: Cambio de forma cilíndrica a plana.

8.4 Características físico-químicas, microbiológicas y organolépticas de carne de pollo envasada en prototipos de bandejas absorbentes producidas a partir de compositos espumados en base a almidón de papa.

Composición nutricional. La composición nutricional para ambos cortes, trutro y pechuga, se muestran en la Tabla 8.17, el contenido de humedad la carne de pollo para ambos cortes fue de aproximadamente un 73% siendo similares a valores obtenidos en otros estudios (Dinesh et al., 2013; Soglia et al., 2016; Xue-ke Li et al., 2016). El contenido de lípidos y proteínas en carne de pollo se ven condicionados por la genética, sexo, edad de sacrificio y en mayor parte por los ingredientes dietarios (Bogosavljević-Bošković et al., 2010; Souza et al., 2011; Prasanna y Sahitya, 2013). El contenido de proteínas en carne de pechuga un 5,14% mayor que en carne de trutro en este estudio. Mientras que el contenido de lípidos fue mayor en carne de trutro. Siendo los valores del contenido de proteína y de lípidos en ambos cortes pechuga y trutro de pollo similares a los reportados en otras investigaciones (Choe et al., 2010; Dinesh et al., 2013). En general, la carne proveniente del músculo de pechuga y trutro de pollo puede variar en su composición de nutrientes basado en roles funcionales que llevan a cabo dentro del cuerpo y del tipo de fibras musculares presente en cada corte (Xiong and Blanchard, 1994; Tougan et al., 2013).

Tabla 8.17. Composición nutricional de carne de pollo en cortes de pechuga y trutro.

Carne de Pechuga de Pollo				
% Humedad	%Proteína Cruda	%E. Etéreo	%Minerales	Energía Kcal
72,63	23,78	2,96	0,53	118,87
Carne de Trutro de pollo				
% Humedad	%Proteína Cruda	%E. Etéreo	%Minerales	Energía Kcal
73,00	18,64	5,85	0,63	129,14

Todos los valores son promedios de muestras en duplicado.

Oxidación Lipídica.

La oxidación lipídica, es una de las principales causas del deterioro de la calidad de la carne durante el almacenamiento, reduciendo la estabilidad y aceptabilidad de los alimentos, factor decisivo a la hora de determinar el tiempo de conservación de los alimentos (Soyer et al., 2010; Barboza, 2014). El índice de TBA es un indicador de la rancidez de los lípidos en los productos cárnicos y proporciona una información útil sobre la oxidación lipídica (Zanardi, 2002). En este estudio la oxidación medida como índice de TBA (mg MDA/g) en la carne de pollo (pechuga y trutro) en todos los tratamientos fue aumentando mediante pasaban los días de almacenamiento. En la Tabla 8.18 se puede observar que desde el día cuatro de refrigeración hasta finalizar el almacenamiento, los tratamientos A1 y A2 presentaron mayor oxidación lipídica en comparación a las muestras en bandejas de poliestireno (PE) ($P < 0,05$) para ambos cortes pechuga y trutro, en donde los valores de malonaldehído triplica a los valores obtenidos en la bandeja control (PE) en los primeros cuatro días de almacenamiento. Al

finalizar el almacenamiento los contenidos de malonaldehído en bandejas A1 y A2 duplica los valores en bandejas control (PE). El aumento en la oxidación lipídica en carne de pollo envasados en bandejas con arcilla (A1 y A2) se puede atribuir a la presencia de oxígeno durante el almacenamiento, factor endógeno más crítico que influye en el aumento de la oxidación de lipídica (Patsias et al., 2005; Mcmillin et al., 2008). La presencia de oxígeno en las muestras envasadas en bandejas a base de almidón con incorporación de arcillas (A1 y A2) se puede atribuir a un aumento en la permeabilidad de la bandeja a la entrada de gases, debido a la continua exposición de agua proveniente de las muestras de carne de pollo.

Valores similares en el aumento del contenido de mg MDA/kg de carne en los primeros 3 - 4 días de almacenamiento se observan en estudios realizados con carne de ave (Somouris et al., 2007; Muhlisin et al., 2015).

Se puede observar además que al finalizar el almacenamiento (8 días) el corte de trutro de pollo presentó mayor oxidación que la carne obtenidos de pechuga, siendo concordante con otros estudios. Esto se atribuyen a un mayor contenido de lípidos y sustancias pro-oxidativa (hemoglobina, mioglobina, hierro) presentes en los músculos oscuros que caracterizan a la carne de trutro, siendo este tipo de corte más susceptible a la oxidación lipídica (Mcmillin et al., 2008; Eymard et al., 2009; Soyer et al., 2010; Bekhit et al., 2013).

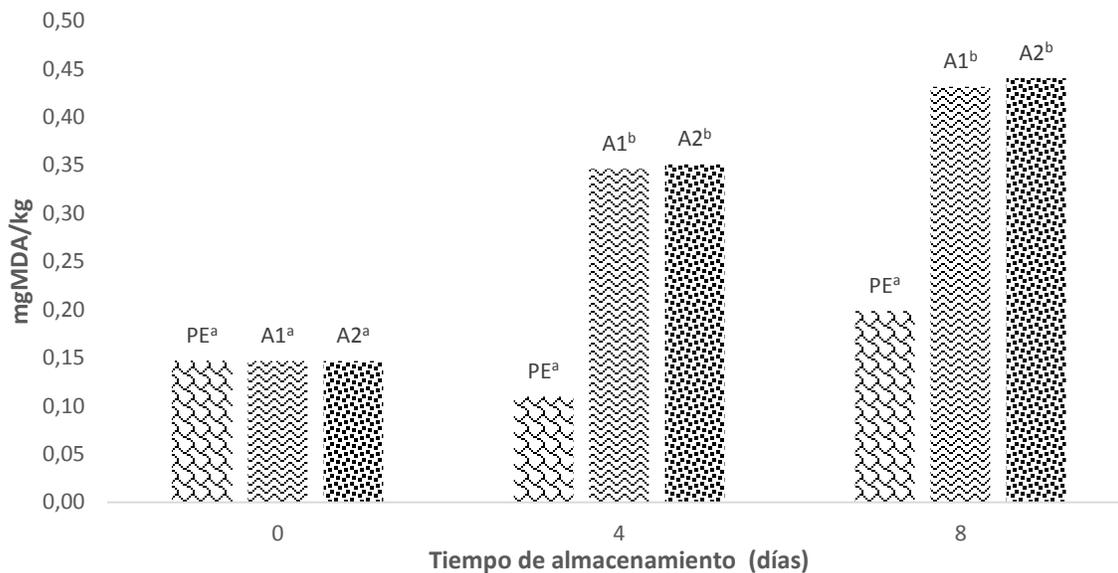
Cabe destacar que los productos que contengan valores de TBA inferiores a 1,00 mg MDA/kg se consideran frescos y aceptables en término de rancidez de lípidos (Ockemar y Li, 1999), por lo tanto la carne de pollo en ambos cortes (pechuga y trutro) en este estudios están dentro de los rangos aceptables.

Tabla 8.18. Índice de TBA (mg MDA/kg) en carne de pollo (pechuga y trutro) envasada en prototipos bandejas de almidón de papas almacenadas durante 8 días a 4°C.

Carne de pechuga de pollo			
Días			
Tratamientos	0	4	8
A1	0,15a	0,35b	0,43b
A2	0,15a	0,35b	0,44b
PE	0,15a	0,11a	0,20a

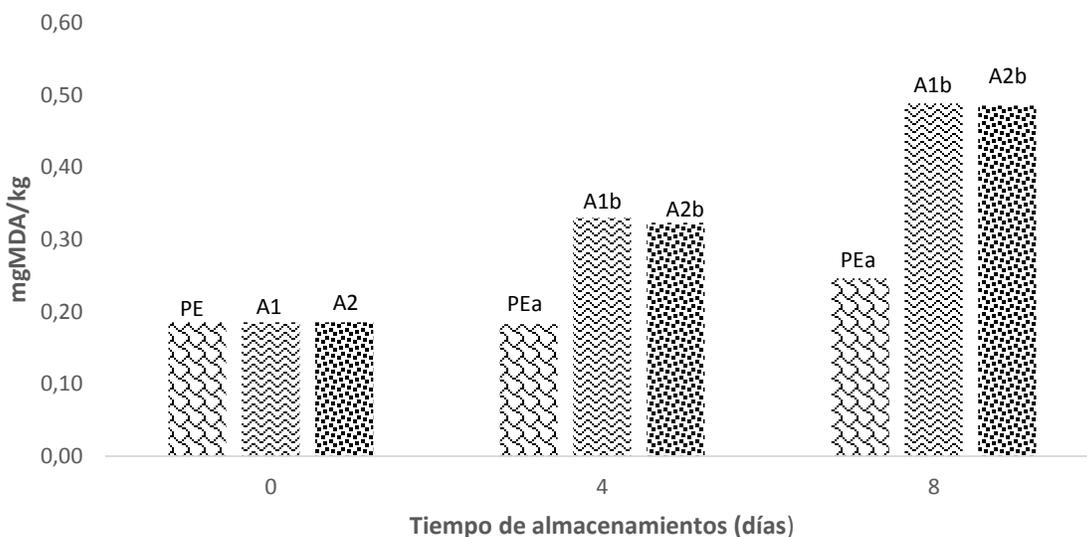
Carne de Trutro de pollo			
Días			
Tratamientos	0	4	8
A1	0,19a	0,33b	0,49b
A2	0,19a	0,32b	0,49b
PE	0,19a	0,18a	0,25a

Tratamientos: PE: bandeja control; A1: bandeja de almidón de papa con 1% de arcilla; A2: bandeja de almidón de papa con 2% arcilla. Todos los valores son promedios de muestras en triplicado. Letras iguales en forma vertical indican que no existen diferencias significativas ($p > 0,05$) según test de Tukey.



Tratamientos: PE: bandeja control; A1: bandeja de almidón de papa con 1% de arcilla; A2: bandeja de almidón de papa con 2% arcilla. Letras iguales indican que no existen diferencias significativas ($p>0,05$) según test de Tukey.

Figura 8.28. Índice de TBA (mg MDA/kg) en carne de pechuga de pollo envasada en prototipos de bandejas de almidón de papa almacenadas durante 8 días a 4°C.



Tratamientos: PE: bandeja control; A1: bandeja de almidón de papa con 1% de arcilla; A2: bandeja de almidón de papa con 2% arcilla. Letras iguales indican que no existen diferencias significativas ($p>0,05$) según test de Tukey.

Figura 8.29. Índice de TBA (mgMDA/kg) en carne de trutro de pollo envasada en prototipos de bandejas de almidón de papa almacenadas durante 8 días a 4°C.

En las Tablas 8.19 y 8.20 se presentan los resultados obtenidos de pH de la carne de pollo durante el almacenamiento en refrigeración. Se observa que, en general, este se mantuvo durante el tiempo de almacenamiento ($P>0,05$). Sin embargo, el pH de la cara superior del trutro del tratamiento A2% presentó una disminución ($P\leq 0,05$). No obstante, la cara superior no estaba en contacto con el material. En general, dentro de los cambios *post mortem* de la carne la disminución del pH suele ocurrir, debido a la transformación de glucógeno en ácido láctico (Wang et al., 2013). Entre tratamientos sólo se observaron diferencias significativas ($P\leq 0,05$) en el pH de la carne en el día 8, en la cara superior del trutro y cara inferior de la pechuga, presentando un pH menor el tratamiento A2%. Estas variaciones de pH podrían influir en la calidad de la carne, ya que el pH afecta la conformación de las proteínas, lo que puede causar cambios en la capacidad de retención de agua. Esto a su vez afecta otras características como: pérdidas por goteo, jugosidad, textura, color (García et al., 2010).

Tabla 8.19. pH de la carne de pollo trutro envasada en diferentes bandejas durante el almacenamiento.

Tratamiento	Día 1	Día 4	Día 8
pH cara superior			
PSE	6,27 aA	6,26 aA	6,24 abA
A1%	6,27 aA	6,34 aA	6,29 bA
A2%	6,27 aB	6,16 aAB	6,09 aA
pH cara inferior			
PSE	6,27 aA	6,20 aA	6,37 aA
A1%	6,27 aA	6,13 aA	6,29 aA
A2%	6,27 aA	6,14 aA	6,27 aA

a,b,...: diferencias significativas ($P\leq 0,05$) entre tratamientos en cada tiempo de almacenamiento y superficie de la carne.

A,B,...: diferencias significativas ($P\leq 0,05$) entre tiempos de almacenamiento en cada tratamiento y superficie de la carne.

Tabla 8.20. pH de la carne de pollo pechuga envasada en diferentes bandejas durante el almacenamiento.

Tratamiento	Día 1	Día 4	Día 8
pH cara superior			
PSE	5,93 aA	6,04 aA	5,99 aA
A1%	5,93 aA	6,01 aA	5,99 aA
A2%	5,93 aA	5,93 aA	5,97 aA
pH cara inferior			
PSE	5,93 aA	6,09 aA	6,11 bA
A1%	5,93 aA	5,96 aA	6,00 abA
A2%	5,93 aA	6,04 aA	5,93 aA

a,b,...: diferencias significativas ($P\leq 0,05$) entre tratamientos en cada tiempo de almacenamiento y superficie de la carne.

A,B,...: diferencias significativas ($P\leq 0,05$) entre tiempos de almacenamiento en cada tratamiento y superficie de la carne.

En la Tabla 8.21 se presentan los resultados de pérdidas por goteo (drip loss) de la carne envasada en los diferentes prototipos de bandejas, donde se observan diferencias con respecto del control de PE. En el día 4 de almacenamiento, las pérdidas por goteo de trutro y pechuga del tratamiento PE alcanzaron valores de 4,52% y 2,65%, respectivamente. Con los prototipos de bandejas en base a almidón (A1% y A2%) se obtuvo pérdidas por goteo de la carne significativamente mayores ($P\leq 0,05$),

alcanzando valores entre 9,05% y 13,68%. En el día 8 de almacenamiento las pérdidas por goteo fueron mayores en todos los tratamientos, alcanzando entre un 6,00% y 7,08% en PE, y significativamente mayores ($P \leq 0,05$) entre 15,98 y 27,19% en los prototipos de bandejas A1% y A2%. Las mayores pérdidas por goteo de la carne envasada en los prototipos de bandejas en base a almidón se pueden deber a la propiedad del almidón de absorber agua (Noranizan et al., 2010), lo cual podría causar la disminución de la humedad del producto y por consiguiente, una menor jugosidad de la carne. Para el envasado de productos cárnicos se requieren materiales que absorban líquido, debido a las pérdidas por goteo que ocurren durante el almacenamiento. Esto se observa en la Tabla 8.22, con las mayores ganancias de peso de los prototipos de bandejas A1% y A2% en carne de trutro ($P \leq 0,05$), con valores entre 14,18 y 16,66%. Sin embargo, en la carne de pechuga no se presentaron diferencias significativas en la ganancia de peso de las bandejas ($P > 0,05$).

Tabla 8.21. Pérdidas por goteo (%) de la carne de pollo envasada en diferentes bandejas durante el almacenamiento

Tratamiento	Día 4	Día 8
Trutro		
PSE	4,52 a	6,00 a
A1%	12,24 b	16,95 ab
A2%	13,68 b	27,19 b
Pechuga		
PSE	2,65 a	7,08 a
A1%	9,05 b	15,98 b
A2%	10,09 b	19,17 b

a,b,...: diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tratamientos en cada tiempo de almacenamiento y corte de carne.

Al relacionar la oxidación lipídica de la carne de pollo y la ganancia de peso de los prototipos de bandejas, se puede apreciar una directa relación, carnes envasadas en estas bandejas A1 y A2, que tuvieron mayor índice TBA, obtuvieron una mayor pérdida de peso por goteo y por ende, mayor ganancia de peso de las bandejas. Los envases a base de almidón presentan característica hidrofílicas dadas por su estructura, en donde el agua puede afectar a estos biopolímeros cambiando su estructura facilitando así la difusión de gases, si bien la presencia de arcillas en la bandeja que le confieren propiedades de resistencia al agua y al paso de gases, estudios señalan que este solo la mejora en un 50% (Park et al, 2003; Siracusa, 2012; Slavutsky y Bertuzzi, 2012).

Tabla 8.22. Ganancia de peso (%) de las bandejas durante el almacenamiento de carne de pollo.

Tratamiento	Día 4	Día 8
Trutro		
PSE	7,37 a	8,60 a
A1%	14,18 b	16,66 b
A2%	14,26 b	14,86 b
Pechuga		
PSE	9,66 a	9,23 a
A1%	15,66 a	16,14 a
A2%	13,39 a	13,92 a

a,b,...: diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tratamientos en cada tiempo de almacenamiento y corte de carne.

En la Tabla 8.23 se muestran los parámetros de color del trutro envasado en 3 prototipos de bandejas en el día 4 de almacenamiento. Se observa que en la cara superior de la carne no se presentaron diferencias significativas ($P > 0,05$) en los parámetros de luminosidad (L^*), intensidad de rojo-verde (a^*), intensidad de amarillo-azul (b^*) y ángulo de tono (h°); al igual que en la cara inferior de la carne, que además, no presentó diferencias significativas ($P > 0,05$) en el colorido o croma (C^*). La cara superior de la carne envasada en bandejas PE tuvo un croma menor ($P \leq 0,05$), es decir, un color más pálido, seguido de la carne envasada en bandejas A1%, y finalmente la carne envasada en bandejas A2%. Se presentaron diferencias significativas ($P \leq 0,05$) en las diferencias de color (ΔE), calculadas con respecto a los parámetros de color del trutro en el día 1. Menor ΔE se obtuvo en el trutro envasado en PSE y mayores ΔE en la carne envasada en los prototipos de bandejas en base a almidón. Cabe señalar que magnitudes de ΔE superior a 5 o 6, son perceptibles por el ojo humano, y magnitudes entre 3 y 4 sólo son percibidas por personas entrenadas (LaCie, 2006). Por lo tanto, se podría percibir a simple vista las diferencias de color con respecto a la carne inicial en el trutro envasado en bandejas A2% y en la cara inferior de trutro envasado en bandejas A1%.

Tabla 8.23. Parámetros de color de la carne de pollo trutro envasada en diferentes bandejas en el día 4 de almacenamiento.

Tratamiento	L^*	a^*	b^*	C^*	h°	ΔE
Cara superior						
PSE	60,91 a	4,39 a	7,32 a	8,54 a	30,96 a	1,67 a
A1%	58,08 a	5,69 a	9,10 a	10,73 b	32,00 a	3,08 b
A2%	54,52 a	6,80 a	10,81 a	12,77 c	32,18 a	6,99 c
Cara inferior						
PSE	56,37 a	5,73 a	12,39 a	10,60 a	24,81 a	3,64 a
A1%	49,81 a	8,50 a	13,79 a	12,31 a	31,65 a	10,47 b
A2%	52,16 a	7,98 a	12,37 a	11,50 a	32,80 a	8,09 c

a,b,...: diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tratamientos en cada superficie de la carne.

Los parámetros de color de la pechuga envasada en diferentes bandejas en el día 4 de almacenamiento se presentan en la Tabla 8.24. Al igual que en el trutro tampoco se presentaron diferencias significativas ($P > 0,05$) en los parámetros de luminosidad (L^*), intensidad de rojo-verde (a^*), intensidad de amarillo-azul (b^*) y ángulo de tono (h°). La pechuga en bandejas PSE, tanto la cara superior como la inferior, presentaron un croma menor ($P \leq 0,05$) que la carne envasada en los prototipos de bandejas en base a almidón. Se presentó una menor diferencia de color (ΔE) en la cara superior de la carne envasada en bandejas PSE ($P \leq 0,05$), magnitud que no sería fácilmente percibida.

Tabla 8.24. Parámetros de color de la carne de pollo pechuga envasada en diferentes bandejas en el día 4 de almacenamiento.

Tratamiento	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE
Cara superior						
PSE	59,50 a	3,27 a	11,06 a	8,84 a	16,47 a	4,85 a
A1%	58,12 a	3,11 a	12,51 a	9,63 b	13,95 a	6,35 b
A2%	58,94 a	3,28 a	13,48 a	10,39 b	13,67 a	5,86 b
Cara inferior						
PSE	55,64 a	2,98 a	13,14 a	9,81 a	12,79 a	6,09 a
A1%	53,20 a	4,70 a	14,42 a	10,85 b	18,04 a	6,93 a
A2%	54,11 a	4,30 a	15,24 a	11,27 b	15,76 a	7,74 a

a,b,...: diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tratamientos en cada superficie de la carne.

En el día 8 de almacenamiento (Tabla 8.25), el trutro presentó diferencias significativas ($P \leq 0,05$) solamente en la luminosidad (L*), siendo mayor en la carne envasada en PSE; y en las diferencias de color (ΔE), siendo menor en el tratamiento PSE. Las diferencias de color de la carne del tratamiento PSE y A1% (cara superior) con respecto a la carne del día 1, no serían percibidas fácilmente, sin embargo, las diferencias de color en los tratamientos A1% y A2% (cara inferior) podrían ser percibidas por el consumidor.

Tabla 8.25. Parámetros de color de la carne de pollo trutro envasada en diferentes bandejas en el día 8 de almacenamiento.

Tratamiento	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE
Cara superior						
PSE	59,61 a	4,74 a	10,21 a	11,26 a	24,93 a	1,82 a
A1%	56,66 a	5,09 a	9,21 a	10,52 a	28,96 a	4,14 b
A2%	55,55 a	5,21 a	9,65 a	10,96 a	28,35 a	5,27 c
Cara inferior						
PSE	58,12 b	6,83 a	14,33 a	12,35 a	25,49 a	2,33 a
A1%	48,50 a	8,88 a	12,44 a	11,78 a	35,53 a	11,84 b
A2%	49,05 a	8,65 a	13,69 a	12,02 a	32,27 a	11,23 b

a,b,...: diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tratamientos en cada superficie de la carne.

En la Tabla 8.26 se presentan los parámetros de color de la pechuga envasada en diferentes bandejas en el día 8 de almacenamiento. Se observa que no se presentaron diferencias significativas ($P \leq 0,05$) en los parámetros de color de la carne entre tratamientos, tanto en la cara superior como en la cara inferior. Por lo tanto, en este corte no existen cambios en el color de la carne atribuidos al material de envasado, pero sí las diferencias de color con respecto a la carne del día 1 pueden ser percibidas por el ser humano.

Tabla 8.26. Parámetros de color de la carne de pollo pechuga envasada en diferentes bandejas en el día 8 de almacenamiento.

Tratamiento	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE
Cara superior						
PSE	58,09 a	4,23 a	13,92 a	10,86 a	16,90 a	6,93 a
A1%	57,06 a	3,82 a	13,60 a	10,46 a	15,67 a	7,71 a
A2%	56,53 a	3,17 a	12,95 a	9,85 a	13,76 a	7,99 a
Cara inferior						
PSE	55,50 a	3,82 a	13,94 a	10,54 a	15,33 a	6,81 a
A1%	52,15 a	5,10 a	14,71 a	11,08 a	19,13 a	7,34 a
A2%	51,93 a	4,89 a	13,80 a	10,48 a	19,51 a	6,45 a

a,b,...: diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tratamientos en cada superficie de la carne.

Análisis microbiológico

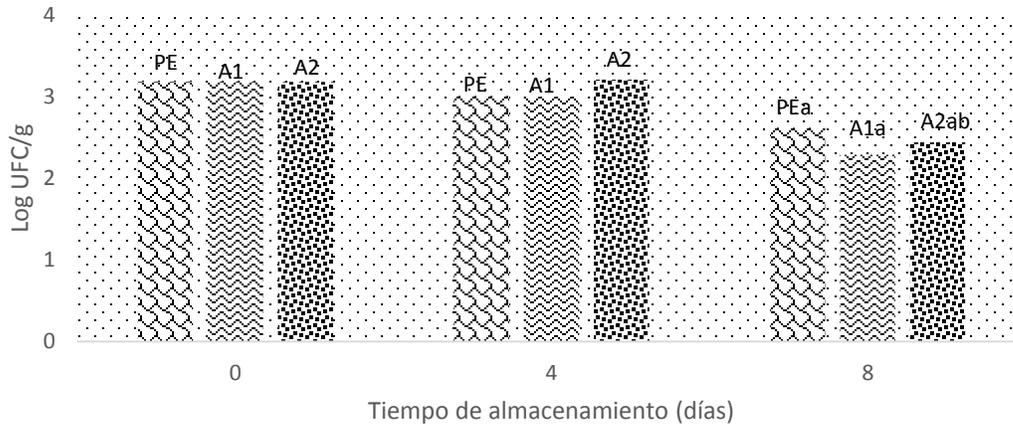
Salmonella. Las pruebas realizadas a las muestras de carne de pollo, arrojaron ausencia de *Salmonella* sp., para ambos cortes (pechuga y trutro) en los distintos tiempos de almacenamiento, cumpliendo con lo exigido por las leyes chilenas, estipulado en el Reglamento Sanitario de los Alimentos (RSA) (2010, art. 172).

Recuento *Escherichia coli*. El recuento de *E.coli* para ambos cortes se mantuvo constante durante los primeros cuatro días de almacenamiento tal como se aprecia en la Tabla 8.27. Al finalizar el tiempo de almacenamiento (8 días) se produjo una diferencia significativa entre los tratamientos para ambos cortes. Para el corte de pechuga de pollo envasado el tratamiento A1 fue quien registró un menor recuento ($P < 0,05$) respecto a la carne de pollo envasada en bandejas de poliestireno (PE), siendo este último quien registró un mayor recuento al compararla con los demás tratamientos. Sin embargo, las muestras envasadas en A2 no presentaron diferencias significativas con respecto A1 y PE. En cuanto al corte de trutro, el tratamiento A2 presentó un mayor recuento de *E. coli* ($P < 0,05$) con respecto a las bandejas control (PE) y A1. Al comparar ambos tratamientos A1 y A2, es el prototipo de bandeja A1 quien presentó un menor desarrollo de *E. coli*. No obstante, al finalizar el tiempo de almacenamiento se registró una disminución de *E. coli* para ambos cortes (pechuga y trutro).

Tabla 8.27. Recuento *E. coli* (Log UFC/g) en carne de pollo (pechuga y trutro) envasada en bandejas compostables de almidón de papa.

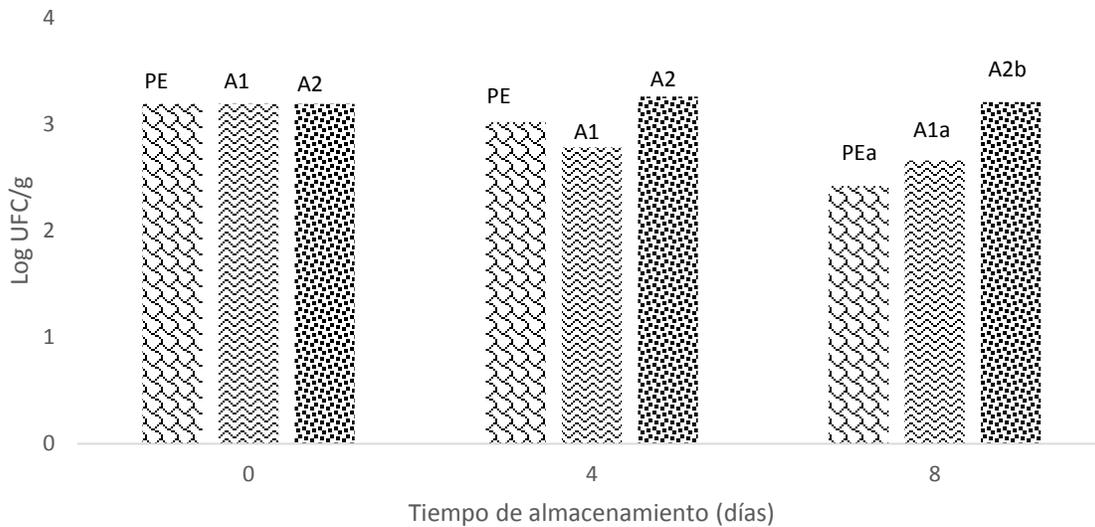
Tratamiento	Pechuga			Tratamiento	Trutro		
	0	4	8		0	4	8
PE	3,18a	3,01a	2,62b	PE	3,19a	3,02a	2,42a
A1	3,18a	3,00a	2,29a	A1	3,19a	2,78a	2,66a
A2	3,18a	3,21a	2,44ab	A2	3,19a	3,26a	3,21b

Tratamientos: PE: bandeja control; A1: bandeja de almidón de papa con 1% de arcilla; A2: bandeja de almidón de papa con 2% de arcilla. Todos los valores son promedios de muestras en triplicado. Letras iguales en forma vertical indican que no existen diferencias significativas ($p>0,05$) según test de Tukey.



Tratamientos: PE: bandeja control; A1: bandeja de almidón de papa con 1% de arcilla; A2: bandeja de almidón de papa con 2% de arcilla. Todos los valores son promedios de muestras en triplicado. a, b Letras iguales indican que no existen diferencias significativas ($p>0,05$) según test de Tukey

Figura 8.30. Recuento E. coli (Log UFC/g) durante el almacenamiento de pechuga de pollo envasada en bandejas compostables de almidón de papa.

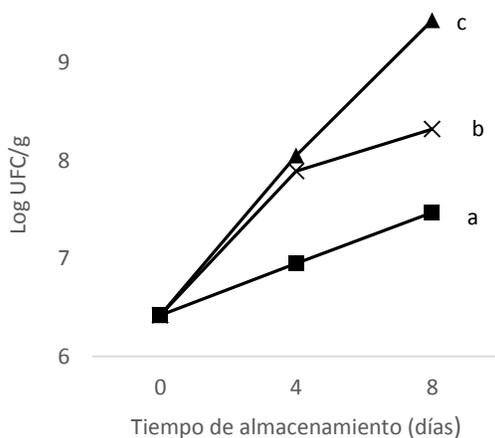


Tratamientos: PE: bandeja control; A1: bandeja de almidón de papa con 1% de arcilla; A2: bandeja de almidón de papa con 2% de arcilla. Todos los valores son promedios de muestras en triplicado. a,b Letras iguales indican que no existen diferencias significativas ($p>0,05$) según test de Tukey

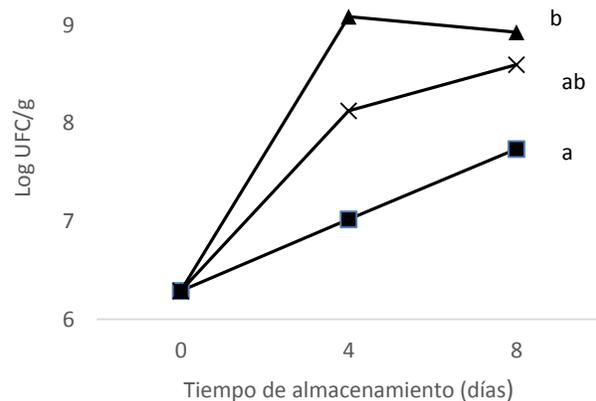
Figura 8.31. Recuento E. coli (Log UFC/g) durante el almacenamiento de trutro de pollo envasado en bandejas compostables de almidón de papa.

Recuento de Aerobios Mesófilos (RAM). En la Figura 8.32 se observa que el recuento total de microorganismos aerobios mesófilos va aumentando en forma exponencial durante la refrigeración hasta el día 8, en todos los tratamientos para ambos cortes. Los tratamientos A1 y A2 presentaron un mayor crecimiento de aerobios mesófilos comparado con la bandeja control (PE), siendo el prototipo de bandeja A2 quien presentó un mayor desarrollo de aerobios mesófilos entre los tratamientos con un RAM entre 9,43 y 8,93 Log UFC/g para pechuga y trutro, respectivamente. El Reglamento Sanitario de los Alimentos (RSA) (2010, art. 172) exige un RAM máximo de 107 UFC/g (7 log UFC/g) dentro del límite exigido en carne cruda. Por lo tanto, la carne de pollo (pechuga y trutro) de este estudio está fuera de los rangos permitidos, luego de 8 días de almacenamiento. Cabe destacar que la carne analizada para ambos cortes presentaron rangos de RAM “Medianamente Aceptable” (6-7 log₁₀ UFC/g) desde el día 0 (MINSAL 2010). El elevado desarrollo de la flora bacteriana total se puede atribuir a los procesos de manipulación a las que fueron sometidas las muestras para poder envasar la carne de pollo en cada tratamiento. Ya que al trozar la carne se amplía la superficie de contaminación, lo que explicaría en parte el aumento de la flora bacteriana.

RAM: carne pechuga de pollo



RAM: Carne trutro de pollo



Tratamientos: ■ (PE): bandeja control; × (A1): bandeja de almidón de papa con 1% de arcilla; ▲ (A2): bandeja de almidón de papa con 2% arcilla. a, b, c Letras iguales indican que no existen diferencias significativas ($p > 0,05$) según test de Tukey

Figura 8.32. Recuento Total de Microorganismos Aerobios Mesófilos (Log UFC/g) de carne de pollo (pechuga y trutro) envasada en bandejas compostables de almidón de papa durante el almacenamiento.

Los resultados obtenidos en el análisis sensorial de la carne de pechuga de pollo envasada en diferentes bandejas se presentan en la Tabla 8.28. Se presentaron diferencias ($P \leq 0,05$) en el color observado de la carne envasada en bandejas PE, siendo caracterizada con un color claro, y la carne envasada en los prototipos de bandejas en base a almidón, fueron calificadas con un color intermedio, lo cual también se vio reflejado en el análisis instrumental de color en el día 4 con un colorido o croma (C^*) mayor en estos tratamientos. En cuanto a la intensidad de aroma y la aceptación de la carne, no se observaron diferencias significativas ($P > 0,05$) entre tratamientos,

presentándose una intensidad de aroma de baja a moderada, y una aceptación general intermedia (me es indiferente) en todos los tratamientos.

Tabla 8.28. Análisis sensorial de la carne de pollo pechuga envasada en diferentes bandejas en el día 7 de almacenamiento.

Tratamiento	Color	Intensidad aroma	Aceptación general
PSE	4,0 b	4,0 a	3,0 a
A1%	3,0 a	3,0 a	3,0 a
A2%	3,0 a	3,0 a	3,0 a

a,b,...: diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tratamientos.

CONCLUSIÓN

Las características de la carne de pollo envasada en prototipos de bandejas en base a almidón presentan variaciones con respecto a la carne envasada en bandejas tradicionales de PE durante el almacenamiento en refrigeración. Estos cambios corresponden a: mayores pérdidas por goteo de la carne, menor luminosidad, mayor croma y mayores diferencias de color con respecto a la carne inicial. Además, mayor índice de oxidación lipídica pero menor recuento de E. coli en el almacenamiento al día 8. Mayores cambios se presentan en el prototipo de bandeja con 2% de arcilla, con un RAM mayor, una disminución de pH de la carne y un croma mayor que el prototipo de bandeja con 1% de arcilla. Ambos prototipos de bandejas presentan una alta absorción de agua durante el almacenamiento de la carne. La carne de pollo envasada en prototipos de bandejas en base a almidón es igualmente aceptada que la envasada en bandejas PE.

8.5 Características físicas de carne de pollo envasada en un prototipo de bandeja absorbente producida a partir de compositos espumados en base a almidón de papa con incorporación de nisina.

La carne de pechuga de pollo, no manifestó presencia de Salmonella al comienzo ni durante el estudio, por lo cual es apta para el consumo humano según las leyes nacionales.

Dentro de los parámetros físicos, el pH de la carne se mantuvo durante el tiempo de almacenamiento ($P > 0,05$) (Tabla 8.29). Sin embargo, en el día 4 el pH de la cara inferior de la pechuga del tratamiento A1%+nisina fue menor ($P \leq 0,05$) que al inicio del ensayo, manteniéndose estable al día 8. La formación de ácido láctico *post mortem* provoca una disminución del pH de la carne (Wang et al., 2013), lo cual no se evidenció en los otros casos. No se observaron diferencias significativas ($P > 0,05$) entre tratamientos en el pH de la carne, por lo que se puede decir que el pH no varía al utilizar estas bandejas de almidón.

Tabla 8.29. pH de la carne de pollo pechuga envasada en diferentes bandejas durante el almacenamiento.

Tratamiento	Día 1	Día 4	Día 8
pH cara superior			
PSE	6,20 aA	6,08 aA	6,04 aA
A1%+nisina	6,20 aA	6,19 aA	6,05 aA
pH cara inferior			
PSE	6,33 aA	6,10 aA	6,00 aA
A1%+nisina	6,33 aA	5,97 aB	5,88 aB

a,b,...: diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tratamientos en cada tiempo de almacenamiento y superficie de la carne.
A,B,...: diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tiempos de almacenamiento en cada tratamiento y superficie de la carne.

Con respecto a las pérdidas por goteo de la carne (Tabla 8.30), se presentaron diferencias significativas entre los tratamientos ($P \leq 0,05$). La carne envasada en bandejas PSE perdió menos agua, 4,44% al día 4, y 6,51% al día 8. Las pérdidas por goteo de la carne envasada en el prototipo de bandeja A1%+nisina perdió un porcentaje mayor de agua, 13,04% al día 4 y 18,71% al día 8. Esto corresponde a una desventaja de este material, si bien el prototipo de bandeja en base a almidón absorbe agua, causa una mayor pérdida de agua del producto, lo cual podría afectar su calidad. En cuanto a la ganancia de peso de las bandejas no se presentaron diferencias significativas entre tratamientos ($P > 0,05$), aumentando el peso las bandejas entre 7,92% y 14,39%.

Tabla 8.30. Pérdidas por goteo de la carne de pollo pechuga y ganancia de peso de las bandejas durante el almacenamiento.

Tratamiento	Pérdidas por goteo de la carne (%)	Ganancia de peso de la bandeja (%)
Día 4		
PE	4,44 a	9,33 a
A1%+nisina	13,04 b	10,91 a
Día 8		
PE	6,51 a	7,92 a
A1%+nisina	18,71 b	14,39 a

a,b,...: diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tratamientos en cada tiempo de almacenamiento.

En la Tabla 8.31 se presentan los parámetros de color de la pechuga envasada en diferentes bandejas en el día 4 de almacenamiento. Se observa que no se presentaron diferencias significativas ($P > 0,05$) en los parámetros de color medidos en la cara superior de la carne. Sin embargo, en la cara inferior de la carne, la luminosidad (L^*) y el ángulo de tono (h) fueron mayores ($P \leq 0,05$) en la carne envasada en bandejas PE. Un ángulo de tono mayor acercándose a 90° indica un tono más cercano al naranja (Konica Minolta, 2003). Además, en la cara inferior de la carne envasada en bandejas PE se presentó una menor diferencia de color (ΔE) ($P \leq 0,05$) con respecto al color de la carne en el día 1. Sin embargo, no se presentaron diferencias significativas ($P > 0,05$) en este parámetro en la pechuga envasada en bandejas A1% sin la adición de nisina en la cara inferior, pero sí en la cara superior de la carne. Las diferencias de color encontradas en el tratamiento A1%+nisina son perceptibles por el ser humano (LaCie, 2006).

Tabla 8.31. Parámetros de color de la carne de pollo pechuga envasada en diferentes bandejas en el día 4 de almacenamiento.

Tratamiento	L^*	a^*	b^*	C^*	h	ΔE
Cara superior						
PSE	57,42 a	4,79 a	14,62 a	15,39 a	72,13 a	3,49 a
A1%+nisina	56,70 a	4,63 a	15,56 a	16,25 a	73,93 a	4,88 a
Cara inferior						
PSE	57,22 b	3,46 a	16,17 a	16,54 a	78,00 b	4,97 a
A1%+nisina	52,73 a	5,80 a	17,04 a	18,02 a	71,59 a	9,10 b

a,b,...: diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tratamientos en cada superficie de la carne.

La carne de pollo no se vio afectada en el índice de oxidación lipídica por el material usado en su almacenamiento ($P > 0,05$). Sin embargo, el tratamiento A1 + nisina tuvo un comportamiento mejor que el PE, presentando un valor similar al encontrado en la carne fresca. Los valores presentados en el tratamiento control mostraron un crecimiento exponencial durante el almacenamiento. No obstante, el índice de oxidación lipídica obtenida tanto en fresco como durante el almacenamiento, está dentro del rango considerado parámetro para carne fresca.

Tabla 8.32. Oxidación de lípidos de carne de pechuga de pollo envasada en bandejas de PE y de almidón de papa al 4 y 8vo día de almacenamiento.

Tratamiento	Oxidación de lípidos mg MDA/kg de carne de pechuga de pollo
	Día 0
	0,221 ± 0,048
	Día 4
PE	0,411 ± 0,170 a
A1%+nisina	0,298 ± 0,085 a
	Día 8
PE	0,837 ± 0,303 a
A1%+nisina	0,530 ± 0,215 a

a,b,...: diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tratamientos en cada superficie de la carne.

El recuento de aerobios mesófilos presentó diferencias entre los tratamientos, siendo mayor el RAM del tratamiento control ($P < 0,05$). La nisina, que fue incorporada en el prototipo de bandeja A1%, es un agente antimicrobiano que inhibe el crecimiento de bacterias Gram positivas (Zhou et al., 2014), tal como se evidencia en la disminución de microorganismos del tratamiento A1 + nisina.

Tabla 8.33. Recuento de aerobios mesófilos RAM de carne de pechuga de pollo envasada en bandejas de PE y almidón de papa al 4 y 8vo día de almacenamiento.

Tratamiento	RAM UFC/g de carne de pechuga de pollo
	Día 0
	<10
	Día 4
PE	2,9 x 10 ² b
A1%+nisina	7,9 x 10 ¹ a
	Día 8
PE	4,5 x 10 ² b
A1%+nisina	6,1 x 10 ¹ a

a,b,...: diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tratamientos en cada superficie de la carne.

CONCLUSIÓN

Las características de la carne de pollo envasada en prototipo de bandejas en base a almidón con incorporación de nisina presentan variaciones con respecto a la carne envasada en bandejas tradicionales de PSE durante el almacenamiento en refrigeración. Estos cambios corresponden a: mayores pérdidas por goteo de la carne, menor luminosidad, menor ángulo de tono y mayores diferencias de color con respecto a la carne inicial. El pH de la carne no varía al utilizar estos prototipos de bandejas en base a almidón con nisina. Estas bandejas presentan una alta absorción de agua durante el almacenamiento de la carne. Sin embargo, el RAM fue favorable a la bandeja de almidón +nisina, pero el índice de oxidación de lípidos no se vio afectado por el tratamiento.

El almacenamiento de carne de pollo en bandejas de A1 + nisina, no presenta inconvenientes desde el punto de vista del consumidor.

8.6 Proceso de termoformado: Prototipo de bandeja

El prototipo de bandeja fue logrado con una capa de material espumado en base almidón de 3 mm de espesor en promedio, y una lámina de PLA de 400 micrómetros en la base. Esta lámina de PLA le otorga al material una barrera a la difusión de gases, mayor resistencia a la humedad, y resistencia mecánica a la deformación. Un prototipo se muestra en la Figura 8.33.



Figura 8.33. Prototipo de bandeja de material espumado biodegradable en base a almidón.

8.7 Patente de Invención

La solicitud de patente N° 2016-02174, cuyo título es **“Un material espumado en base a almidón para el envasado de productos con alta actividad de agua”** , se adjunta en el Anexo.

8.8 Factibilidad técnico económica de la producción de bandejas absorbentes a partir de almidón y rellenos inorgánicos.

Se resume a continuación, las conclusiones destacadas del documento “Propuesta de un modelo de negocio de la producción de bandeja biodegradable para el envasado de carne avícola”. Para más detalles, favor dirigirse a Tesis Anexa del mismo nombre, del Sr. Néstor Rodríguez.

Se logró el objetivo de proponer un modelo de negocio para la producción de bandejas absorbentes biodegradables, basado en los aspectos de mercado, técnico, organizacional y económico. La mayor relevancia de este proyecto es su base de innovación que es útil tanto para inversionistas nuevos en la industria del empaque, como para una empresa ya establecida en el rubro, ambas situaciones con la evaluación económica respectiva.

La empresa en cuestión posee mercado, ya que no existe un producto con características biodegradables para el envasado de carne avícola en Chile, además es importante considerar la bandeja biodegradable como sustituto de las bandejas de poliestireno expandido y el potencial mercado existente en el envasado de otros tipos de carne, como vacuno y cerdo.

Del estudio técnico se puede concluir que es de vital importancia el proceso simulado por CIPA y los equipos utilizados para la fabricación de la bandeja, ya que constituye la mayor inversión inicial, y es por esto que está siendo modificado por lo ingenieros de CIPA, con el fin de que la producción sea más económica.

Al llevar a cabo el marketing mix, se determina que el precio de venta del producto es mayor al precio de los productos fabricados de poliestireno expandido, lo que genera una desventaja al momento de comercializar el producto.

El estudio económico determina que la creación de esta planta es económicamente rentable con un VAN: 751.153 y TIR: 19%), considerando que se logren los objetivos de ventas proyectados en el escenario principal. Para este escenario la opción de financiamiento con 50% de endeudamiento (VAN: 688.584 TIR: 22%) no ofrece un cambio mayor en la rentabilidad del proyecto, ya que el VAN diferencial es de US \$62.596 y se produce un aumento de la TIR en 3 puntos porcentuales.

La propuesta de escenarios alternativos, ayuda a entender el comportamiento económico del modelo de negocio descrito bajo distintas condiciones de implementación. El segundo escenario, (VAN: 1.772.090 TIR: 36%), posee una mayor rentabilidad debido principalmente a la menor inversión en infraestructura.

Se recomienda realizar la inversión en la planta productora de bandejas absorbentes ya sea como inversionista o como empresa establecida, pues ambos escenarios son rentables.

Desde el punto de vista técnico se recomienda mantener un contrato de abastecimiento tanto con las empresas de transporte como con las empresas proveedoras de la materia prima para la producción, para lograr un precio de preferencia y asegurar el abastecimiento de materia prima.

Además se aconseja investigar sobre la utilización del material espumado en otros mercados relacionados con el empaque de alimentos además del mercado avícola, con el fin de generar mayores ingresos para la empresa.

9 CONCLUSIONES

Caracterización de la materia prima y compositos a escala de laboratorio.

Se realizó en el presente proyecto una caracterización del almidón de papa, que fue usada como materia prima. Un aspecto importante a considerar en el procesamiento posterior es la determinación del porcentaje de humedad.

Se realizó modificación química del almidón (reacciones de acetilación o esterificación) en medio seco o húmedo con diferentes fuentes de calor. Se concluyó que el uso de anhídrido maleico es de mayor rendimiento, por lo que se usa en el posterior proceso de espumado, como agente compatibilizante entre el almidón y el polivinilalcohol (PVA). A su vez el proceso escogido a escala de laboratorio fue un medio húmedo, con adición de calor mediante placa calefactora, seguido de un proceso de liofilización.

En este período se han considerado pruebas con polvo de lija para sustituir un porcentaje de la carga de almidón, aprovechando la baja densidad y la abundancia de productos forestales en el país. El material en base a polvo de lija es liviano, lo cual lo hace deseable, sin embargo posee poca resistencia a la humedad. Para mejorar el material, se sugiere reemplazar el polvo de lija por microcelulosa, que le otorga mejores propiedades mecánicas. Una desventaja de usar microfibrillas de celulosa es la falta de empresas que la produzcan en el país, por lo que el precio es demasiado alto en la actualidad.

Proceso de extrusión y material espumado a escala piloto

Se utilizó extrusora Labtech-LTE26 de doble tornillo (26 mm) co-rotatorios. Se utilizó configuración de tornillos con tres zonas de transporte y 2 zonas de mezcla intercalados, para favorecer la generación de enlaces químicos.

Se obtuvo un material espumado en forma de láminas mediante extrusión en dos etapas, de alta resistencia a la humedad, semirígido y de un color

Se escogió polivinilalcohol (PVA) completamente hidrolizado para dar al material espumado mayor resistencia a la humedad. Respecto al uso de nanoarcilla se utilizó relación de 1 y 2% respecto a la masa de almidón sin observarse diferencias significativas en cuanto a las propiedades físico-mecánicas.

Se utilizó azodicarbonamida-AZD (agente químico) como agente espumante para garantizar mayor homogeneidad del material. El agente físico utilizado (CO₂, gas) no tuvo éxito debido a falta de equipamiento para el control de flujo y presión del gas, con lo cual el material obtenido no fue homogéneo. Considerar que para trabajos futuros, se prefiere utilizar gases, por su bajo costo en relación a agentes químicos, y mejores resultados en la densidad del material.

Se utilizó nisina en el prototipo final como agente antibacteriano. El material espumado fue evaluado en contacto con la carne, y no se presentaron diferencias significativas de crecimiento bacteriano o calidad de la carne respecto a una bandeja tradicional de poliestireno expandido.

Se obtuvo una bandeja del material espumado mediante proceso de termoformado, demostrando que el material es maleable y puede ser producido en un proceso continuo similar al proceso de poliestireno.

El seguimiento de la generación de CO₂ del material espumado en condiciones de compostaje revela que en un tiempo aproximado de 60 días, cerca de 57% del material es degradado.

Proyección del mercado (bandejas de material espumado)

Al llevar a cabo el marketing mix, se determina que el precio de venta del producto es mayor al precio de los productos fabricados de poliestireno expandido, lo que genera una desventaja al momento de comercializar el producto. Esto ocurre frecuentemente con productos de esta naturaleza, sin embargo las empresas del rubro de empaques y de alimentos del país se muestran dispuestas a cubrir parte de los costos, considerando las ventajas de los materiales biodegradables.

El estudio económico determina que la creación de una planta de material espumado en base a almidón es económicamente rentable con un VAN: 751.153 y TIR: 19%, considerando que se logren los objetivos de ventas proyectados en el escenario principal. Para este escenario la opción de financiamiento con 50% de endeudamiento (VAN: 688.584 TIR: 22%) no ofrece un cambio mayor en la rentabilidad del proyecto, ya que el VAN diferencial es de US \$62.596 y se produce un aumento de la TIR en 3 puntos porcentuales.

10 BIBLIOGRAFÍA

10.1 Publicaciones

Aburto, J. H.-B. (2000). *Free-solvent synthesis and properties of higher fatty esters of starch-Part II. Starch/Starke*, 51, 302-307.

Adeopato, M., Altenhofen, M., Oliveira, L., & Masumi, M. (2011). *Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. European Polymer Journal*, 47, 254-263.

Akabar, A., A. Kumar.2014. *Zinc oxide nanoparticles loaded active packaging, a challenge study against Salmonella typhimurium and Staphylococcus aureus in ready-to-eat poultry meat. Food Control* 38: 88-95.

Alavi, S. H., Rizvi, S. S. H., & Harriott, P. (2003). *Process dynamics of starch-based microcellular foams produced by supercritical fluid extrusion. I: model development. Food Research International*, 36(4), 309-319.

Al-Nehlawi, A., J. Saldo, L. Vega, S. Guri. 2013. *Effect of high carbon dioxide atmosphere packaging and soluble gas stabilization pre-treatment on the shelf-life and quality of chicken drumsticks. Meat Science* 94: 1–8.

AOAC International (USA). 1997. *Official methods of analysis of AOAC International. Volume II. (16th. ed.)*. AOAC International. Gaithersburg, USA

Asobiocom. (2013). *Asociación española de plásticos biodegradables compostables. Acceso em 4 de Marzo de 2014, disponível em <http://www.asobiocom.es/index.php/normativa-asobiocom/normas>*

Ayoub, A., & Rizvi, S. S. (2008). *Properties of supercritical fluid extrusion-based crosslinked starch extrudates. Journal of applied polymer science*, 107(6), 3663-3671.

Ayoub, A., & Rizvi, S. S. (2011). *Reactive supercritical fluid extrusion for development of moisture resistant starch-based foams. Journal of applied polymer science*, 120(4), 2242-2250.

Badui, S. 2006. *Lípidos*. pp: 245-296. En: S. Badui (Ed.). *Química de los alimentos*. (4ª ed.). Person Educación. México.

Balamatsia, C., E. Paleologos, M. Kontominas, Savvaidis. 2006. *Correlation between microbial flora, sensory changes and biogenic amines formation in fresh chicken meat stored aerobically or under modified atmosphere packaging at 4C: possible role of biogenic amines as spoilage indicators. A V L Inter J Gen MolMicrobiol* 89: 9-17.

Balzarini M. G., L. Gonzalez, M. Tablada, F. Casanoves, J. A. Di Rienzo, y C. W. Robledo. 2008. *Infostat. Manual del Usuario*. Editorial Brujas, Córdoba, Argentina.

Belcher, J.N. 2006. Industrial packaging developments for the global meat market. *MeatScience*. 74: 143-148.

BeMiller, J. N., & Whistler, R. L. (Eds.). (2009). *Starch: chemistry and technology*. Academic Press.

Bertuzzi, M. A., Castro Vidaurre, E. F., Armada, M., & Gottifredi, J. C. (2007). Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of food engineering*, 80(3), 972-978.

Betts, G. 2006. Determining the stability and shelf-life of foods. *Food Spoilage Microorganisms*: 119 – 143.

Bhatnagar, S., & Hanna, M. A. (1995). Properties of extruded starch-based plastic foam. *Industrial Crops and Products*, 4(2), 71-77.

Blanche, S., & Sun, X. (2004). Physical characterization of starch extrudates as a function of melting transitions and extrusion conditions. *Advances in polymer technology*, 23(4), 277-290.

Blanco, F. (s.d.). *Apuntes de Francisco Blanco, Universidad de Oviedo*. Acceso em 04 de Abril de 2014, disponível em <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/AP.T7.1-MPyC.Tema7.MetodosProcesado.Extrusion.pdf>

Boloni, M., M. Caboni, M. Rodriguez, G. Lercker. 2007. Effect of feeding fat sources on the quality and composition of lipids of precooked ready-to-eat fried chicken patties. *Food Chemistry* 101: 1327–1337.

Bonin, M. (2010). *An investigation into the properties of starch-based foams (Doctoral dissertation, Brunel University)*.

Bourtoom, T. (2008). Plasticizer effect on the properties of biodegradable blend film from rice starch-chitosan. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 30, 149-165.

Braña, D., E. Ramírez, M. Rubio, A. Sánchez, G. Torrescano, M. Arenas, J. Partida, E. Ponce, F. Ríos. Manual de análisis de calidad en muestra de carne [folleto técnico N°11]. Centro Nacional de Investigación Disciplinaria en Fisiología y Mejoramiento Animal: México, 2011.

Brugiopaglia, A., C. Lussiana and G. Destefanis. 2014. Fatty acid profile and cholesterol content of beef at retail of Piemontese, Limousin and Friesian breeds. *Meat Science*. 96: 568-573.

Buckley D.J., Morrissey P.A., Gray J.L. 1995. Influence of dietary vitamin E on the oxidative stability and quality of pig meat. *Journal Anima Science*. 73: 3122-3130.

Calle Fernández, A. (2012). *Estudio del comportamiento mecánico de las espumas pulvimetalúrgicas de aluminio*. Departamento de Ingeniería de Materiales. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas.

Campos, P., S. Gomez, N. Reyes. 2009. Bioplasticos utilizados en la agroindustria; Aplicación en láminas para la germinación de la semilla del pimiento. Seminario de Procesos de producción y materiales industriales II. Universidad de Chile. Facultad de Arquitectura y Urbanismo. [en línea].

Cannarsi, M., A. Baiano, R. Marino, M. Sinigaglia, M. Del Nobile. 2005. Use of biodegradable films for fresh cut beef steaks packaging. Meat Science 70: 259–265.

Cha, J. Y., Chung, D. S., Seib, P. A., Flores, R. A., & Hanna, M. A. (2001). Physical properties of starch-based foams as affected by extrusion temperature and moisture content. Industrial Crops and Products, 14(1), 23-30.

Charles, N., Williams S.K., Rodrick G.E. 2006. Effects of Packaging Systems on the Natural Microflora and Acceptability of Chicken Breast Meat. *PoultryScience*. 85: 1798-1801.

Chauhan, R., S. Gopinath, P. Razdan, C. Delattre, G. Nirmala, R. Natarajan. 2008. Thermal decomposition of expanded polystyrene in a pebble bed reactor to get higher liquid fraction yield at low temperatures. *Waste Management* 28: 2140–2145.

Chile. 2001. Instituto Nacional de Normalización de Chile, norma 2636.

Coli Productora, E., & Shiga, T. E. Coli enterohemorrágica.

Cui, S. L. (2005). Chemistry, Physical Properties, and Applications. Cap 8. Food Carbohydrates.

Departamento de Ciencia de Materiales. (sitio web). Obtenido de Universidad Politécnica de Madrid: http://www.mater.upm.es/polimeros/Documentos/Cap6_2Extrusion.pdf

Diop, C. L. (2010). Effects of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates. Food Chemistry, 1662-1669.

Environmental Protection Agency. Office of Air Quality Planning and Standards Research. (1990). Control of VOC Emissions from polystyrene foam Manufacturing (EPA 450/3-90-020).

Fernandez A.M. 2002. Review: Active food. *Food Science and Technology International*. 6: 97-108.

Forsell, P. M. (1997). Phase and glass transition behavior of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. Carbohydrate Polymers 34, 275-282.

Ganjyal, G. M., Reddy, N., Yang, Y. Q., & Hanna, M. A. (2004). Biodegradable packaging foams of starch acetate blended with corn stalk fibers. Journal of applied polymer science, 93(6), 2627-2633.

Ganjyal, G. W. (2007). Laboratory composting of extruded starch acetate and poly lactic acid blended foams. Bioresource Technology 98, 3176-3179.

García, R.G., L.W. Freitas, A.W. Schwingel, R.M. Farías, F.R. Caldara, A.M.A. Gabriel, J.D. Graciano, C.M., Komiyama, I.C.L. Almeida Paz. 2010. Incidence and physical properties of PSE chicken meat in a commercial processing plant. *Brazilian Journal of Poultry Science*. 12(4):233-237.

Giles Jr, H. F., Wagner Jr, J. R., & Mount, E. M. (2013). *Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook*. William Andrew.

Givens, D.I., K. Kliem, R. Gibbs. 2006. The role of meat as a source of n-3 polynsaturated fatty acids in the human diet. *Meat Science*. 74: 209-218.

Glenn, G. M., & Orts, W. J. (2001). *Properties of starch-based foam formed by compression/explosion processing*. *Industrial Crops and Products*, 13(2), 135-143.

Godmunson, M. (1994). *Retrodegradation of starch and the role of its components*. *Thermochemica Acta* 246, 329-341.

Grau, A., F. Guardiola, J. Boatella, A. Barroeta, R. Codony. 2000. Measurement of 2-Thiobarbituric Acid Values in Dark Chicken Meat through Derivative Spectrophotometry: Influence of Various Parameters. *Agric. Food Chem* 48: 1155–1159.

Grau, A., R. Codony, S. Grimpa, M. Baucells, F. Guardiola. 2001. Cholesterol oxidation in frozen dark chicken meat: influence of dietary fat source and α -tocopherol and ascorbic acid supplementation. *Meat Science* 57: 197-208.

Guan, J., & Hanna, M. A. (2004). *Functional properties of extruded foam composites of starch acetate and corn cob fiber*. *Industrial Crops and Products*, 19(3), 255-269.

Guía para entender la comunicación del color. 2002. [en línea]<http://www.mcolorcontrol.com/archivos/L10001_Understand_Color_es.pdf>. [Consulta: 15 octubre 2015].

Haghi, M., Hekmatafshar, M., Janipour, B. M., Gholizadeh, S. S., Faraz, M. K., Sayyadifar, F., & Ghaedi, M. (2012). *Antibacterial effect of TiO2 nanoparticles on pathogenic strain of E. coli*. *International Journal of Advanced Biotechnology and Research*, 3(3), 621-624.

Hassan, O. and L. Swet Fan. 2005. The anti-oxidation potential of polyphenol extract from cocoa leaves on Mechanically Deboned Chicken Meat (MDCM). *Lebensm.-Wiss. Technol.* 38(4): 315-321. [en línea].

Hernández, M., J. Torruco, L. Chel, D. Betancur. 2008. Caracterización fisicoquímica del almidón de tubérculos cultivados en Yucatán, México. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. 23(3): 718-726.

<http://sperecycling.org/sites/sperecycling.org/files/gpec/GPEC2006/papers/19B.pdf>

http://www.cfsph.iastate.edu/Factsheets/es/ecoli_enterohemorrhagica.pdf

<http://www.empirewest.com/thermoforming-mold-design-and-materials.html>

<http://www.fpmfoam.com/how-is-XPS-manufactured.htm>

<http://www.milabtech.com/extruders.htm>

http://www.perrychem.com/files/PVA_English_2009_.pdf. Última consulta, octubre de 2015.

<http://www.quimicamiralles.cl/unicell-d300l>. Hoja de seguridad entregada por el distribuidor.

http://www.researchgate.net/post/Why_is_the_solubility_of_partially_hydrolyzed_PVA_greater_than_that_of_fully_hydrolyzed_PVA Última consulta, octubre de 2015.

Huang, Z., Maness, P. C., Blake, D. M., Wolfrum, E. J., Smolinski, S. L., & Jacoby, W. A. (2000). Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 130(2), 163-170.

Hunter Associates Laboratory. 2008. ColorQuest® XT: color simplificado de

Instituto Nacional de Estadística (INE). Producción pecuaria/ periodo 2008-2013 y primer semestre 2014. Chile. [en línea].

Instituto Nacional de Estadísticas (INE). 2014. Producción pecuaria/ período 2008-2013 y primer semestre 2014. Chile [en línea] <<http://www.ine.cl/>>.

Kaisangsri, N., O. Kerdchoechuen, N. Laohakunjit. 2012. Biodegradable foam tray from cassava starch blended with natural fiber and chitosan. *Industrial Crops and Products* 37: 542–546.

Kaur, A., Singh, N., Ezekiel, R., & Sodhi, N. S. (2009). Properties of starches separated from potatoes stored under different conditions. *Food Chemistry*, 114(4), 1396-1404.

Kaur, B. F. (2012). Progress in starch modification in the last decade. *Food Hydrocolloids*, 26, 398-404.

Kaur, L., Singh, N., & Sodhi, N. S. (2002). Some properties of potatoes and their starches II. Morphological, thermal and rheological properties of starches. *Food Chemistry*, 79(2), 183-192.

Kerry, P., M. O'Grady, S. Hogan. 2006. Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. *Meat Science* 74: 113–130.

Konica Minolta. 2003. Comunicación precisa del color. Control del color: de percepción a instrumentación [en línea] <http://www.aquateknica.com/document/1/p80_pcc-espanol.pdf> [Consulta: 06 abril 2016].

Kuakpetoon, D. W. (2006). Structural characteristics and physiochemical properties of oxidized corn starch varying in amylose content. *Carbohydrate research*, 341, 1896-1915.

LaCie. 2006. Libro blanco de la gestión del color. 3. Espacios de color y conversión de colores. Disponible en http://www.prodesgrafica.com/userfiles/file/LACIE%20colormanagement_es.pdf [Consulta: 21 enero 2016].

Le Loir, Y., Baron, F., & Gautier, M. (2003). *Staphylococcus aureus and food poisoning*. *Genet Mol Res*, 2(1), 63-76.

Lee, Richard (2015). *Project's Manager at Macro Engineering (Sistemas de extrusion), Mississauga, Canada. Reunión con ingenieros de la empresa Macro, Agosto de 2015.*

Lee, S. Y., Chen, H., & Hanna, M. A. (2008). *Preparation and characterization of tapioca starch–poly (lactic acid) nanocomposite foams by melt intercalation based on clay type. Industrial crops and products, 28(1), 95-106.*

Lin, Y., Huff, H. E., Parsons, M. H., Iannotti, E., & Hsieh, F. (1995). *Mechanical properties of extruded high amylose starch for loose-fill packaging material. LWT-Food Science and Technology, 28(2), 163-168.*

Liu, H., Xie, F., Yua, L., Chena, L., & Li, L. (2009). *Thermal processing of starch-based polymers. Progress in Polymer Science 34, 1348-1368.*

Liu, Y., He, L., Mustapha, A., Li, H., Hu, Z. Q., & Lin, M. (2009). *Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against Escherichia coli O157: H7. Journal of Applied Microbiology, 107(4), 1193-1201.*

Liu, Z., & Han, J. (2005). *Film-forming characteristics of starches. Australian Journal of Chemistry, 60, 706-718.*

Loyola, N., E. Oyarce, C. Acuña. 2010. *Evaluación del contenido de almidón en papas (Solanum tuberosum, sp tuberosum cv. Desirée), producidas en forma orágica y convencional en la provincia de Curicó, Región del Maule. IDESIA (Chile). 28(2) 42-52.*

Lui, W. B., & Peng, J. (2005). *Effects of operating conditions on degradable cushioning extrudate's cellular structure and the specific heat. Journal of food engineering, 70(2), 171-182.*

Ma, X., Yu, J., & Ma, Y. (2005). *Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic wheat flour. Carbohydrate Polymers 60, 111-116.*

Maa, X., Yua, J., & Kennedy, J. (2005). *Studies on the propierties of natural fibers-reinforced thermoplastics starch composites. Carbohydrate Polymers 62, 19-24.*

Mariam, I., Cho, K. Y., & Rizvi, S. S. (2008). *Thermal properties of starch-based biodegradable foams produced using supercritical fluid extrusion (SCFX). International Journal of Food Properties, 11(2), 415-426.*

Medición de materiales transparentes [en línea] HunterLab.<[http://www.hunterlab.com/Instruments/Bench/ColorQ estXT](http://www.hunterlab.com/Instruments/Bench/ColorQ_estXT)>. [Consulta: 12 junio 2015].

Meré Marcos, J. (2009). *Estudio del procesado de un polímero termoplástico basado en almidón de patata amigable con el medio ambiente. Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química. Universidad Carlos III de Madrid.*

Mexis, F., E. Chouliara, M. Kontominas. 2012. *Shelf life extension of ground chicken meat using an oxygen absorber and a citrus extract. Food Science and Technology 49: 21-27.*

Min, J., S. Lee, Jang A, Jo C, Espinosa M. 2007. Control of microorganisms and reduction of biogenic amines in chicken breast and thigh by irradiation and organic acids. *Poult Sci* 86:(20) 34-41.

Mittal, V. (2nd Ed.). (2013). *Polymer nanocomposite foams*. CRC Press.

Mohammad, R. D. (2010). Analysis of microwave heating for cylindrical shaped objects. *International Journal of Heat and Mass transfer*, 5129-5138.

Moreno, R. 2005. Calidad de la carne de pollo. *Selección Avícola (Julio)*:423-430. [en línea].

Morón, E., L. Zamorano. 204. Pérdidas por goteo en carne cruda de diferentes tipos de animales. *Revista Científica, FCV-LUZ / Vol. XIV, Nº 1*: 36-39.

Morón-Fuenmayor, E., L. Zamorano. 2004. Pérdida por goteo en carne cruda de diferentes tipos de animales. *Revista científica FCV-LUZ / Vol. XIV, Nº 1*: 36-39.

Muchenje, V., A. Hugo, K. Dzama, M. Chimonyo, P. Strydom and J. Raats. 2009. Cholesterol levels and fatty acid profiles of beef from cattle breeds raised on natural pasture. *Journal of Animal Sciences*. 22: 354-358.

Munden, B. J., Dekay, H. G., & Banker, G. S. (1964). Evaluation of polymeric materials I. Screening of selected polymers as film coating agents. *Journal of pharmaceutical sciences*, 53(4), 395-401.

Murthy, S. N., Hiremath, S. R. R., & Paranjothy, K. L. K. (2004). Evaluation of carboxymethyl guar films for the formulation of transdermal therapeutic systems. *International journal of pharmaceutics*, 272(1), 11-18.

Mylymaki, V. A. (2010). Procedimiento de esterificación de almidón. Patente C08B31/04, C08J3/09B4.

Nabar, Y. U., Draybuck, D., & Narayan, R. (2006). Physicomechanical and hydrophobic properties of starch foams extruded with different biodegradable polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(1), 58-68.

Nabar, Y., & Narayan, R. (2006). Analysis of the dynamic behavior of a starch foam extrusion process. *Journal of applied polymer science*, 101(6), 3983-3995.

Noranizan, M.A., M.H. Dzulkifly, A.R. Russly. 2010. Effect of heat treatment on the physico-chemical properties of starch from different botanical sources. *International Food Research Journal*. 17:127-135.

OFICINA DE ESTUDIOS Y POLÍTICAS AGRARIAS (ODEPA). 2015. Carne de ave. 2015. Chile [en línea] <<http://www.odepa.cl/>>.

OFICINA DE ESTUDIOS Y POLÍTICAS AGRARIAS (ODEPA). Boletín de la papa. 2014. Chile. [en línea].

OFICINA DE ESTUDIOS Y POLÍTICAS AGRARIAS (ODEPA). Carne de ave. 2014. Chile. [en línea].

OJEDA, M. (2008). *Comparación de Algunas Propiedades Físicas y Composición Química del Almidón de Piñón (Araucaria araucana (Mol) K. Koch), Papa (Solanum tuberosum L. ssp. tuberosum Hawkes) y Maíz (Zea mays L.)*. Memoria de título Ingeniero en Alimentos. Valdivia. Universidad Austral de Chile. 68p.

OMS, *Nota descriptiva N°139, Agosto de 2013*

OMS, *Nota descriptiva N°125, Diciembre de 2011*

Otto, G., R. Roehe, H. Looft, L. Thoelking and E. Kalm. 2004. Comparison of different methods for determination of drip loss and their relationships to meat quality and carcass characteristics in pigs. *Meat Science*. 68(3): 401-409.

Panea Doblado, B., Albertí Lasalle, P., & Ripoll García, G. (2013). *Valoración de la capacidad antimicrobiana de una combinación de Zn y Ag usados en diferente proporción en la formulación de un envase para pechugas de pollo*. AIDA.

Panea, B., G. Ripoll, J. González, A. Fernández-Cuello, P. Albertí. 2014. Effect of nanocomposite packaging containing different proportions of ZnO and Ag on chicken breast meat quality. *Journal of Food Engineering* 123: 104-112.

Panea, B., G. Ripoll, J. González, A. Fernández-Cuello, P. Albertí. 2014. *Effect of nanocomposite packaging containing different proportions of ZnO and Ag on chicken breast meat quality*. *Journal of Food Engineering* 123: 104-112.

Parker, R., & Ring, S. (2001). *Aspects of the physical chemistry of starch*. *Journal of cereal science* 34, 1-17.

Pascual M., V. Calderón. 2000. *Microbiología Alimentaria: Metodología analítica para alimentos y bebidas*. 2a Edición. Díaz de Santos S.A.. Madrid. Pp:41-60

Pavelková, A., M. Kacániová, E. Horská, K. Rovná, L. Hleba, J. Petrová. 2014. *The effect of vacuum packaging, EDTA, oregano and thyme oils on the microbiological quality of chicken's breast*. *Anaerobe* 29: 128-133.

Pavlidou, S., & Paspaspyrides, C. D. (2008). *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*. *Progress in polymer science*, 33(12), 1119-1198.

Peñaranda, O. P. (2008). *Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos*. *Ingeniería e Investigación*, 28, 47-52.

Pérez, S., & Bertoft, E. (2010). *The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review*. *Starch-Stärke*, 62(8), 389-420.

Perry, P., & Donald, A. (2000). *The role of plasticization in starch granule assembly*. *Biomacromolecules* 1, 424-432.

Ponce, E. 2006. Aromas y sabores. pp: 447-502. En: S. Badui (Ed.). Química de los alimentos. (4ª. ed.). Person Educación. México.

Prändl, O., A. Fischer, T. Schmidhofer, H. Sinell. 1994. Tecnología e higiene de la carne. Editorial ACRIBIA, S.A. Zaragoza, España.

Preechawong, D., Peesan, M., Supaphol, P., & Rujiravanit, R. (2005). Preparation and characterization of starch/poly(L-lactic acid) hybrid foams. Carbohydrate Polymers, 329–337.

Pushpadass, H. A., Babu, G. S., Weber, R. W., & Hanna, M. A. (2008). Extrusion of starch-based loose-fill packaging foams: effects of temperature, moisture and talc on physical properties. Packaging Technology and Science, 21(3), 171-183.

Quinn, P. y B. Markey. 2005. Elementos de microbiología veterinaria. Acribia.Zaragoza, España.

Raquez, J. M., Nabar, Y., Srinivasan, M., Shin, B. Y., Narayan, R., & Dubois, P. (2008). Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. Carbohydrate Polymers, 74(2), 159-169.

Rauwendaal, C. (2014). Polymer Extrusion. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.

Reginald B.H., T. Hsien, H. Khoo. 2005. Life cycle assessment of EPS and CPB inserts: design considerations and end of life scenarios. Journal of Environmental Management 74: 195–205.

Reza, H. 2011. Correlation between acid, TBA, peroxide and iodine values, catalase and glutathione peroxidase activities of chicken, cattle and camel meat during refrigerated storage. VeterinaryWorld 4(4):153-157.

Reza, H. y H. Motamedi. 2010. Chloride salt type/ionic strength and refrigeration effects on antioxidant enzymes and lipid oxidation in cattle, camel and chicken meat. Meat Science 86: 377-383.

Riquelme, S. (2011). Memoria de Título. Universidad de Concepción.

Roesser, D. S., Nevling, J., Rawlins, D. C., & Billmers, R. L. (2000). U.S. Patent No. 6,107,371. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Rutemberg, M. S. (1984). Starch derivatives: Production and uses. Starch, chemistry and technology (2 ed.). (R. BeMiller, & E. Paschall, Eds.) New York: Wistler.

Sadegh-Hassani, F., A. Mohammadi Nafchi. 2014. Preparation and characterization of bionanocomposite films based on potato starch/halloysite nanoclay. International Journal of Biological Macromolecules 67: 458–462.

Salgado, P., V. Schmidt, S. Molina, A. Mauri, J. Laurindo. 2008. Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. Journal of Food Engineering 85: 435–443.

Sarazin, P; Li, G; Orts, W; Favis, B. (2008). Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. *Polymer* 49, 599-609.

Sawai, J., & Yoshikawa, T. (2004). Quantitative evaluation of antifungal activity of metallic oxide powders (MgO, CaO and ZnO) by an indirect conductimetric assay. *Journal of applied microbiology*, 96(4), 803-809.

Scollan, N., Hocquette, J. F., Nuernberg, K., Dannenberger, D., & Richardson, I. A. 2006. Innovations in beef production systems that enhance the nutritional and health value of beef lipids and their relationship with meat quality. *Meat Science* 74: 17–33.

Shogren, L., Lawton, R., Teifenbacher, K., & Chen, L. (1998). Starch-poly (vinyl alcohol) foamed articles prepared by a baking process. *Journal Applied Polymer Science*, 68, 2129–2140.

Shogren, R. (1996). Preparation, thermal properties, and extrusion of high-amylose starch acetates. *Carbohydrate Polymers*, 29, 57-62.

Shogren, R., J. Lawton, W. Doane, K. Tiefenbacher. 1998. Structure and morphology of baked starch foams. *Polymer* 39 (25): 6649–6655.

Sikora, J. *Design of Extrusion Heads. Department of Polymer Processing, Lublin University of Technology.*

Singh, J., McCarthy, O. J., & Singh, H. (2006). Physico-chemical and morphological characteristics of New Zealand Taewa (Maori potato) starches. *Carbohydrate polymers*, 64(4), 569-581.

Singh, N., Isono, N., Srichuwong, S., Noda, T., & Nishinari, K. (2008). Structural, thermal and viscoelastic properties of potato starches. *Food Hydrocolloids*, 22(6), 979-988.

Singh, V., Ali, S. Z., Somashekar, R., & Mukherjee, P. S. (2006). Nature of crystallinity in native and acid modified starches. *International Journal of Food Properties*, 9(4), 845-854.

Srichuwong, S., Sunarti, T. C., Mishima, T., Isono, N., & Hisamatsu, M. (2005). Starches from different botanical sources II: Contribution of starch structure to swelling and pasting properties. *Carbohydrate polymers*, 62(1), 25-34.

Stading, M., Hermansson, A. M., & Gatenholm, P. (1998). Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, 36(2), 217-224.

Svangan, A. (2008). *Bio-inspired cellulose nanocomposites and foams based on starch matrix. Stockholm, Sweden: KHT Chemical Science and Engineering.*

Taik, K. 2010. Quality and safety aspects of meat products as affected by various physical manipulations of packaging materials. *Meat Science* 86: 138–150.

Tan, M., S. Lee, G. Dykes. 2014. Buffering effect of chicken skin and meat protects Salmonella enterica strains against hydrochloric acid but not organic acid treatment. Food Control 42: 329-334

Tang, X., & Alavi, S. (2011). Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. Carbohydrate polymers, 85(1), 7-16.

Tarladgis, B.C., B.M. Watts, M. T. Younathan, L.R. Dugan. 1960. A distillation method for the quantitative determination of malonaldehyde in racid foods. J.AM oil Chem. Soc. 37:44-48

Tayel, A. A., EL-TRAS, W. F., Moussa, S., EL-BAZ, A. F., Mahrous, H., Salem, M. F., & Brimer, L. (2011). Antibacterial action of zinc oxide nanoparticles against foodborne pathogens. Journal of Food Safety, 31(2), 211-218.

Throne, J. L. (2004). Thermoplastic foam extrusion: an introduction. Hanser Verlag.

Utracki, L. A., Sepehr, M., & Boccaleri, E. (2007). Synthetic, layered nano-particles for polymeric nanocomposites (PNC's). Polymers for advanced technologies, 18(1), 1-37.

van Soest, J. J., Hulleman, S. H. D., De Wit, D., & Vliegenthart, J. F. G. (1996). Crystallinity in starch bioplastics. Industrial Crops and Products, 5(1), 11-22.

Vicario, I., R. Guille, M. Guzmán. 1997. Utilización del ensayo del ácido 2-tiobarbitúrico (ATB) para evaluar el proceso autooxidativo en alimentos. Grasas y Aceites 48: 96-102. [en línea].

Vidal, M., M. Izquierdo, M. Veciana. 1999. Estabilidad y métodos de conservación de los alimentos. pp: 451-464. En: M. Hernadez y A. Sastre (Eds.). Tratado de nutrición. Ediciones Díaz de Santos. S.A. Madrid, España.

Wang, S., C. Li, X. Xu, G. Zhou. 2013. Effect of fasting on energy metabolism and tenderizing enzymes in chicken breast muscle early postmortem. Meat Science. 93(4): 865-872.

Werner & Pfeleiderer, COPERION (2003). CWP Customer Training Seminar. (Documento en formato ppt).

Whitchurch, G. J., & Cooper, T. A. GPEC 2006 Paper Abstract# 19B Title: Some Recent Advances in Thermoplastically-Processable Biodegradable Starch, Polyvinyl Alcohol and Polylactide Based Polymer Blends.

Wogguma, T., P. Sirivongpaisal, T. Wittayaa. 2014. Properties and characteristics of dual-modified rice starch based biodegradable films. International Journal of Biological Macromolecules 67: 490–502.

Wood, J.D., R.I. Richardson, G.R. Nute, A.V. Fisher, M.M. Campo, E. Kasapidou, R.R. Sheard, M. Enser. 2003. Effects of fatty acids on meat quality: a review. Meat Science. 66:21-32.

Xie, F., Pollet, E., Halley, P. J., & Averous, L. (2013). Starch-based nano-biocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38(10), 1590-1628.

Xie, F., Yu, L., Liu, H., & Chen, L. (2006). Starch modification using reactive extrusion. *Starch-Stärke*, 58(3-4), 131-139.

Xu, V., & Hanna, M. (2004). Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution. *Cereal chem*, 81, 735-740.

Xu, Y., Dzenis, Y., & Hanna, M. (2005). Water solubility, thermal characteristics and biodegradability of extruded starch acetates foams. *Industrial Crops and Products* 21, 361-368.

Yang, Z., Graiver, D., & Narayan, R. (2013). Extrusion of humidity-resistant starch foam sheets. *Polymer Engineering & Science*, 53(4), 857-867.

Yu, L., & Christie, G. (2005). Microstructure and mechanical properties of orientated thermoplastic starches. *Journal of Material Science* 40, 111-116.

Zhao, C., Ge, B., De Villena, J., Sudler, R., Yeh, E., Zhao, S., ... & Meng, J. (2001). Prevalence of *Campylobacter* spp., *Escherichia coli*, and *Salmonella* serovars in retail chicken, turkey, pork, and beef from the Greater Washington, DC, area. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(12), 5431-5436.

Zhao, J., R. Wistler. 1994. Spherical aggregates of starch granules as flavor carriers. *Food Technology*. 48(7): 104-105.

Zhou, H., J. Fang, Y. Tian, X.Y. Lu. 2014. Mechanisms of nisin resistance in Gram-positive bacteria. *Annals of Microbiology*. 64(12):413-420.

Zohdy, M. H., Abdel Kareem, H., El-Naggar, A. M., & Hassan, M. S. (2003). Microbial detection, surface morphology, and thermal stability of cotton and cotton/polyester fabrics treated with antimicrobial formulations by a radiation method. *Journal of applied polymer science*, 89(10), 2604-2610.

10.2 Estado del arte patentes y estudios (capítulo 4)

- [1] <https://patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/US8545950.pdf>
- [2] *A compostable polymeric composite sheet and method of making or composting same*, WO1992015454A1
- [3] *Biodegradable polyester compositions with natural polymers and articles thereof*, US 6025417 A
- [4] *Biodegradable or compostable containers*, WO 2003059756 A2
- [5] https://patentscope.wipo.int/search//docservicepct_file/EPid00000030126974.zip
- [6] https://patentscope.wipo.int/search/docservicepdf_pct/id00000007476338/PAMPH/WO2008144845.pdf?download
- [7] https://patentscope.wipo.int/search/docservicepdf_pct/id00000020515445/PAMPH/WO2013043959.pdf?download
- [8] https://patentscope.wipo.int/search/docservicepdf_pct/id00000004069021/PAMPH/WO2006071813.pdf?download
- [9] <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=es5554731&recNum=1&maxRec=8&of fice=&prevFilter=&sortOption=Relevance&queryString=ALLTXT%3A%28espuma+AND+bandeja+AN D+envasado+AND+arcilla+AND+starch%29&tab=PCTDescription>
- [10] http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=KR&NR=20120135559A&KC=A&FT=D&ND=3&date=20121217&DB=EPODOC&locale=en_EP
- [11] http://www.expresspolymlett.com/articles/EPL-0000946_article.pdf
- [12] Debiagi, F., Mali, S., Grossmann, M. V. E., & Yamashita, F. (2011). *Biodegradable foams based on starch, polyvinyl alcohol, chitosan and sugarcane fibers obtained by extrusion*. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 54(5), 1043-1052.
- [13] Schmidt, V. C. R., & Laurindo, J. B. (2010). *Characterization of foams obtained from cassava starch, cellulose fibres and dolomitic limestone by a thermopressing process*. *Brazilian archives of Biology and Technology*, 53(1), 185-192.
- [14] STARCH, C. (2013). *Producción de espumas sólidas de celulosa y almidón de yuca*.
- [15] Matsuda, D. K., Verceheze, A. E., Carvalho, G. M., Yamashita, F., & Mali, S. (2013). *Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays*. *Industrial Crops and Products*, 44, 705-711.

10.3 Otras patentes consultadas

Arthur L. Phipps (1978). US 4211739 A. Foam extrusion apparatus and method

Buchholz, S., Dorn, K., & Eurich, T. (1998). U.S. Patent No. 5,789,570. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Hatfield, E. (2001). U.S. Patent No. 6,277,314. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Komori, T. (1980). U.S. Patent No. 4,217,319. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office

Wiley, F. E., & De, B. J. M. (1964). U.S. Patent No. 3,121,130. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Yash Paul Handa. (2005). US 20060052466 A1. Expanded and extruded thermoplastic foams made with methyl formate-based blowing agents. (Resument de patente).

11 ANEXOS

11.1 SOLICITUD DE PATENTE

“Un material espumado en base a almidón para el envasado de productos con alta actividad de agua”. , E. Sepúlveda, S. Rodríguez, P. Williams, Y. Muñoz, V. Velasco, C. Gutiérrez. Solicitud de Patente de Invención N° 2016-02174.

11.2 PUBLICACIÓN CIENTÍFICA

“Morphological and structural changes of starch during processing by melt blending”. J. Castaño, D.Giraldo, S. Rodríguez,-Llamazares, E. Sepúlveda. Starch. 2016. (en revisión).

11.3 DIVULGACIÓN

- Congreso Internacional ICANM 2015, Ottawa 2015.
- Seminario Innovando con Almidón de Papa, Frutillar 2016.

11.4 TESIS DE PREGRADO

Se adjuntan Tesis finalizadas de:

- **Diego Romero**, Ingeniería Civil Industrial, Universidad de Concepción. Estudio de factibilidad técnica y económica para la instalación de una planta productora de almidón a partir de papa de descarte.
- **Matías Concha**, Ingeniería Civil Mecánica, Universidad de Concepción. Desarrollo de la formulación de un material espumado a base de almidón mediante extrusión con propiedades físico-mecánicas comparables a las del poliestireno expandido.
- **Néstor Rodríguez**, Ingeniería Civil Industrial, Universidad del Biobío. Propuesta de un modelo de negocio de la producción de bandeja biodegradable para el envasado de carne avícola.
- **Lientur Hermosilla**, Ingeniería Civil Industrial, Universidad del Biobío. Estudio de propiedad industrial y diagnóstico estratégico de la comercialización de material espumado con potencial uso como envases rígidos.

FPI - 40

SOLICITUD DE REGISTRO DE PATENTES

12 TIPO DE SOLICITUD <input checked="" type="checkbox"/> INVENCIÓN <input type="checkbox"/> MODELO DE UTILIDAD <input type="checkbox"/> DISEÑO INDUSTRIAL <input type="checkbox"/> DIBUJO INDUSTRIAL <input type="checkbox"/> ESQUEMA DE TRAZADO O TOPOGRAFÍA DE CIRCUITOS INTEGRADOS <input type="checkbox"/> DIVISIONAL N° SOLICITUD ORIGEN	PRIORIDAD		DOCUMENTOS ACOMPAÑADOS		
	31 N° _____ 32 FECHA ____ ____ ____ 33 PAIS _____	<input checked="" type="checkbox"/> RESUMEN <input checked="" type="checkbox"/> MEMORIA DESCRIPTIVA <input checked="" type="checkbox"/> PLIEGO DE REIVINDICACIONES <input checked="" type="checkbox"/> DIBUJOS <input checked="" type="checkbox"/> PODER <input checked="" type="checkbox"/> CESION <input type="checkbox"/> DOCUMENTO(S) DE PRIORIDAD	<input type="checkbox"/> LISTADO DE SECUENCIAS <input type="checkbox"/> CERTIFICADO DEPOSITO MATERIAL BIOLÓGICO <input type="checkbox"/> DIVULGACIÓN INOCUA <input type="checkbox"/> TRADUCCIÓN SOLICITUD INTERNACIONAL PCT <input type="checkbox"/> INFORME DE BUSQUEDA PCT <input type="checkbox"/> EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL PCT		
	31 N° _____ 32 FECHA ____ ____ ____ 33 PAIS _____				
	31 N° _____ 32 FECHA ____ ____ ____ 33 PAIS _____				

PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

CAPÍTULO I

CAPÍTULO II

86 N° SOLICITUD INTERNACIONAL PCT:	FECHA: ____ ____ ____
87 N° PUBLICACIÓN INTERNACIONAL PCT:	FECHA: ____ ____ ____
51 CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)	
54 TÍTULO O MATERIA DE LA SOLICITUD	
Un material espumado en base a almidón para el envasado de productos con alta actividad de agua.	

71 SOLICITANTE	Apellido Paterno, Apellido Materno, Nombre o Razón Social			CENTRO DE INVESTIGACIÓN DE POLIMEROS AVANZADOS
RUT:	DIRECCIÓN (Calle, Número)			SEXO
TIPO	CIUDAD	REGIÓN	PAIS	1: Masculino 2: Femenino
1: Persona Natural 2: Inst. Investigación 3: Universidad 4: Otra persona Jurídica	Concepción	8	Chile	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/> 2	E-MAIL	TELÉFONO		

72 INVENTOR O CREADOR	Apellido Paterno, Apellido Materno, Nombre o Razón Social			RODRÍGUEZ LLAMAZARES, Saddy Maria
RUT:	DIRECCIÓN (Calle, Número)			SEXO
TIPO	CIUDAD	REGIÓN	PAIS	1: Masculino 2: Femenino
1: Persona Natural 2: Inst. Investigación 3: Universidad 4: Otra persona Jurídica	Concepción	8	Chile	<input type="checkbox"/> 2
<input type="checkbox"/> 1	E-MAIL	TELÉFONO		

74 REPRESENTANTE	Apellido Paterno, Apellido Materno, Nombre o Razón Social			Sepúlveda Barrera, Ximena
RUT:	DIRECCIÓN (Calle, Número)			SEXO
TIPO	CIUDAD	REGIÓN	PAIS	1: Masculino 2: Femenino
1: Persona Natural 2: Inst. Investigación 3: Universidad 4: Otra persona Jurídica	Concepción	8	Chile	<input type="checkbox"/> 2
<input type="checkbox"/> 2	E-MAIL	TELÉFONO		

De conformidad con el Art. 44 de la Ley N° 19.039 sobre Propiedad Industrial, declaro/declaramos que los datos consignados en este formulario son verdaderos

N° DE PODER

(N° de Custodia Inapi)

9191

USO EXCLUSIVO INAPI
RECEPCIÓN



USO EXCLUSIVO INAPI

Fecha			N° Solicitud
Fecha Publicación			
N° de Registro		Fecha de Registro	

ANEXO SOLICITUD DE PATENTES
OTRO/S, SOLICITANTE/S, INVENTOR/ES, Y OTRA/S PRIORIDAD/ES

PRIORIDAD

31	N°	_____
32	FECHA	__ __ __
33	PAIS	_____

31	N°	_____
32	FECHA	__ __ __
33	PAIS	_____

31	N°	_____
32	FECHA	__ __ __
33	PAIS	_____

71	SOLICITANTE	Apellido Paterno, Apellido Materno, Nombre o Razón Social UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN		
RUT:		DIRECCIÓN (Calle, Número)		SEXO 1: Masculino 2: Femenino <input type="checkbox"/>
TIPO	CIUDAD	REGIÓN	PAIS	<input type="checkbox"/>
1: Persona Natural 2: Inst. Investigación 3: Universidad 4: Otra persona Jurídica <input checked="" type="checkbox"/>	Concepción	8	Chile	
	E-MAIL	TELÉFONO		
71	SOLICITANTE	Apellido Paterno, Apellido Materno, Nombre o Razón Social		
RUT:		DIRECCIÓN (Calle, Número)		SEXO 1: Masculino 2: Femenino <input type="checkbox"/>
TIPO	CIUDAD	REGIÓN	PAIS	<input type="checkbox"/>
1: Persona Natural 2: Inst. Investigación 3: Universidad 4: Otra persona Jurídica <input type="checkbox"/>				
	E-MAIL	TELÉFONO		
71	SOLICITANTE	Apellido Paterno, Apellido Materno, Nombre o Razón Social		
RUT:		DIRECCIÓN (Calle, Número)		SEXO 1: Masculino 2: Femenino <input type="checkbox"/>
TIPO	CIUDAD	REGIÓN	PAIS	<input type="checkbox"/>
1: Persona Natural 2: Inst. Investigación 3: Universidad 4: Otra persona Jurídica <input type="checkbox"/>				
	E-MAIL	TELÉFONO		
72	INVENTOR O CREADOR	Apellido Paterno, Apellido Materno, Nombre o Razón Social WILLIAMS SALINAS, Pamela Alejandra		
RUT:		DIRECCIÓN (Calle, Número)		SEXO 1: Masculino 2: Femenino <input checked="" type="checkbox"/>
TIPO	CIUDAD	REGIÓN	PAIS	<input checked="" type="checkbox"/>
1: Persona Natural 2: Inst. Investigación 3: Universidad 4: Otra persona Jurídica <input checked="" type="checkbox"/>	Concepción	8	Chile	
	E-MAIL	TELÉFONO		
72	INVENTOR O CREADOR	Apellido Paterno, Apellido Materno, Nombre o Razón Social MUÑOZ ESPINOZA, Yannira Lorna		
RUT:		DIRECCIÓN (Calle, Número)		SEXO 1: Masculino 2: Femenino <input checked="" type="checkbox"/>
TIPO	CIUDAD	REGIÓN	PAIS	<input checked="" type="checkbox"/>
1: Persona Natural 2: Inst. Investigación 3: Universidad 4: Otra persona Jurídica <input checked="" type="checkbox"/>	Concepción	8	Chile	
	E-MAIL	TELÉFONO		
72	INVENTOR O CREADOR	Apellido Paterno, Apellido Materno, Nombre o Razón Social SEPÚLVEDA SANDOVAL, Erwin Hugo		
RUT:		DIRECCIÓN (Calle, Número)		SEXO 1: Masculino 2: Femenino <input checked="" type="checkbox"/>
TIPO	CIUDAD	REGIÓN	PAIS	<input checked="" type="checkbox"/>
1: Persona Natural 2: Inst. Investigación 3: Universidad 4: Otra persona Jurídica <input checked="" type="checkbox"/>	Concepción	8	Chile	
	E-MAIL	TELÉFONO		
72	INVENTOR O CREADOR	Apellido Paterno, Apellido Materno, Nombre o Razón Social VELASCO PIZARRO, Valeria Cristina		
RUT:		DIRECCIÓN (Calle, Número)		SEXO 1: Masculino 2: Femenino <input checked="" type="checkbox"/>
TIPO	CIUDAD	REGIÓN	PAIS	<input checked="" type="checkbox"/>
1: Persona Natural 2: Inst. Investigación 3: Universidad 4: Otra persona Jurídica <input checked="" type="checkbox"/>	Concepción	8	Chile	
	E-MAIL	TELÉFONO		

Nombre y Firma Representante

Nombre y Firma Solicitante

www.inapi.cl



USO EXCLUSIVO INAPI

Fecha			N° Solicitud
Fecha Publicación			
N° de Registro		Fecha de Registro	

ANEXO SOLICITUD DE PATENTES
OTRO/S, SOLICITANTE/S, INVENTOR/ES, Y OTRA/S PRIORIDAD/ES

PRIORIDAD

31	N°	_____
32	FECHA	__ __ __
33	PAIS	_____

31	N°	_____
32	FECHA	__ __ __
33	PAIS	_____

31	N°	_____
32	FECHA	__ __ __
33	PAIS	_____

71	SOLICITANTE	Apellido Paterno, Apellido Materno, Nombre o Razón Social		
RUT:	DIRECCIÓN (Calle, Número)			SEXO
TIPO	CIUDAD	REGIÓN	PAIS	1: Masculino 2: Femenino <input type="checkbox"/>
1: Persona Natural 2: Inst. Investigación 3: Universidad 4: Otra persona Jurídica <input type="checkbox"/>	E-MAIL	TELÉFONO		
71	SOLICITANTE	Apellido Paterno, Apellido Materno, Nombre o Razón Social		
RUT:	DIRECCIÓN (Calle, Número)			SEXO
TIPO	CIUDAD	REGIÓN	PAIS	1: Masculino 2: Femenino <input type="checkbox"/>
1: Persona Natural 2: Inst. Investigación 3: Universidad 4: Otra persona Jurídica <input type="checkbox"/>	E-MAIL	TELÉFONO		
71	SOLICITANTE	Apellido Paterno, Apellido Materno, Nombre o Razón Social		
RUT:	DIRECCIÓN (Calle, Número)			SEXO
TIPO	CIUDAD	REGIÓN	PAIS	1: Masculino 2: Femenino <input type="checkbox"/>
1: Persona Natural 2: Inst. Investigación 3: Universidad 4: Otra persona Jurídica <input type="checkbox"/>	E-MAIL	TELÉFONO		
72	INVENTOR O CREADOR	Apellido Paterno, Apellido Materno, Nombre o Razón Social GUTIERREZ ZAMORANO, Cristian Felipe		
RUT:	DIRECCIÓN (Calle, Número)			SEXO
TIPO	CIUDAD	REGIÓN	PAIS	1: Masculino 2: Femenino <input checked="" type="checkbox"/>
1: Persona Natural 2: Inst. Investigación 3: Universidad 4: Otra persona Jurídica <input checked="" type="checkbox"/>	Concepción	8	Chile	
72	INVENTOR O CREADOR	Apellido Paterno, Apellido Materno, Nombre o Razón Social		
RUT:	DIRECCIÓN (Calle, Número)			SEXO
TIPO	CIUDAD	REGIÓN	PAIS	1: Masculino 2: Femenino <input type="checkbox"/>
1: Persona Natural 2: Inst. Investigación 3: Universidad 4: Otra persona Jurídica <input type="checkbox"/>	E-MAIL	TELÉFONO		
72	INVENTOR O CREADOR	DIRECCIÓN (Calle, Número)		
RUT:	Apellido Paterno, Apellido Materno, Nombre o Razón Social			SEXO
TIPO	CIUDAD	REGIÓN	PAIS	1: Masculino 2: Femenino <input type="checkbox"/>
1: Persona Natural 2: Inst. Investigación 3: Universidad 4: Otra persona Jurídica <input type="checkbox"/>	E-MAIL	TELÉFONO		
72	INVENTOR O CREADOR	Apellido Paterno, Apellido Materno, Nombre o Razón Social		
RUT:	DIRECCIÓN (Calle, Número)			SEXO
TIPO	CIUDAD	REGIÓN	PAIS	1: Masculino 2: Femenino <input type="checkbox"/>
1: Persona Natural 2: Inst. Investigación 3: Universidad 4: Otra persona Jurídica <input type="checkbox"/>	E-MAIL	TELÉFONO		

Nombre y Firma Representante

Nombre y Firma Solicitante



FPI - 41

(19)

HOJA TÉCNICA (RESUMEN)

(12) TIPO DE SOLICITUD

INVENCIÓN	<input checked="" type="checkbox"/>
-----------	-------------------------------------

MODELO DE UTILIDAD	<input type="checkbox"/>
--------------------	--------------------------

(51) Int. Cl.	<input type="text"/>
---------------	----------------------

(21) Número de Solicitud	<input type="text"/>	<input type="text"/>
--------------------------	----------------------	----------------------

(22) Fecha de Solicitud	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
-------------------------	----------------------	----------------------	----------------------

(30) Número de Prioridad (País. N° y Fecha)
<input type="text"/>
<input type="text"/>

(72) Nombre Inventor(es) (Incluir Dirección)
S. Rodríguez, P. Williams, Y. Muñoz, E. Sepúlveda, V. Velasco,
Empreudec, Concepción

(71) Nombre Solicitante (Incluir Dirección y Teléfono)
CENTRO DE INVESTIGACIÓN DE POLIMEROS AVANZADOS Y
UNIVERSIDAD DE CONCEPCION.
Empreudec, Concepción.

(74) Representante (Incluir Dirección y Teléfono)
Ximena Sepúlveda Barrera.
Empreudec, Concepción

(54) Título de la Invención (Máximo 330 caracteres)
Un material espumado en base a almidón para el envasado de productos con alta actividad de agua.

(57) Resumen (Máximo 1600 caracteres)
Un material espumado útil para el envasado de alimentos con alta actividad de agua, el cual comprende al menos los siguientes componentes: (a) 44 - 60 % en peso de almidón de papa con una humedad entre 17 - 22%; (b) 0,1 - 2 % en peso de anhídrido maleico como agente entrecruzante; (c) 6 - 15 % de polivinil alcohol completamente hidrolizado con peso molecular entre 100.000 - 130.000 g/mol; (d) 0,3 - 4 % de relleno inorgánico; (e) 10 - 20 % de glicerol por cada 100 partes de almidón, el cual se utiliza como agente plastificante; (f) 15 - 35 % en peso de ácido poliláctico; (g) 0,01 - 3,0 % de agente espumante de tipo físico o químico; y (h) 1 - 5 % m/m de nisina - grado alimenticio, como agente antibacteriano. Además de su proceso de elaboración y sus usos.

Firma Solicitante o Apoderado

www.inapi.cl

LLENAR POR COMPUTADOR O MAQUINA DE ESCRIBIR

MEMORIA DESCRIPTIVA

ESTADO DEL ARTE

El poliestireno expandido (EPS, por sus siglas en inglés) es ampliamente utilizado debido a sus propiedades únicas tales como baja densidad, excelente aislación térmica y acústica, y protector de amortiguación. Sin embargo, el uso del EPS en la industria del envasado de alimentos tiene bastantes detractores desde la perspectiva medioambiental. Así, por ejemplo, la vida útil de los envases para preservar la comida o la bebida caliente es considerablemente menor al tiempo que estos persisten en el ambiente una vez desechados.

Según la Agencia de Protección Ambiental en el 2009, alrededor de 0,82 millones de toneladas métricas de envases y servicios de catering elaborados a partir de EPS se depositaron en los vertederos de Estados Unidos [Glenn et al.,2011]. Asimismo, se considera que menos del 1% de los envase de alimentos de EPS se reciclan, por lo que no es de extrañar la presencia de estos envases en playas, océanos y campos.

El EPS no sólo es un residuo plástico de difícil manejo debido a su baja densidad y gran volumen, sino que además en su fabricación se utilizan agentes espumantes, tales como butano y propano que también contribuyen a la contaminación atmosférica. Estos inconvenientes han redundado en la búsqueda de nuevos materiales, de preferencia obtenidos a partir de fuentes renovables, que sustituyan al EPS, especialmente en las aplicaciones de un solo uso. Hoy en día, se requieren materiales plásticos espumados que se eliminen de forma efectiva y segura en el ambiente, pero que tengan propiedades similares a los materiales espumados convencionales.

Como alternativa al EPS se han desarrollado materiales espumados en base a almidón, los cuales se obtienen por horneado, expansión térmica, soplado, xerogel o extrusión. Este último proceso es utilizado en la industria alimentaria para producir algunos productos farináceos, tales como, cereales espumados. El almidón no es un material termoplástico, pero en presencia de plastificantes (agua y polioles), calor y bajo esfuerzos de corte (proceso de extrusión) se comporta como un termoplástico. La plastificación del gránulo de almidón por extrusión conlleva a la disrupción estructural y a la difusión del plastificante. En particular, en la extrusión de los materiales espumados en base a almidón, el contenido de agua debe estar en el rango 14 - 20 % m/m. El agua, agente espumante, se calienta y se libera como vapor en la boquilla de la extrusora. La presión se reduce a la salida del material

extruido, permitiendo la expansión de la espuma. Esta espuma es frágil, fácilmente comprimible e hidrofílica [BeMiller, Whistler; 2009] y es de difícil moldeo para artículos de formas complejas. Para disminuir la hidrofiliidad y mejorar las propiedades mecánicas de los productos termoplásticos en base a almidón, se han utilizado fundamentalmente dos vías: la primera es mezclar el almidón con otros polímeros biodegradables, tales como, policaprolactona, ácido poliláctico y alcohol polivinílico (PVA), y la segunda es la modificación química del almidón para reemplazar los grupos hidroxilos hidrofílicos por ésteres a través de reacciones esterificación con ácidos carboxílicos. Sin embargo, los materiales en base a almidón obtenidos a partir de mezclas almidón-polímeros biodegradables con altos porcentajes de almidón (superior al 50%) poseen pobres propiedades físico-mecánicas, tales como, alta densidad, compresibilidad, resistencia inferior al EPS expandido, lo que está relacionado con la poca adhesión interfacial entre los componentes de las fases.

El almidón esterificado con ácidos carboxílicos posee elevada resistencia al agua y resistencia a la compresión. Sin embargo, presenta alta densidad y la velocidad de degradación de los ésteres de almidón con grados de sustitución superior a 2 se reduce con respecto a la del almidón puro. Se ha reportado que el material espumado en base a almidón puro, en condiciones de compostaje, se degrada completamente durante 15 días, mientras que los materiales en base a acetato de almidón lo hacen en más de 120 días [Ganjyal et al., 2007; Xua et al., 2005]. Los grupos acetatos incrementan la hidrofobicidad de las cadenas del almidón e inhiben la acción enzimática de los microorganismos, los cuales son responsables de la biodegradación del almidón.

La modificación química del almidón se puede realizar en un reactor (medio acuoso) o durante la extrusión, este último proceso se conoce como extrusión reactiva. Se considera que la modificación química en medio acuoso encarece 10 veces el precio del almidón esterificado, debido a que: (i) las sales, que inhiben la gelatinización del almidón deben ser removidas del producto final; (ii) la reacción de esterificación es poco selectiva; y (iii) se requiere de mayor tiempo de residencia en el reactor [Moad, 2011; Guan, Hanna, 2004]. En cambio, en la extrusión reactiva se producen ésteres de almidón en un proceso continuo, con una alta eficiencia en la reacción de esterificación y ausencia de subproductos. Sin embargo, existen detractores que indican que la modificación química del almidón a través de la extrusión reactiva no es comercialmente viable, debido a que es difícil remover los reactivos en exceso

en el producto extruido y controlar las transformaciones químicas que se producen en la extrusora [Xie et al.,2006].

El efecto de otros componentes de la mezcla tales como agente nucleante (talco), tipo de polímero sintético biodegradable y las condiciones del procesamiento durante la extrusión en la hidrofiliidad y propiedades mecánicas de los materiales espumados en base a almidón ha sido ampliamente abordado en la literatura. Así, por ejemplo, las mezclas de almidón modificado con alto contenido de amilosa/acetato de polivinilo, PVA (95/5 %) están siendo comercializadas como alternativa al EPS [Tang, Alavi; 2011]. Esta mezcla sensible a la humedad, presenta propiedades de barrera al oxígeno, dióxido de carbono y aromas, por lo que se utiliza en la fabricación de envases, para comercializar frutas y verduras al por menor. Willett y Shogren (2002) estudiaron materiales espumados obtenidos por extrusión a partir de mezclas de almidón con diferentes resinas termoplásticas. Las resinas utilizadas fueron PVA, acetato de celulosa y poliésteres. Las espumas obtenidas a partir de la mezcla almidón de maíz/PLA, /polihidroxiéster-eter o polyhidroxibutirato-co-valerato presentaron menores densidades y mayores radios de expansión que las espumas de almidón puro. Sin embargo, las espumas elaboradas a partir de mezclas de almidón/poliésteres presentaron separaciones de fase, en las cuales los polímeros sintéticos se incluyen en la fase del almidón formando esferas, y también migran a la superficie.

Una forma efectiva de mejorar la compatibilidad entre el almidón y la resina poliéster, y por tanto, mejorar la transferencia de esfuerzos entre las diferentes fases, es funcionalizar la matriz de poliéster injertándole grupos altamente reactivos. Estos grupos reactivos injertados pueden reaccionar con los grupos hidroxilos del almidón para formar enlaces covalentes, y así controlar el tamaño de la fase dispersa y mejorar la adhesión interfacial. Anhídrido maleico es uno de los reactivos más utilizados en el injerto de polímeros biodegradables. Así, por ejemplo, Nabar et al., 2006, prepararon por extrusión reactiva poli(butileno adipato-co-tereftalato) injertado con anhídrido maleico, para utilizarlo como agente compatibilizante de mezclas de almidón de maíz con alto contenido de amilosa y poli(butileno adipato-co-tereftalato). Con esta mezcla se elaboraron materiales espumados de almidón con densidades de 21 kg/m³ y un incremento en la resiliencia desde 84% (con respecto a la mezcla sin compatibilizante) hasta el 95%. Además el material espumado exhibió mejoras en las propiedades hidrofóbicas en términos de ganancia de masa y estabilidad dimensional durante la absorción de la humedad.

En el caso de las mezclas de almidón/PVA para mejorar la compatibilidad y propiedades de la mezcla se utiliza preferentemente el entrecruzamiento, como por ejemplo, poli(etileno-co-ácido acrílico), glutaraldehído, ácido bórico, anhídrido maleico, hexametoximetilmelamina [Tang et al., 2011]

Otra alternativa para superar la limitante de la afinidad por el agua y la consecuente fragilidad del material a partir de almidón es el desarrollo de composites poliméricos, donde la matriz es reforzada con materiales de origen inorgánico [Narayani et al., 2009; Yoong Lee, et al., 2008] o lignocelulósico [Soykeabkaew et al., 2004]. Los refuerzos no solo incrementan las propiedades mecánicas, sino que también mejoran las propiedades físicas, tales como permeabilidad al agua o al oxígeno del material polimérico resultante.

Por otra parte, el empleo de arcilla del tipo monmorillonita no modificada como relleno (5% m/m) ha mejorado el módulo elásticos dinámico y la resistencia a la tracción de los materiales espumados en base a almidón (Soykeabkaew et al., 2015). Estas partículas inorgánicas aumentan la longitud del camino que tiene que recorrer el agua (tortuosidad), y con ello reducen la difusión de la misma a través del material. Asimismo, la arcilla no exfoliada absorbe el agua en su espacio interlaminar, proporcionando una barrera adicional al agua.

Como se ha mencionado la susceptibilidad al agua y el bajo desempeño mecánico de los materiales espumados en base a almidón con respecto al EPS es lo que limita su aplicación en el envasado de alimentos, en particular aquellos con alta actividad de agua como la carne de ave trozada. A la fecha, no han sido reportados productos comerciales que aborden el reemplazo de materiales de PSE por materiales espumados en base a almidón. A pesar de que con el EPS se elaboran bandejas autoabsorbentes para la comercialización de productos cárnicos, que no son deseables en programas de reciclaje, debido a su baja densidad y a que los exudados absorbidos en la bandeja constituyen en un foco de contaminación microbiológica.

A continuación se presentan algunas patentes vinculadas con la presente tecnología:

1.- Patente 4,863,655 (Lacourse et al.), denominada: "Biodegradable packaging material and the method of preparation thereof". Se divulga un material biodegradable para embalaje que comprende almidón expandido alto en amilosa

que contiene al menos 45% en peso de amilosa; dicho producto expandido tiene baja densidad y una estructura cerrada con buena elasticidad y compresibilidad. Además se divulga un método para preparar dicho material.

2.- Patente 5,797,984 (Billmers et al.), denominada: "Water resistant starch based foams". Se protege un producto de almidón expandido resistente al agua y a la alta humedad, el cual comprende derivados de almidón hidrofóbico. Además se resguarda un método para elaborar el producto, donde el almidón es expandido por extrusión.

3.- Solicitud de patente US 2007/0254970 (Kitamura), denominada: "Biodegradable foam for sheet, process for producing the same, biodegradable molding from the foam and process for producing the same". Se describe una composición y un proceso de obtención por extrusión de láminas espumadas en base a almidón con características biodegradables, resistentes al calor y moldeables. La composición contiene polvo de cáscara de arroz, almidón y una o más resinas biodegradables.

4.- Patente US 7,638,560 (Narayan et al.), denominada: "Thermoplastic and polymer foams and method of preparation thereof". Se divulga un copolímero de almidón-poliéster injertado y un copolímero químicamente modificado de almidón-poliéster injertado, comprendiendo un almidón químicamente modificado o un producto químicamente modificado de almidón-nanoarcilla. La composición puede ser producida continuamente en una extrusora co-rotante de doble tornillo en presencia de un agente de expansión. Las espumas son biodegradables.

5.- Solicitud de patente US2010/0199884 (Rocha et al.), denominada "Composition for producing starch foam resistant to moisture and freeze-thaw cycles". Se hace mención a una formulación para elaborar espumas de almidón resistente a ciclos de congelación, útil como material de embalaje. La composición consiste de una pasta de almidón y agua procesados en caliente. Adicionalmente se incorpora taco, carbonato de calcio, bentonita, mica, ilita.

6.- Solicitud de patente CN102174215 (Chen), denominada "Method for preparing starch-based biodegradable packing container". Se describe un método para elaborar un contenedor para almacenaje de congelados a base de almidón biodegradable, que comprende: adicionar almidón vegetal en un mezclador de alta velocidad, adicionar un agente humectante y mezclar, adicionar un compatibilizante, un antioxidante, un agente endurecimiento, un polietileno de alto peso molecular, polietileno copolímero random, un estabilizador, un agente antibacteriano y un agente de coloración de manera uniforme a la mezcla, adicionar a una extrusora de

doble husillo, luego aplicar presión hasta obtener una lámina, y elaborar el contenedor.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente tecnología corresponde a un material espumado útil para el envasado de alimentos con alta actividad de agua y su proceso de elaboración. Específicamente, este material espumado en base a almidón puede ser utilizado en la fabricación de envases rígidos para la conservación de alimentos, tales como, productos cárnicos con alta actividad de agua, frutas, verduras y quesos.

Este material espumado presenta propiedades antibacterianas, hidrofóbicas y estabilidad dimensional durante la adsorción de agua, lo cual ventajosamente no afecta las propiedades organolépticas de los alimentados conservados en los envases fabricados a partir de este material. Esto se debe a la alta resistencia mecánica que presenta el material espumado al estar en contacto con agua, y por su alta capacidad de absorción de jugos o exudados que la carne presente.

Específicamente, el material espumado comprende al menos los siguientes componentes:

- I. 44 – 60 % en peso de almidón de papa con una humedad entre 17 - 22%;
- II. 0,1 – 2 % en peso de anhídrido maleico como agente entrecruzante;
- III. 6 – 15 % de polivinil alcohol completamente hidrolizado con peso molecular entre 100.000 - 130.000 g/mol;
- IV. 0,3 – 4 % de relleno inorgánico del tipo nanoarcilla no modificada;
- V. 10 – 20 % de glicerol como agente plastificante;
- VI. 15 – 35 % en peso de ácido poliláctico (PLA);
- VII. 0,01 – 3,0 % de agente espumante de tipo físico o químico, preferentemente, gases del tipo dióxido de carbono, nitrógeno, butano y pentano, o materiales sólidos como azodicarbonamida; y
- VIII. 1 - 5 % m/m de nisina – grado alimenticio, como agente antibacteriano.

Donde el polivinil alcohol completamente hidrolizado aporta al material mayor resistencia al agua a temperatura ambiente, y su peso molecular influye en la viscosidad y procesamiento de la mezcla. A su vez, el relleno inorgánico otorga mayor resistencia mecánica al material y aumenta la impermeabilidad del material al paso de vapores y gases. Esto último es útil cuando se envasan alimentos susceptibles a deteriorarse en presencia de oxígeno.

Por otra parte, el proceso para obtener el material espumado comprende al menos las siguientes etapas:

a.- Premezcla de almidón y aditivos: primero se mezclan los componentes secos, para lo cual se adiciona el almidón de papa con 17 - 22% de humedad, el anhídrido maleico, el polivinil alcohol completamente hidrolizado y el relleno inorgánico. Esta mezcla de sólidos se realiza en un mezclador de alta velocidad (800 - 1400 rpm) durante 10 - 20 minutos para garantizar un alto grado de homogeneidad del material. A continuación, se agrega el glicerol sobre la superficie de la mezcla y se mezclan los ingredientes nuevamente durante 20 - 30 minutos a 800 -1500 rpm.

b.- Primera etapa de extrusión y peletizado: la mezcla obtenida en la etapa (a) se somete a una etapa de extrusión, lo cual genera filamentos de almidón termoplástico. Para ello, se utiliza una extrusora de doble tornillo co-rotatorio, con relación L/D de 40. Los tornillos tienen un diámetro de 26 mm y poseen una configuración mixta con zonas de transporte y de amasamiento. Se considera una tolva de alimentación con regulación de flujo. Las variables de operación controlables son el perfil de temperaturas a lo largo del cilindro y la velocidad de alimentación al sistema. La velocidad de alimentación se encuentra en el rango entre 5 – 15 kg/h, debido a que el almidón húmedo restringe el flujo másico que es transferido hacia la extrusora. Las temperaturas de operación para mezclas de almidón dependen de la concentración de éste en la mezcla y del contenido de humedad, la cual varía entre 80 - 130°C. La presión es dependiente del proceso y se puede regular mediante inyección de gases (inyectados en la zona final del barril en concentraciones de hasta 5% en peso) u otros agentes de expansión y/o venteos ubicados a lo largo del barril de la extrusora en proporción de hasta 3% con respecto a la masa fundida.

Los filamentos de almidón termoplástico (TPS) son enfriados rápidamente mediante convención forzada para evitar que el material se aglutine durante su almacenamiento. Los filamentos de TPS enfriados a temperatura ambiente se peletizan utilizando un peletizador con un cuchillo rotatorio. La velocidad de giro del cuchillo depende de la tasa de producción de los filamentos, para lo cual se utiliza preferentemente un rango entre 20 - 50 rpm. El material peletizado puede ser almacenado en un recipiente cerrado en condiciones de baja humedad, donde la temperatura no debe exceder 30°C, hasta realizar la etapa (c), aunque no es recomendable su almacenamiento por más de 5 días para evitar la retrodegradación del almidón.

c.- Adición de PLA, agente espumante y nisina: el material peletizado se mezcla con PLA, en un mezclador de alta velocidad (800 - 1400 rpm) a temperatura ambiente. La concentración de PLA depende de las propiedades deseadas del material espumado, por ejemplo, resistencia al agua, resistencia mecánica y tasa de biodegradación. A la mezcla se le adiciona el agente espumante para disminuir la densidad, y la nisina que aporta las propiedades antibacterianas. Es requisito que el material final no afecte las propiedades de la carne al entrar en contacto con esto, por lo cual las concentraciones utilizadas del agente antimicrobiano se encuentran dentro de los límites permitidos por la FDA.

d.- Segunda etapa de extrusión y obtención de lámina de material espumado: la mezcla obtenida en la etapa (c) se debe someter a una segunda etapa de extrusión. La mezcla se adiciona a través de una tolva dosificadora hacia la extrusora, la cual opera a una temperatura entre 125 - 160 °C, con 50°C para la zona de alimentación; y una velocidad de alimentación en el rango 8 - 15 kg/h. Opcionalmente, en caso de utilizar dos extrusoras en serie, es posible obviar al etapa (c), ya que de esta forma el material procesado en la primera etapa de extrusión fluye hasta la segunda extrusora sin la necesidad de ser peletizado. En este caso, el espumante, nisina y PLA se añaden en la segunda extrusora.

e.- Etapa de termoformado: la lámina obtenida en la segunda etapa de extrusión de al menos 25 cm de ancho se somete a un proceso de termoformado en rango de temperatura de 40 – 100°C y por 0,1 - 90 segundos. El molde metálico utilizado para la obtención del envase presenta orificios en las zonas mayor deformación, para lograr un mejor acabado del producto final.

Las ventajas del material espumado para su uso preferente en alimentos con alta actividad de agua se resumen en: elevada capacidad de hinchamiento sin perder su estabilidad dimensional; compostabilidad; baja densidad comparada con los materiales compostables existentes en el mercado; propiedades mecánicas adecuadas; inhibición de patógenos de alimentos por contacto; no afecta las propiedades organolépticas (color y aroma) del alimentos; no promueve la oxidación lipídica y la proliferación de aerobios mesófilos y otros patógenos en la carne envasada.

EJEMPLOS DE APLICACIÓN

1.- Evaluación de las propiedades del material espumado en base a almidón.

Se elaboró un material espumado en base almidón utilizando la siguiente composición: 44,9 % en peso almidón de papa; 11,2% en peso de glicerol, 0,45% en peso de anhídrido maleico; 8,98% de polivinilalcohol; 0,45% en peso de arcilla no modificada; 30 % en peso de ácido poliláctico, 2% de azodicarbonamida; donde ensayó con una muestra sin nisina (A1%) y otra con 2% de nisina (A1% nisina).

El procedimiento para elaborar dicho material comprende las siguientes etapas:

a.- Premezcla: el almidón de papa con 19,5% de humedad, el anhídrido maleico, el polivinilalcohol completamente hidrolizado, y la arcilla (Nanoclay) se mezclaron durante 15 min a 1200 rpm en mezclador de sólido de altas revoluciones. Transcurrido este tiempo se agregó el glicerol y se mezcló nuevamente durante 25 min a 1200 rpm. La temperatura del mezclador no excedió los 45°C.

b.- Primera etapa de extrusión: la mezcla de la etapa (a) se procesó por extrusión utilizando una extrusora de doble husillo co-rotatoria (diámetro del husillo = 26 mm y L/D = 40) con siete zonas de calentamiento. La temperatura en la zona de alimentación fue de 50°C y de las restantes 6 zonas a 130°C. La velocidad de rotación de tornillos a mantuvo constante a 200 rpm y la velocidad de alimentación fue de 10 kg/h. Los filamentos de almidón termoplástico se peletizaron en un peletizador con cuchillo rotatorio.

c.- Segunda etapa de extrusión: el pellet de la etapa (b) se mezcló con ácido poliláctico, azodicarbonamida y nisina en mezclador de sólido a 1200 rpm durante 5 min, previo a la extrusión y se dosificó en una sola tolva a 15 kg/h. Se utilizaron las mismas condiciones de la etapa (b) exceptuando la temperatura de las 6 zonas que fue de 150°C. El cabezal utilizado fue de lámina plana con dimensiones de 3,5 mm alto por 75 mm de ancho. La lámina extruida se enfrió directamente con un ventilador.

1.1.- Determinación de las propiedades del material espumado

Para verificar las propiedades del material espumado obtenido se realizaron las siguientes pruebas: densidad; capacidad de hinchamiento; índice de absorción de

agua; índice de fluidez en fundido; resistencia a la flexión; módulo de elasticidad a la flexión; estabilidad térmica; actividad antimicrobiana; y porcentaje de biodegradabilidad. En la Tabla 1 se resumen las propiedades del material espumado.

a.- Densidad: este ensayo se realizó por el método de desplazamiento de agua (Glen, 2001). Se calculó la masa de trozos de láminas de material de 2 x 2 cm y con un espesor que fluctuaba entre 3 y 5 cm. Los trozos se sumergieron en una probeta con agua destilada y se determinó el volumen de agua desplazada. Los ensayos se realizaron por triplicado y se reportó la densidad en g/cm^3 .

La densidad del material espumado fue alrededor de 1 g/cm^3 , la cual es superior al del EPS, pero inferior alrededor de 50% a los componentes mayoritarios de la composición, almidón y PLA. No se reportaron diferencias entre la densidad del material espumado aditivado con nisina y sin nisina.

b.- Capacidad de hinchamiento: se determinó según el procedimiento descrito por Nunthanid *et al.* (2001). Trozos del material espumado con dimensiones de 2 x 2 cm se sumergieron en agua destilada por 3 h a temperatura ambiente. El espesor de las muestras se midió antes y después de la inmersión. Se reportó la diferencia porcentual de volúmenes.

La capacidad de hinchamiento del material espumado en base a almidón fue superior al del EPS, lo que está relacionado con el elevado poder de absorción del material espumado. No se evidenciaron diferencias en cuanto a la capacidad de hinchamiento del material aditivado con nisina y sin nisina.

c.- Índice de absorción de agua: se determinó de acuerdo a la norma ASTM D570-98. Láminas del material espumado con 76,2 mm de largo por 25,4 mm de ancho se acondicionaron en estufa a $50 \pm 3^\circ\text{C}$ por 24 h, se enfriaron en desecador e inmediatamente se pesaron con precisión de 0,001 g (peso condicionado). Las láminas condicionadas se sumergieron en agua destilada a temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Se sumergió primero por el borde de la muestra y luego completamente. Después de 2h de inmersión las láminas se removieron del agua, se secaron y se pesaron inmediatamente con una precisión de 0,001 g. Las láminas pesadas nuevamente se sumergieron en agua por 24 h. Transcurrido este tiempo se pesaron,

este último es considerado como peso húmedo. La capacidad de adsorción de agua se reportó como diferencia porcentual de la masa.

El agente antimicrobiano, nisina, no influyó en el índice de absorción de agua del material espumado a las 2 horas de exposición. Sin embargo, al aumentar el tiempo exposición en medio acuoso, el material espumado aditivado con nisina presentó menor índice de absorción de agua, lo que puede estar relacionado con la liberación de agente antimicrobiano al medio, favoreciendo así la actividad antimicrobiana del material espumado en base a almidón en contacto con alimentos de alta actividad de agua. La estabilidad dimensional del material espumado en base a almidón no se afectó a pesar absorber casi el 30 % en peso de agua.

d.- Índice de fluidez en fundido (MFI): se determinó en el material espumado en un Melt Flow R a 163°C y con 5,0 kg según la norma ASTM D 1238. Los valores de MFI reportados fueron el promedio de al menos 5 mediciones.

El índice de fluidez del material es una medida de la viscosidad del material, y es de gran utilidad en el procesamiento por extrusión de los materiales poliméricos. Los valores de MFI del material espumado en base a almidón aditivado con y sin nisina fueron similares, sugiriendo que el agente antimicrobiano no influyó en el comportamiento reológico del material. No se reporta el MFI del EPS, debido a que su temperatura de fusión es superior a la del material espumado en base a almidón y para fines prácticos no se podrían comparar los valores de MFI.

e.- La resistencia a la flexión al 2% de deformación y el módulo de elasticidad se realizó de acuerdo a la norma ASTM D-790/97 en un equipo de ensayos universales Instron, modelo 4465. Los ensayos de flexión se realizaron a una velocidad de 1,23 mm/min y hasta una deformación del 2%. El número de muestras analizadas fue al menos 5.

Las propiedades mecánicas de flexión de material espumado, resistencia a la flexión y el módulo de elasticidad, fueron superiores a las del EPS. La rigidez del material espumado en base a almidón es útil para la fabricación de contenedores o envases de alimentos resistentes a la deformación, permitiendo almacenar mayores contenidos de alimentos o alimentos de peso específico más elevado como las frutas. El agente antimicrobiano, nisina, no afectó los resultados de las propiedades mecánicas de flexión del material espumado en base a almidón.

f. La morfología del material espumado se determinó a través de microscopía electrónica de barrido con 50x de amplificación. El material espumado presentó una morfología de celda abierta con paredes no definidas, donde las celdas se distribuyeron homogéneamente en la superficie de fractura del material. En las imágenes de microscopía (Figura 1, donde (a) representa EPS; (b) a material espumado en base almidón, A1%; y (c) a material espumado en base a almidón con 2% de nisina, A1% nisina) no se encontraron diferencias entre las dos formulaciones de material espumado estudiadas. La morfología de la celda explica por qué la densidad del material espumado en base a almidón es superior al del EPS.

g.- Estabilidad térmica: se determinó mediante el análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera inerte de nitrógeno a 10 °C/min de velocidad de calentamiento y en un rango de temperaturas entre 25 - 250°C. Se reportó la temperatura a la cual ocurrió el 10% de la pérdida de masa la muestra, T_{-10%}. La estabilidad térmica del material espumado fue menor a la del EPS. No se evidenció diferencias en cuanto a la estabilidad térmica del material espumado aditivado con y sin nisina, sugiriendo que la nisina no afecta la estabilidad térmica de dicho material.

h.- Actividad antimicrobiana: se ensayó por contacto directo del material espumado, previamente esterilizado por 30 min con radiación UV, en un medio de cultivo con una carga microbiana de concentración equivalente a McFarland 0,5. Trozos de 2 x 2 cm de material se depositaron en placas petri y se les incorporó agar Müller-Hilton inoculados homogéneamente con *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Escherichia coli* ATCC 25922 o *Salmonella enterica* ATCC 13076. Luego se incubó por 24 horas a 37°C en aerobiosis. La presencia de un halo de inhibición indica que existe actividad antimicrobiana del material por contacto. El ensayo se realizó por triplicado.

El material espumado en base a almidón con 2 % de nisina exhibió un halo de inhibición de 1,7 mm frente a las 3 cepas *S. aureus* (Figura 2, donde (a) representa EPS; (b) a material espumado en base almidón, A1%; y (c) a material espumado en base a almidón con 2% de nisina, A1% nisina), *E. coli* (Figura 3, donde (a) representa EPS; (b) a material espumado en base almidón, A1%; y (c) a material espumado en base a almidón con 2% de nisina, A1% nisina) y *S. enterica* (Figura 4, donde (a) representa EPS; (b) a material espumado en base almidón, A1%; y (c) a material espumado en base a almidón con 2% de nisina, A1% nisina). En cambio, el control EPS y el material espumado en base a almidón sin nisina no se observaron

los halos de inhibición. La incorporación de la nisina a la formulación del material espumado le confirió a éste propiedades antimicrobianas por contacto, lo cual es una ventaja para el envasado de productos alimenticios, en especial aquellos con alta actividad de agua, ya que la salmuera retenida en la bandeja no alcanza rápidamente la temperatura de almacenamiento, propiciando la proliferación de microorganismos que contaminan el producto envasado. Entonces, la carne en contacto con el material espumado aditivado con nisina poseerá protección antibacteriana, disminuyendo la probabilidad de contaminación al consumidor.

i.- Porcentaje de biodegradabilidad en función de la proporción de CO₂ liberado: este ensayo se llevó a cabo de acuerdo a la Norma ASTM 5988. En un recipiente hermético se mezclaron 500 g de suelo y compost con una masa molida de material espumado en base a almidón equivalente a 1 gramo de carbón orgánico. La relación carbono/nitrógeno y pH de la mezcla suelo:compost oscilaron entre 10:1 - 20:1 y entre 6 - 8, respectivamente. El CO₂ se recogió en vaso precipitado con 50 mL de solución de hidróxido de potasio 0,5 N, la cual fue valorada con ácido clorhídrico 0,25 N.

La variación acumulativa de CO₂ en tiempo se graficó como porcentaje de biodegradación versus tiempo (Figura 5). A los 60 días el material espumado en base a almidón, previamente molido, generó el 60% de CO₂ equivalente a su contenido de carbono, indicando su biodegradación en las condiciones de compostabilidad ensayadas.

Tabla 1. Propiedades del material espumado en base a almidón con y sin nisina.

Propiedad	EPS	A1%	A1%+nisina
Densidad (g/cm ³) ^a	0,04	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1
% hinchamiento	0,84 ± 0,06	5,1 ± 0,6	5,3 ± 0,2
% absorción de agua 2 h	-	31 ± 2	31 ± 3
% absorción de agua 24 h	-	37,3 ± 0,1	23 ± 2
MFI	-	40 ± 4	52 ± 6
Resistencia a la flexión al 2% de deformación (MPa)	0,55 ± 0,01	1,22 ± 0,06	1,4 ± 0,4
Módulo de elasticidad (MPa)	0,36 ± 0,04	1,67 ± 0,07	1,84 ± 0,09
T-10% (°C)	> 250	188	188

A1% material espumado en base a almidón
A1% material espumado en base a almidón con 2% de nisina

Estas pruebas permitieron determinar que efectivamente el material obtenido presentó propiedades antimicrobianas, alta capacidad de hinchamiento sin detrimento de perder su estabilidad dimensional, distribución homogénea de poros, estabilidad térmica en el procesamiento por extrusión a temperaturas inferiores a 188°C, y adecuadas propiedades mecánicas de flexión.

1.2.- Evaluación del material espumado frente a alimentos frescos.

Para determinar el comportamiento de las láminas del material espumado en contacto con alimentos frescos, se realizaron pruebas físicas y organolépticas en carne de pollo. La metodología utilizada se detalla a continuación:

Se ensayaron dos cortes de pollo, trutros y pechugas, los cuales se almacenaron en contacto con láminas del material espumado en base a almidón por un intervalo de 10 días y se conservaron a 2°C. Adicionalmente, las muestras se recubrieron con films plástico. Como control se utilizaron láminas de EPS de grado alimenticio. Los ensayos se realizaron por triplicado y se muestreó la carne de ave al día 1, día 4, y día 8 después de la faena. Asimismo, se evaluaron dos tratamientos por separado:

- Tratamiento 1: comparación del material espumado sin agente antimicrobiano (A1%) con el control y los dos cortes de pollo, y
- Tratamiento 2: comparación del material espumado con agente antimicrobiano (A1% nisina) y el control, utilizándose solamente el corte de pechuga.

Los ensayos de evaluación sensorial, detección de *Salmonella sp* y de *E. coli*, el recuento de aerobios mesófilos (RAM) de la carne envasada en las láminas de material espumado en base a almidón se realizaron en uno solo de los tratamientos. En particular la detección de *Salmonella sp* y *E. coli* se determinó en el primer tratamiento con el material sin la incorporación de agentes antimicrobianos y al comprobarse la ausencia de estos patógenos en la carne, se procedió a realizar el RAM en el material espumado aditivado con el agente microbiano. El ensayo de la evaluación sensorial de la carne de ave por un panel semientrenado se requirió solo en el primer tratamiento para descartar los aquellos parámetros subjetivos que podrían provocar el rechazo del consumidor. Sin embargo, los ensayos de medición

de pH y del color, que proporcionan parámetros objetivos de la carne, se determinaron en ambos tratamientos.

El detalle de los ensayos realizados a la carne de ave en contacto con las láminas del material espumado se presenta a continuación:

i.- Medición de pH: éste se midió en la cara superior de las muestras de carne (en contacto con el film plástico) e inferior (en contacto con la superficie de la lámina de material espumado). Se utilizó un pHmetro portátil (Hanna Instruments HI 8424 microcomputer, Amorim, Povoá De Varzin, Portugal) provisto de un electrodo y un termómetro de penetración, con calibración previa utilizando búferes de pH 4 y 7.

ii.- Primer tratamiento:

En la Tabla 2 se presentan los valores de pH de la carne de pollo durante el almacenamiento en refrigeración. En general, el pH se mantuvo constante durante el tiempo de almacenamiento ($P > 0,05$). En los cambios *post mortem* de la carne la disminución del pH suele ocurrir, debido a la transformación de glucógeno en ácido láctico (Wang et al., 2013). Entre tratamientos sólo se observaron diferencias significativas ($P \leq 0,05$) en el pH de la carne en el día 8, en la cara inferior de la pechuga. Estas variaciones de pH podrían influir en la calidad de la carne, ya que el pH afecta la conformación de las proteínas, lo que puede causar cambios en la capacidad de retención de agua, lo cual a su vez afecta otras propiedades como: pérdidas por goteo, jugosidad, textura, color (García et al., 2010).

Tabla 2. pH de la carne de pollo pechuga envasada en láminas del material espumado en base a almidón y de EPS durante el almacenamiento.

Tratamiento	Día 1	Día 4	Día 8
pH cara superior			
EPS	5,93 aA	6,04 aA	5,99 aA
A1%	5,93 aA	6,01 aA	5,99 aA
pH cara inferior			
EPS	5,93 aA	6,09 aA	6,11 bA
A1%	5,93 aA	5,96 aA	6,00 abA

a, b: corresponden a diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tratamientos en cada tiempo de almacenamiento y superficie de la carne.

A, B: corresponden a diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tiempos de almacenamiento en cada tratamiento y superficie de la carne.

i.ii.- Segundo tratamiento:

Dentro de los parámetros físicos, el pH de la carne no varió durante el tiempo de almacenamiento ($P > 0,05$), ver Tabla 3. Sin embargo, en el día 4 el pH de la cara inferior de la pechuga del tratamiento A1%+nisina fue menor ($P \leq 0,05$) que al inicio del ensayo, manteniéndose estable al día 8. La formación de ácido láctico *post mortem* provocó una disminución del pH de la carne (Wang et al., 2013), lo cual no se evidenció en los otros casos. No se observaron diferencias significativas ($P > 0,05$) entre tratamientos en el pH de la carne, por lo que el pH no varió al utilizar las láminas espumadas en base a almidón.

Tabla 3. pH de la carne de pollo pechuga envasada en láminas del material espumado en base a almidón y de EPS durante el almacenamiento.

Tratamiento	Día 1	Día 4	Día 8
pH cara superior			
PE	6,20 aA	6,08 aA	6,04 aA
A1%+nisina	6,20 aA	6,19 aA	6,05 aA
pH cara inferior			
PE	6,33 aA	6,10 aA	6,00 aA
A1%+nisina	6,33 aA	5,97 aB	5,88 aB

a, b: corresponden a diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tratamientos en cada tiempo de almacenamiento y superficie de la carne.

A, B: corresponden a diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tiempos de almacenamiento en cada tratamiento y superficie de la carne.

ii.- Medición del color: este parámetro se midió en la cara superior e inferior de las muestras de carne, utilizando un colorímetro Hunter Lab 45/0 Color Quest (Hunter Associates Laboratory., Inc, Reston, Virginia, USA). Se midieron las coordenadas de color L^* , a^* , b^* (espacio CIELab). La coordenada L^* corresponde a la luminosidad y puede tomar valores entre 0 y 100. Las coordenadas colorimétricas a^* y b^* forman un plano perpendicular a L^* . La coordenada a^* corresponde a la intensidad de rojo, si $a^* > 0$, se acerca al rojo, y si $a^* < 0$ hacia el verde. La coordenada b^* corresponde a la intensidad de amarillo, si $b^* > 0$ se acerca al amarillo, y si $b^* < 0$, hacia el azul (Hunter Associates Laboratory, 2008). Se determinaron los parámetros de color: Cromo (C^*), ángulo de Tono (h) y diferencia de color (ΔE), cuyas ecuaciones son las siguientes:

$$C^* = (a^2 + b^2)^{1/2} \quad (1)$$

$$h = \arctan(b^* / a^*) \quad (2)$$

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2}$$

Donde: L_1^* , a_1^* y b_1^* corresponden a las coordenadas de color promedio de las muestras en el día 1. L_2^* , a_2^* y b_2^* corresponden a las coordenadas de color promedio de las muestras envasadas en las láminas del material espumado (día 4, día 8).

ii.i.- Primer tratamiento:

Los parámetros de color de la pechuga envasada en diferentes láminas de material espumado en el día 4 de almacenamiento se presentan en la Tabla 4. Al igual que en el trutro tampoco se presentaron diferencias significativas ($P > 0,05$) en los parámetros de luminosidad (L^*), intensidad de rojo-verde (a^*), intensidad de amarillo-azul (b^*) y ángulo de tono (h°). La pechuga en bandejas PE, tanto en la cara superior como la inferior, presentaron un croma (C^*) menor ($P \leq 0,05$) que la carne envasada en los prototipos de bandejas en base a almidón. Se presentó una menor diferencia de color (ΔE) en la cara superior de la carne envasada en bandejas PE ($P \leq 0,05$), magnitud que no fue fácilmente perceptible.

Tabla 4. Parámetros de color de la carne de pollo pechuga envasada en láminas del material espumado en base a almidón y del EPS en el día 4 de almacenamiento.

Tratamiento	L^*	a^*	b^*	c^*	h°	ΔE
	Cara superior					
PE	59,50 a	3,27 a	11,06 a	8,84 a	16,47 a	4,85 a
A1%	58,12 a	3,11 a	12,51 a	9,63 b	13,95 a	6,35 b
	Cara inferior					
PE	55,64 a	2,98 a	13,14 a	9,81 a	12,79 a	6,09 a
A1%	53,20 a	4,70 a	14,42 a	10,85 b	18,04 a	6,93 a

a,b: corresponden a diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tratamientos en cada superficie de la carne.

ii.ii.- Segundo tratamiento:

En la Tabla 5 se presentan los parámetros de color de la pechuga envasada en diferentes bandejas en el día 4 de almacenamiento. No se observó diferencias significativas ($P > 0,05$) en los parámetros de color medidos en la cara superior de la carne. Sin embargo, en la cara inferior de ésta, la luminosidad (L^*) y el ángulo de tono (h) fueron mayores ($P \leq 0,05$) en la carne envasada en láminas de EPS. Un ángulo de tono mayor acercándose a 90° indica un tono más cercano al naranja (Konica Minolta, 2003). Además, en la cara inferior de la carne envasada en la lámina de EPS se presentó una menor diferencia de color (ΔE) ($P \leq 0,05$) con

respecto al color de la carne en el día 1. No se presentaron diferencias significativas ($P>0,05$) en este parámetro en la carne de pechuga envasada láminas del tratamiento A1% (sin nisina) en la cara inferior, pero sí en la cara superior. Las diferencias de color encontradas en el tratamiento A1%+nisina fueron perceptibles por el ojo humano (LaCie, 2006).

Tabla 5. Parámetros de color de la carne de pollo pechuga envasada en láminas del material espumado en base a almidón y de EPS en el día 4 de almacenamiento.

Tratamiento	L*	a*	b*	C*	h	ΔE
Cara superior						
EPS	57,42 a	4,79 a	14,62 a	15,39 a	72,13 a	3,49 a
A1%+nisina	56,70 a	4,63 a	15,56 a	16,25 a	73,93 a	4,88 a
Cara inferior						
EPS	57,22 b	3,46 a	16,17 a	16,54 a	78,00 b	4,97 a
A1%+nisina	52,73 a	5,80 a	17,04 a	18,02 a	71,59 a	9,10 b

a, b: corresponde a diferencias significativas ($P\leq 0,05$) entre tratamientos en cada superficie de la carne.

iii.- Ganancia de peso del material: este parámetro se determinó pesando las muestras los días 4 y 8. Los resultados se expresaron en porcentaje con respecto al peso inicial.

iii.i.- Primer tratamiento:

Para el envasado de productos cárnicos se requieren materiales que absorban líquido, debido a las pérdidas por goteo que ocurren durante el almacenamiento. En la Tabla 6 se observa que la lámina de material espumado en base a almidón presentó mayor ganancia de peso cuando ésta estuvo en contacto con la carne de trutro ($P\leq 0,05$). Sin embargo, en la carne de pechuga no se presentaron diferencias significativas en la ganancia de peso de las láminas de material espumado ($P>0,05$) con respecto al EPS.

Tabla 6. Ganancia de peso (%) de las láminas del material espumado en base a almidón y de EPS durante el almacenamiento de carne de pollo.

Tratamiento	Ganancia de peso del material (%)	
	Día 4	Día 8
Trutro		
PE	7,37 a	8,60 a
A1%	14,18 b	16,66 b
Pechuga		
PE	9,66 a	9,23 a
A1%	15,66 a	16,14 a

a, b: corresponden a diferencias significativas ($P\leq 0,05$) entre tratamientos en cada tiempo de almacenamiento y corte de carne.

iii.ii.- Segundo tratamiento:

En cuanto a la ganancia de peso de las bandejas no se presentaron diferencias significativas entre tratamientos ($P>0,05$), aumentando el peso las bandejas entre 7,92% y 14,39% (Tabla 7).

Tabla 7. Ganancia de peso de las láminas del material espumado y el EPS bandejas durante el almacenamiento.

Tratamiento	Ganancia de peso del material (%)	
	Día 4	Día 8
EPS	9,33 a	7,92 a
A1%+nisina	10,91 a	14,39 a

No hubo diferencias significativas ($P\leq 0,05$) entre tratamientos en cada tiempo de almacenamiento.

iv.- Oxidación lipídica: es una de las principales causas del deterioro de la calidad de la carne durante el almacenamiento, reduciendo la estabilidad y aceptabilidad de los alimentos, factor decisivo a la hora de determinar el tiempo de conservación de los alimentos (Soyer et al., 2010; Barboza, 2014). El índice de TBA es un indicador de la rancidez de los lípidos en los productos cárnicos y proporciona una información útil sobre la oxidación lipídica (Zanardi, 2002).

En este estudio la oxidación lipídica se determinó mediante la metodología basada en el índice de sustancias reactivas con el ácido tiobarbitúrico (TBA), la cual mide el contenido de malonaldehído, producto secundario de la oxidación de los lípidos (Reza, 2011; Vicario et al., 1997). En este caso, las mediciones se realizaron en duplicado para ambos cortes de carne (pechuga y trutro). Se tomaron 5 g de muestra de carne y se mezclaron y homogeneizaron con 50 mL de disolución de ácido tricloroacético al 20% (TCA) y 2,5 mL de solución antioxidante (0,1% galato de propilo (PG) y 0,1% ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). La mezcla resultante se filtró a través de un papel filtro Whatman N°1 y se centrifugó por 2 min a 4000 rpm. Se tomaron 3 mL del filtrado y se mezclaron con 5 mL de ácido tiobarbitúrico 0,02 M (Reza & Motamedi, 2010). La disolución se incubó durante 30 min a 70°C en baño termoregurable con agitación suave y después se enfrió en un baño de hielo durante 5 min, dejándose en reposo por 45 min a temperatura ambiente. Se midió la absorbancia a 532 nm utilizando un espectrofotómetro UV-visible Spectroquant® pharo 300. Finalmente, el valor del índice de TBA se expresó en miligramos por kilogramo de carne (mg MDA/kg) y se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Valor TBA} = K \cdot A532$$

Donde A es la absorbancia de la muestra a 532 nm, y K es la constante de 7,8 reportada para carnes de ave (Tarladgis et al., 1960).

iv.i.- Primer tratamiento:

En este estudio la oxidación medida como índice de TBA (mg MDA/g) en la carne de pollo (pechuga y trutro) en todos los tratamientos fue aumentando a medida que pasaban los días de almacenamiento. En la Tabla 8 se puede observar que desde el día 4 de refrigeración hasta finalizar el almacenamiento, la muestra A1% presentó mayor oxidación lipídica en comparación a las con el EPS ($P < 0,05$) para ambos cortes pechuga y trutro. Los valores de malonaldehído se triplicaron con respecto al control (EPS) en los primeros cuatro días de almacenamiento. Al día 8 el contenido de malonaldehído en las muestras A1% se duplicó. El aumento en la oxidación lipídica en carne de pollo en contacto con las láminas de material espumado en base a almidón se puede atribuir a la celda abierta de este material, que facilitó la difusión del oxígeno, y que no era del todo contrarrestada por la presencia de la arcilla, relleno inorgánico de barrera. La presencia de oxígeno es el factor endógeno más crítico que influye en el aumento de la oxidación de lipídica (Patsias et al., 2005; Mcmillin et al., 2008). Además, se debe considerar que la mayor humedad absorbida y retenida en el material espumado en base a almidón potencia la oxidación de lípidos de la carne de pollo.

Al día 8 de almacenamiento el corte de trutro de pollo presentó mayor oxidación que la muestra de pechuga. Esto se atribuye a un mayor contenido de lípidos y sustancias pro-oxidativa (hemoglobina, mioglobina, hierro) presentes en los músculos oscuros que identifican a la carne de trutro, siendo este tipo de corte más susceptible a la oxidación lipídica (Mcmillin et al., 2008; Eymard et al., 2009; Soyer et al., 2010; Bekhit et al., 2013).

Los productos que contienen valores de TBA inferiores a 1,0 mg MDA/kg se consideran frescos y aceptables en término de rancidez de lípidos (Ockemar y Li, 1999), por lo tanto, en ambos cortes (pechuga y trutro) en este estudio estaban dentro de los rangos aceptables para el consumo humano.

Tabla 8. Índice de TBA (mg MDA/kg) en carne de pollo (pechuga y trutro) envasada láminas del material espumado en base a almidón y de EPS almacenadas durante 8 días a 4°C.

Tratamiento	Día 0	Día 4	Día 8
	Pechuga		
A1%	0,15a	0,35b	0,43b
EPS	0,15a	0,11a	0,20a
Trutro			
A1%	0,19a	0,33b	0,49b
EPS	0,19a	0,18a	0,25a

Letras iguales en forma vertical indican que no existen diferencias significativas ($p > 0,05$) según test de Tukey.

iv.ii.- Segundo tratamiento:

El índice de oxidación lipídica de la carne de pollo no se afectó por el tipo de material usado en su almacenamiento ($P > 0,05$), tal como se aprecia en la Tabla 9. Sin embargo, el tratamiento A1% + nisina tuvo un comportamiento mejor que el EPS, presentando un valor similar al encontrado en la carne fresca. Los valores del índice de oxidación lipídica en el tratamiento control mostraron un crecimiento exponencial durante el almacenamiento. No obstante, el índice de oxidación lipídica obtenida tanto en fresco como durante el almacenamiento, estaba dentro del rango considerado parámetro para carne fresca.

Tabla 9. Oxidación de lípidos de carne de pechuga de pollo envasada en láminas del material espumado en base a almidón y de EPS al día 4 y al día 8 de almacenamiento.

Tratamiento	Oxidación de lípidos mg MDA/kg de carne de		
	Día 0	Día 4	Día 8
EPS		0,4 ± 0,2 a	0,8 ± 0,3 a
A1%+nisina	0,22 ± 0,05	0,30 ± 0,09 a	0,5 ± 0,2 a

No hubo diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tratamientos en cada superficie de la carne.

v.- Evaluación sensorial: este ensayo se realizó por un panel integrado por 30 jueces, no involucrados en el estudio. El día 7 de almacenamiento de las muestras de carne de pechugas fueron cortadas en forma cúbica, con aristas de 1,5 cm. La evaluación consistió en medir las propiedades organolépticas, tales como, color, intensidad de aroma y aceptación. Las muestras de carne se presentaron a los jueces en un orden aleatorio y se identificaron con códigos de 3 dígitos al azar. Cada juez evaluó tres muestras (una por cada tratamiento) y se calificaron según la escala presentada en la Tabla 10.

Tabla 10. Escala de evaluación sensorial.

Calificación	Color	Intensidad de aroma	Aceptación
1	Muy oscuro	Muy alta	Me disgusta mucho
2	Oscuro	Alta	Me disgusta
3	Intermedio	Moderada	Me es indiferente
4	Claro	Baja	Me gusta
5	Muy claro	No perceptible	Me gusta mucho

v.i.- Primer tratamiento

Los resultados obtenidos en el análisis sensorial de la carne de pechuga de pollo se presentan en la Tabla 11. Se observaron diferencias ($P \leq 0,05$) en el color de la carne envasada en bandejas PE, siendo diferenciada con un color claro, y la carne envasada en los prototipos de bandejas en base a almidón, se calificaron con un color intermedio, lo cual también se vio reflejado en el análisis instrumental de color en el día 4 con un colorido o croma (C^*) mayor en estos tratamientos. En cuanto a la intensidad de aroma y la aceptación de la carne, no se observaron diferencias significativas ($P > 0,05$) entre tratamientos, presentándose una intensidad de aroma de baja a moderada, y una aceptación general intermedia en todos los tratamientos.

Tabla 11. Análisis sensorial de la carne de pollo pechuga envasada láminas del material espumado en base a almidón y de EPS en el día 7 de almacenamiento.

Tratamiento	Color	Intensidad aroma	Aceptación general
EPS	4,0 b	4,0 a	3,0 a
A1%	3,0 a	3,0 a	3,0 a

a, b: corresponden a diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tratamientos.

vi.- Determinación de *Salmonella sp*: la presencia de este patógeno se realizó en medio líquido selectivo - Caldo Rappaport – con 1 mL de agua peptona, y se incubaron a 41,5°C durante 24 h. Luego 0,1 mL de cada muestra se sembró en placas subdivididas con agar xilosa-lisina desoxicolato (XLD) y se incubaron a 37°C durante 24h (Tan et al., 2014). Las colonias sospechosas de *Salmonella sp*. se sembraron en agar nutritivo hierro triple azúcar (TSI); agar lisina hierro (LIA) e indolornitina (MIO), y se incubaron a 37°C durante 24 h. La confirmación a la presencia/ausencia de *Salmonella sp* se verificó según la respuesta de crecimiento en cada medio de cultivo (Pascual y Calderón, 2000).

vi.i.- Primer tratamiento:

La carne de pollo no manifestó presencia de *Salmonella sp* al comienzo ni durante el estudio, por lo cual es apta para el consumo humano según el Reglamento Sanitaria de los alimentos vigente en Chile, artículo 173 N° 10.2.

vii.- Determinación de *Escherichia coli*: este patógeno se evaluó mediante la metodología 966.24 de la AOAC (1997). Para el recuento se realizaron diluciones seriadas de hasta 10^{-3} de un homogenizado de 90 mL agua peptona y 10 g de muestras y se inocularon en tubos de Caldo Lauril Sulfato Triptosa (LST) con campanas Durham invertidas. En total se inocularon 9 tubos de caldo LST por muestra y cultivos controles. Como control positivo se usó *E. coli* y como control negativo *Staphylococcus aureus*. Los tubos inoculados se incubaron a 35°C por 48 h. Se realizaron dos evaluaciones, a las 24 y 48 h, considerando presuntos positivos aquellos que presentaron presencia de gas evidenciado por el desplazamiento de líquido en la campana de fermentación Durham (burbuja) o por la efervescencia al agitar los tubos. Las colonias sospechosas se aislaron transfiriendo una asada de los tubos de caldo LST positivos a una placa con agar Levine con eosina y azul de metileno (agar LEAM), las cuales se sembraron por agotamiento en estrías y se incubaron a 35°C durante 24 h. Luego del período de incubación se seleccionaron las colonias que presentaron un centro oscuro (con o sin brillo metálico) y se transfirieron 2 o más colonias sospechosas a un tubo de agar nutritivo inclinado. Se incubaron a 35°C por 18 a 24 h. Se seleccionaron colonias aisladas para la confirmación de *E. coli* y se realizaron las pruebas morfológicas y bioquímicas como: producción de Indol, rojo de metilo y citrato (Norma Chilena 2636 Of., 2001). Los resultados se expresaron en unidades formadoras de colonia (UFC) de *E. coli*, basándose en el número de tubos de caldo EC en que se confirmó su presencia. El resultado se expresa en UFC/g de carne de pollo.

vii.i.- Primer tratamiento: La carne de pollo, no manifestó presencia de *E. coli* al comienzo ni durante el estudio, por lo cual es apta para el consumo humano según la Norma Chilena 2636 Of., 2001.

viii.- Recuento microbiológico de aerobios mesófilos (RAM): en este ensayo se extrajeron de forma aséptica muestras de carne de pechuga a 0, 4 y 8 días. Se pesaron 10 g de muestra y se le añadió 90 mL de solución de agua peptona al 0,1% (pH 7,0). Se homogenizó en un equipo Stomacher durante 60 s a temperatura ambiente (Quinn y Markey, 2005; Pavelková et al., 2014). Se realizaron diluciones

seriadas de hasta 10^{-3} y se tomaron 0,1 mL de solución con pipeta estéril desechable y se sembraron en placas Petri con agar Plata Count (PCA), incubándolas a 35°C durante 48 h (Cannarsi, 2005). El número total de colonias se expresó como unidades formadoras de colonias (UFC) multiplicado por el factor de dilución ($n \times 10^{-3}$ UFC/g) (Método Bam, en línea, 2001).

viii.i.- Segundo tratamiento:

El recuento de aerobios mesófilos presentó diferencias entre los tratamientos, siendo mayor el RAM del tratamiento control ($P < 0,05$) (Tabla 12). La nisina, agente antimicrobiano, inhibió el crecimiento de bacterias Gram positivas (Zhou et al., 2014), tal como se evidencia en la disminución de microorganismos del tratamiento A1%+nisina comparado con el EPS.

Tabla 12. Recuento de aerobios mesófilos RAM de carne de pechuga de pollo envasadas en láminas del material espumado en base a almidón y del EPS al día 4 y al día 8 de almacenamiento.

Tratamiento	RAM UFC/g de carne de pechuga de pollo		
	Día 0	Día 4	Día 8
EPS	<10	$2,9 \times 10^2$ b	$4,5 \times 10^2$ b
A1%+nisina	<10	$7,9 \times 10^1$ a	$6,1 \times 10^1$ a

a, b: corresponde a diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre tratamientos en cada superficie de la carne.

Finalmente se puede concluir que efectivamente el material espumado a base del almidón satisface las condiciones para ser utilizado para la conservación de alimentos como son los productos cárnicos, frutas o verduras.

REIVINDICACIONES

1.- Un material espumado útil para el envasado de alimentos con alta actividad de agua CARACTERIZADO porque comprende al menos los siguientes componentes:

- a. 44 – 60 % en peso de almidón de papa con una humedad entre 17 - 22%;
- b. 0,1 – 2 % en peso de anhídrido maleico como agente entrecruzante;
- c. 6 – 15 % de polivinil alcohol completamente hidrolizado con peso molecular entre 100.000 - 130.000 g/mol;
- d. 0,3 – 4 % de relleno inorgánico;
- e. 10 – 20 % de glicerol por cada 100 partes de almidón, el cual se utiliza como agente plastificante;
- f. 15 – 35 % en peso de ácido poliláctico, PLA;
- g. 0,01 – 3,0 % de agente espumante de tipo físico o químico; y
- h. 1 - 5 % m/m de nisina – grado alimenticio, como agente antibacteriano.

2.- Un material espumado útil para el envasado de alimentos con alta actividad de agua según reivindicación 1 CARACTERIZADO porque el relleno orgánico es del tipo nanoarcilla no modificada.

3.- Un material espumado útil para el envasado de alimentos con alta actividad de agua según reivindicación 1 CARACTERIZADO porque el agente espumante es del tipo dióxido de carbono, nitrógeno, butano y pentano, o materiales sólidos como azodicarbonamida.

4.- Un proceso para elaborar un material espumado según reivindicación 1 CARACTERIZADO porque comprende al menos las siguientes etapas:

a.- premezcla de almidón y aditivos: se deben adicionar los componentes secos, almidón de papa, anhídrido maleico, polivinil alcohol completamente hidrolizado y el relleno inorgánico, a un mezclador que opera entre 800 - 1400 rpm durante 10 - 20 minutos, y luego se adiciona el glicerol sobre la superficie de la mezcla y se mezclan los componentes nuevamente durante 20 - 30 minutos a 800 - 1500 rpm;

b.- primera etapa de extrusión y peletizado: la mezcla obtenida en la etapa (a) se adiciona a una velocidad de alimentación entre 5 – 15 kg/h a una extrusora de doble tornillo co-rotatorio, con relación L/D de 40 para generar filamentos de almidón

termoplástico, y donde la extrusora opera a una temperatura entre 80 - 130°C; los filamentos obtenidos se deben enfriar mediante enfriamiento rápido y luego peletizar utilizando un peletizador con un cuchillo rotatorio que opera entre 20 - 50 rpm;

c.- adición de PLA, agente espumante y nisina: el material peletizado se mezcla con PLA, en un mezclador de alta velocidad que opera entre 800 - 1400 rpm a temperatura ambiente, luego se adiciona el agente espumante y la nisina;

d.- segunda etapa de extrusión y obtención de lámina de material espumado: la mezcla obtenida en la etapa (c) se adiciona a una extrusora a través de una tolva dosificadora, la cual opera a una temperatura entre 125 - 160 °C, con 50°C para la zona de alimentación y a una velocidad de alimentación entre 8 - 15 kg/h;

e.- etapa de termoformado: la lámina obtenida en la etapa (d) de al menos 25 cm de ancho, se somete a un proceso de termoformado en rango de temperatura de 40 - 100°C por 0,1 - 90 segundos.

5.- Un proceso para elaborar un material espumado según reivindicación 4 CARACTERIZADO porque, opcionalmente, se utilizan dos extrusoras en serie donde el material obtenido en la etapa (b) se adiciona directamente a la segunda extrusora, en donde se incorpora el espumante, la nisina y el PLA.

6.- Un uso del material espumado según reivindicación 1 CARACTERIZADO porque se utiliza en la fabricación de envases rígidos para la conservación de productos cárnicos con alta actividad de agua.

7.- Un uso del material espumado según reivindicación 1 CARACTERIZADO porque se utiliza en la fabricación de envases rígidos para la conservación de frutas y verduras.

8.- Un uso del material espumado según reivindicación 1 CARACTERIZADO porque se utiliza en la fabricación de envases rígidos para la conservación de quesos.

9.- Un uso del material espumado según reivindicación 1 CARACTERIZADO porque presenta actividad antibacteriana frente a *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* y *Salmonella entérica*.

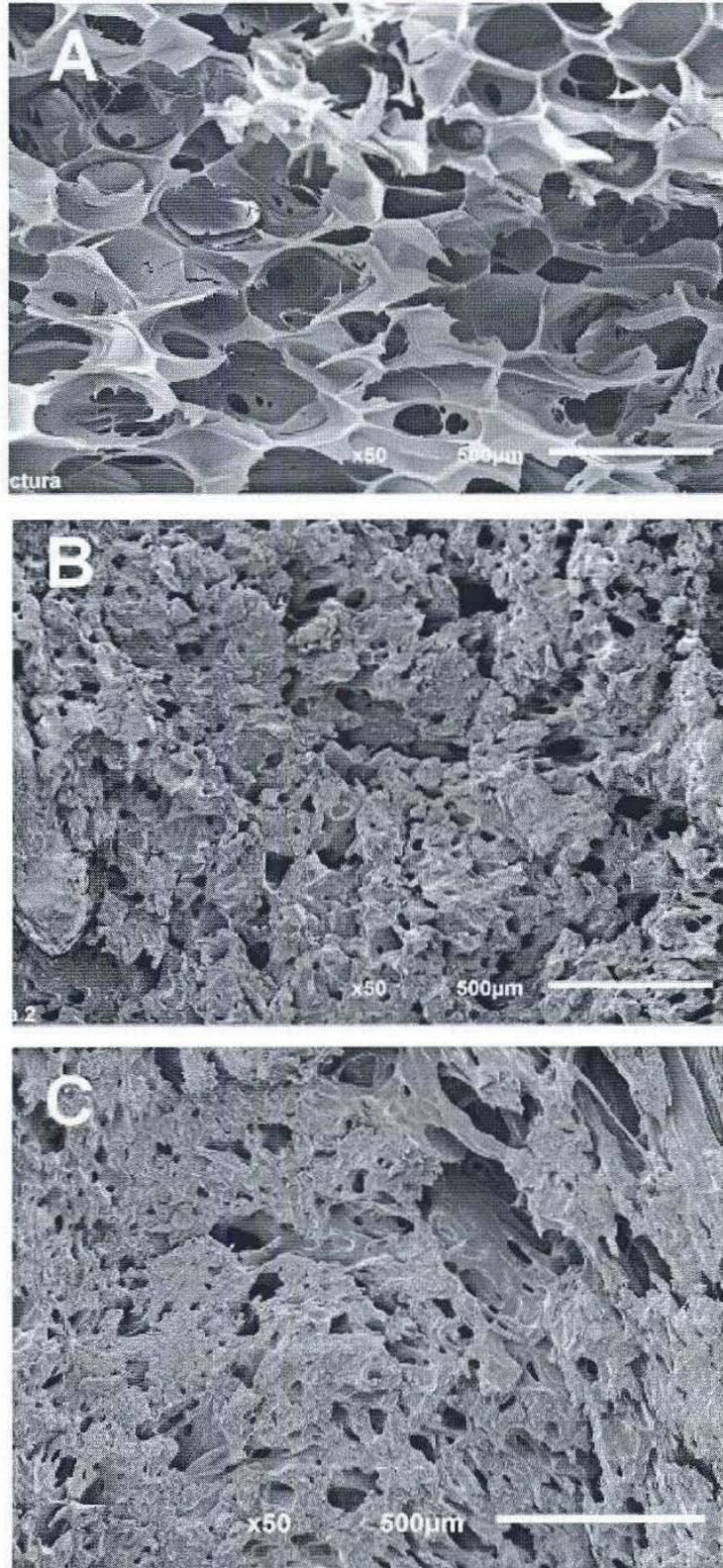


Figura 1

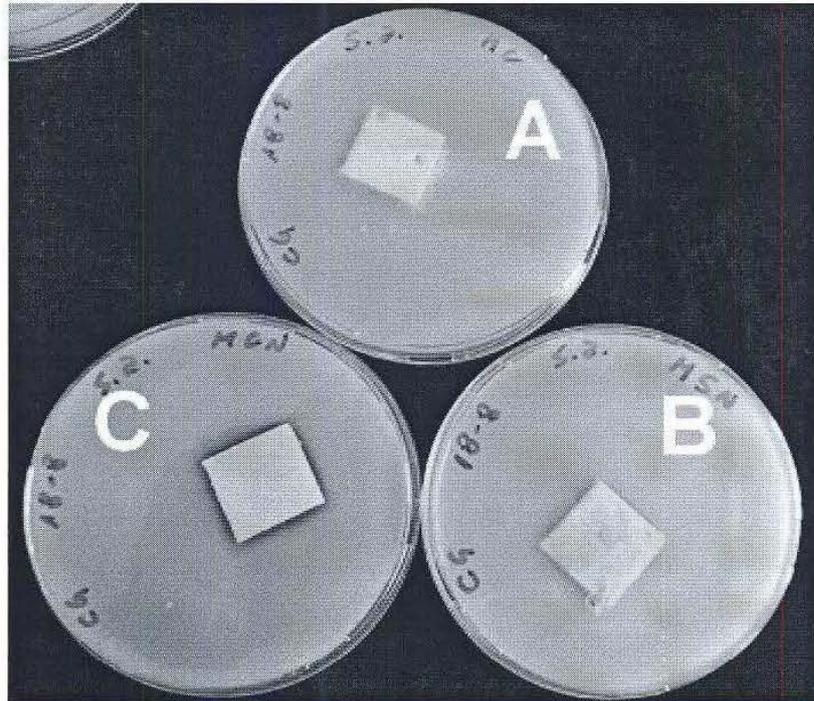


Figura 2

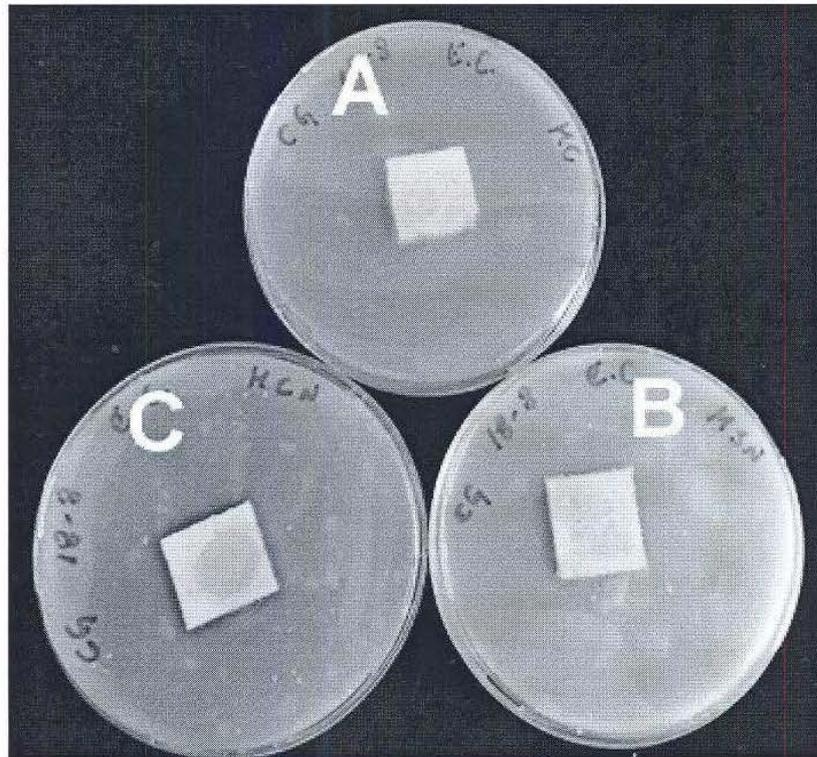


Figura 3

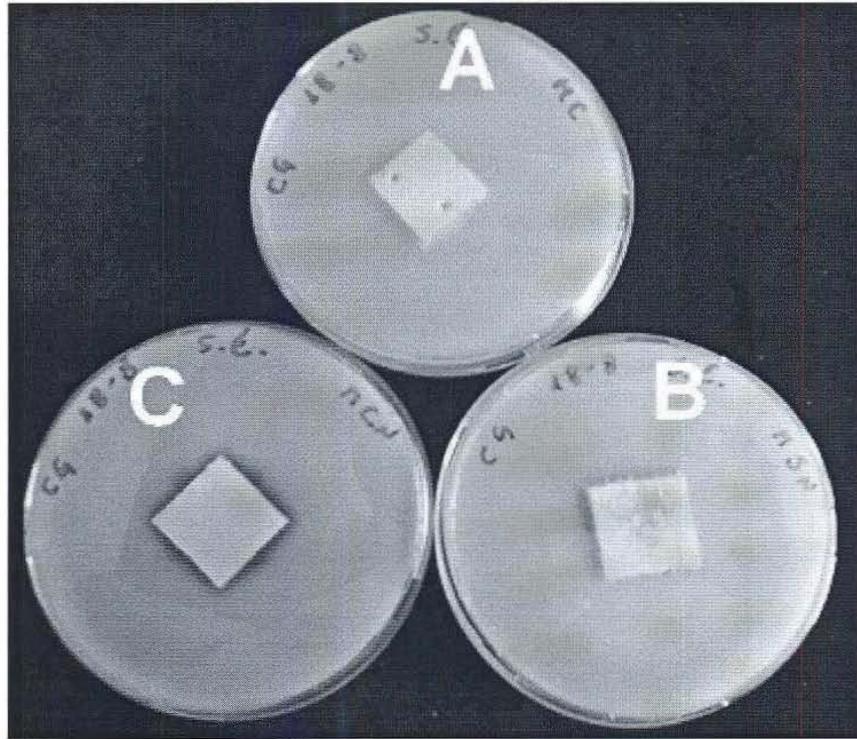


Figura 4

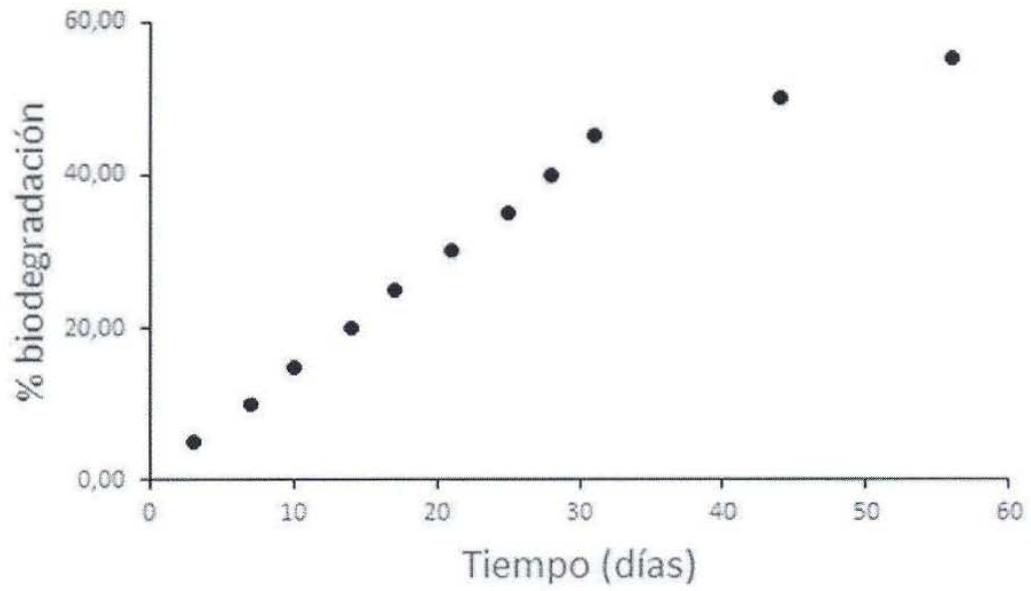


Figura 5



Starch

Morphological and structural changes of starch during processing by melt blending

Journal:	<i>Starch</i>
Manuscript ID	star.201600247
Wiley - Manuscript type:	Research Article
Date Submitted by the Author:	29-Jul-2016
Complete List of Authors:	Castaño, Johanna; Universidad de Concepción, Unidad de Desarrollo Tecnológico Rodríguez-Llamazares, Saddys; Centro de Investigación de Polímeros Avanzados, Sepúlveda, Erwin; Centro de Investigación de Polímeros Avanzados Giraldo, Diego; Uniersidad de Antioquía Bouza, Rebeca; Universidade da Coruña Pozo, Claudio; Centro de Investigación de Polímeros Avanzados
Keywords:	Rheology, Thermoplastic starch, light polarized microscopy, crystalline structure, Morphology

SCHOLARONE™
Manuscripts

view

Morphological and structural changes of starch during processing by melt blending

Authors: J. Castaño^{a*}, S. Rodríguez-Llamazares^{b*}, E. Sepúlveda^b, D. Giraldo^c, R. Bouza^d, C. Pozo^b

^a Unidad de Desarrollo Tecnológico, Universidad de Concepción,
Coronel, Chile

^b Centro de Investigación de Polímeros Avanzados, Edificio Laboratorio CIPA,
Concepción, Chile

^c Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Engineering, University
of Antioquia UdeA, Medellín, Colombia

^d Grupo de Polímeros, Departamento de Física, Universidade da Coruña, Escuela
Universitaria Politécnica, Campus de Ferrol, Spain

Corresponding authors:

J. Castaño,

S. Rodríguez-Llamazares,

Abstract

The effect of granule architecture of starch on the extent of plasticization was investigated in a batch mixer. Native potato, maize, and chestnut (*A. hippocastanum*) starch were used as raw materials. Samples at different time of melt blending were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and light polarized microscopy techniques. The variation of torque versus time depended on the starch type; the thermo-plasticization of potato starch (B-type) occurred in two steps, whereas maize (A-type) and chestnut (C-type) starches took place only in one. An enhancement of the thermo-plasticization was not observed by SEM and polarized light microscopy images after 15 min of starch processing. However, the potato starch with longer amylopectin chains and higher phosphorus content presented a higher extent of destructurezation compared with maize and chestnut starches. XRD patterns of the plasticized starch samples showed residual and V-type induced crystallinity, corroborating the partial thermo-plasticization of starches.

Keywords: Rheology; thermoplastic starch; morphology; crystalline structure; light polarized microscopy

Abbreviations: **BF**, bright field; **PL**, polarized light; **Rs**, Rosquero starch; **As**, chestnut starch (*A. hippocastanum*); **Ds**, Desire starch; **SEM**, scanning electron microscopy; **DRX**, X ray diffraction; **SME**, specific mechanical energy.

1. Introduction

Extrusion of starch for the production of bioplastic materials has been widely studied due to the availability of raw starch, its low-cost and biodegradability. In the extrusion process, starch granules are completely or partially deconstructed at high temperature under pressure and shear stress in the presence of plasticizers, usually water and glycerol. Several transition phases can be identified, such as swelling, gelatinization and melting [1]. Briefly, swelling is attributed to plasticizer diffusion and granule expansion favored by starch fragmentation. Gelatinization involves the disruption and melting of the crystalline structure of starch granules. The transfer of mechanical and thermal energy under intense shear stress causes the disruption of intra and intermolecular starch bonds and thereby the partial or complete loss of inherent crystallinity [2].

Several techniques are used to follow the transition phases of starch based materials. X-ray diffraction and differential scanning calorimetry give information about changes of the crystalline properties of starch during gelatinization [2, 3]. Polarized light microscopy (PM) reveals the swelling and the loss of birefringence caused by starch gelatinization [1, 4, 5]. Rheometry measurements have been employed to explore rheological changes of starch during extrusion [2, 6]. In particular, the torque measurement in a batch mixer provides qualitative indications on the melt viscosity and the degradation or crosslinking of starch macromolecules, as well as the time required to reach the molten steady state. Hence, measuring the torque as a function of time is a preliminary test in processing of starch based materials by extrusion.

The specific mechanical energy (SME) of the molten polymer, defined as the amount of mechanical energy dissipated as heat in the material, can also be calculated from the torque measurements in a batch mixer [7, 8]. Silva et al. [7] studied the effect of moisture content, rotation speed, and processing temperature on SME of cassava starch. They found a negative correlation between moisture content of raw starch and SME; however,

the SME values increased with increasing temperature and rotation speed.

In this study, we investigate the effect of granule architecture, i.e. the crystallinity type and packaging structure of different kind of starch, on the extent of starch plasticization at similar plasticizer content and processing conditions in a batch mixer. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and light polarized microscopy were combined to follow the transformation of starch during the thermomechanical treatment. Potato (B-type), maize (A-type) and *A. hippocastanum* (C-type) starches, classified as normal starches according to their amylose content, were chosen as model substrates, and glycerol was used as plasticizer.

2. Experimental

2.1 Materials

Potato, maize and ripe *A. hippocastanum* (chestnut) seeds from Chile were used as raw materials for starch extraction. Potato from variety cv. Desiree was grown in Osorno, Los Lagos Region, and collected by Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria (INIA) on March 2011. Maize from variety cv. Rosquero was procured from local farms of Talca (Maule Region). Chestnut seeds were collected on March 2012 at the campus of University of Concepción, Chile. The starches were isolated by the wet milling method. Table 1 summarizes the main characteristics of starch granules from different botanical sources. Glycerol (99.5% purity) was used as plasticizer and was supplied by Oceanquímica S.A. (Valparaíso, Chile).

2.3 Processing of starch by melt blending

Before melt-blending, starch and plasticizer were premixed by hand at room temperature. A Brabender internal mixer (Plastograph® EC plus, Mixer 50EHT32, Germany) was used to blend glycerol and starch (30:70 wt%) at 120°C and 60 rpm for 20 min, with a filling factor of 0.75. Based on the variation of torque during the thermo-plasticization, at least four samples of each starch obtained at different times were chosen to be analyzed by SEM, XRD and polarized light microscopy.

In addition, the SME was calculated from the torque curve according to $SME (kJ/kg) = 2 \pi N / m \int C(t)dt$, where N is the rotation speed (rpm), m the sample mass (g), t the processing time (min), and $\int C(t)dt$ the total torque produced during the blending time (Nm) [7].

Samples of Rosquero, Desiree and chestnut starches were labeled Rs, Ds and As, respectively, and the processing time in the batch mixer was appended. For instance, the sample labeled as As-5.3 min corresponds to chestnut starch processed in the batch mixer during 5½ min.

2.3.1 Scanning electron microscopy

The morphology changes during thermo-plasticization of the starch samples were analyzed by SEM. SEM images were taken using a JEOL-JSM 6380LV scanning electron microscope (Tokyo, Japan). The samples were coated with a thin gold film of ca. 50 nm and the images were taken with acceleration voltage of 15 kV at magnifications 100x, 600x and 1000x.

2.3.2 Polarized light microscopy

The samples were prepared from a mixture of 5 mg of plasticized starch, previously grounded, and 1 mL glycerol (85%, Sigma Aldrich, Chile), and observed by a light microscope using a polarized light filter equipped with a digital camera (DFC310FX) at magnifications of 20x, 40x and 63x. The images were taken using a polarization Leica LMD 7000 laser microdissection microscope (Model DMLB – LEICA, Germany) with both visual and polarized light. The degree of starch processing was evaluated according to the disappearance of the “Maltese crosses”. The granule size and distortion extent of maltose crosses were analyzed for at least 120 entire or fractured granules per sample.

2.3.3 X ray diffraction

Prior to the XRD analysis, the samples were frozen in liquid nitrogen and manually grounded to powder. The XRD spectra were recorded using a Bruker Endeavour diffractometer (model D4/max-B, Germany) with Cu K α radiation (40 kV and 20 mA). The spectra were recorded over a 2θ range of 4–35° at steps of 0.02° per second. Peak fitting analysis was made using a Gaussian distribution function using smoothed XRD data. Then, the base line was adjusted and spectra were normalized by using the most intense peak. The degree of crystallinity was determined using the method reported by *Bruckner* [9].

3. Results and discussion

3.1. Processing by melt blending

Figure 1 shows the variation of torque as a function of time for different type of starches melt blended with glycerol at 120°C. The arrows in the torque vs. time curves indicate the processing time chosen to evaluate the changes of morphology and crystallinity of starch. In general, the torque increased steadily until a maximum value and then decreased continuously. Once a minimum value was reached, the torque slightly and continuously increased over the time, except for the rheometer curve of potato starch, which showed an additional broad peak centered around 4 min of processing. After 15 min, the torque for three starch samples tended toward the same value and increased torque fluctuations were observed. This behavior was attributed to the loss of intrinsic water (volatile plasticizer) of starch, resulting in a more viscous and inhomogeneous molten mass.

The first peak of the rheological curves is due to an increase of the internal pressure and viscosity of the molten polymer. In this region, the starch granules are fractured, facilitating their swelling due to glycerol diffusion [10]. The high increase of torque observed for Rosquero and chestnut samples was associated with their lower intrinsic moisture content and compact crystalline structure. After the first peak, most of the starch granules started to agglutinate (as evidenced in SEM images) resulting in a decrease of torque [1]. The additional increase of torque required for the processing of Desiree sample showed that its thermo-plasticization occurred in two steps. In the agglutinated mass of the Desiree starch formed at the end of the first peak, there was a high proportion of whole granules that required more time under shear stress for deconstructuring. Potato starch is characterized by a complex granule architecture with *i*) longer amylopectin chains which extend through multiple clusters and *ii*) the entanglement of part of amylose with amylopectin chains mainly in the amorphous lamellae [11].

In the thermo-plasticization of starches the SME values ranged from 240 to 402 kJ/kg. The potato sample showed the highest values, followed by the maize sample with 260 kJ/kg. The high SME value reached during processing of potato starch was attributed to its complex granule architecture. The additional energy input to achieve structural change of potato starch, *i.e.* its destructurezation, was associated with the distinctive entanglement of long amylopectin and amylose chains in potato starch granules.

3.2 Scanning electron microscopy

The morphological changes on the fractured surface of starch samples at different times of processing were observed by SEM. Figs. 2A, 3A and 4A show the partial destructurezation/melting under thermomechanical treatment of samples Rs-2 min, Ds-1.3 min, and As-2.3 min, respectively. Granules embedded in a continue matrix, single granules and holes are observed on the sample surface. The Rs-2 min and As-2.3 min samples displayed the lowest amount of single granules, as well as a high percentage of molten mass, compared with the Ds-1.3 min sample. In the latter, several intact and fractured granules are agglutinated with "cement" (molten mass). The local heat generated during the ball milling of starch also produces this kind of "cement" gluing two or more granules [12]. The holes observed on the sample surface were from different origins. In the chestnut sample the starch granules were removed leaving many holes on the surface indicating that the matrix was less agglutinating. In Rs-2 min and Ds-1.3 min samples the holes were associated to the own internal cracks in the central part of the granules embedded in the matrix [13]. It is hypothesized that the high percentage of thermo-plasticization of chestnut and Rosquero starches prior to 2 ½ min of processing with respect to Desiree starch is due to the high torque values required (> 30 Nm) for their initial destructurezation/melting processes. Shear forces and heat induces the melting of

granules and the mechanical disruption of molecular bonds allowing faster transfer of glycerol into starch macromolecules [1, 2].

The fracture surface of As-5.3 min and Rs-5 min samples was more homogeneous than those obtained at low blending time. The broken granules are completely embedded in the matrix and no obvious gaps at the irregular interfaces were observed (Figs. 2B and 4B). Nevertheless, As-5.3 min sample featured large holes due to pullout of entire granules from the matrix. The lower agglutination behavior of molten polymer mass of chestnut starch is related to its lower phosphorous content [10]. Thus, starches with lower content of phosphate monoester, which is located primarily on amylopectin molecule, have a very compact double helix with no space for any other molecule in the center. This strong interaction between amylopectin molecules is difficult to break in absence of plenty of water, thus the destructure of chestnut starch granules with glycerol at high temperature under pressure and shear stress is lower than those of other starch samples. In the Ds-4.3 min sample (Fig. 3B) granule agglomerations covered by agglutinating "paste" were still observed. As mentioned above, the intrinsic characteristics of B-type starch such as granule size and larger proportion of long chains of amylopectin caused a delay in the destructure/melting process of starch, which is evidenced in the torque vs time curve as an additional increase of torque. At 10 min, time at which torque decreased again, the morphology of fractured surface of Ds-10 min sample (Fig. 3C) was similar to the surface of Rs-2 min sample. After 15 min, an enhancement of the thermo-plasticization of starches with glycerol under shear stress was not observed by SEM images (Figs. 2C, 2D, 3D, 3E, 4C and 4D).

3.3 Polarized light microscopy

The native starch granules showed a dark birefringence associated to 'Maltese cross' under a polarized light beam. These crosses are characteristic of crystalline substances

whose refraction index varies depending on the path taken by the light beam through the granules [14]. Figs. 2, 3 and 4 present the changes on the granular structure and morphology during melt blending, observed through a microscope with bright field (BF) and polarized light (PL). Between 1 and 3 min of processing, a great amount of grain boundaries with a central hilum (Figs. 2I, 3k and 4I) and well defined maltese crosses were observed (Figs. 2E, 3F and 4E). As-2.3 min and Rs-2 min samples showed small size and spherical granules, whereas the Ds-1.3 min sample displayed large size and oval shaped granules. The As-2.3 min sample (Figure 3E) showed higher birefringence (maltese cross) suggesting lower extent of plasticization [1].

After 4 min, the granules began to disintegrate accompanied by a slight loss of birefringence with respect to the first step (Figs. 2F, 3G, 4F). Ds-4.3 min sample exhibited entire and fractured granules. Potato starch granules displayed a gel ball shape in the matrix that reached up to twice their original size (Fig. 3L).

At 15 min some deformed granules without edge contour were still observed. The As-15 min sample showed the highest birefringence (Fig. 4G). Up to 20 min, no well defined Maltese cross of starch granules was observed under polarized light for Ds-20 min and Rs-20 min samples, indicating that these samples achieved higher thermo-plasticization (Figs. 2H and 3J). As-20 min sample showed birefringence brightness (Fig. 4H). By making a random count (at least 120 granules by sample) of the initial and final granules observed by BF and PL, it can be concluded that at least 82% and 78% of the starch granules for Ds and Rs samples respectively, were completely disrupted, compared with 64% for the As sample. These results agreed with the SEM observation.

3.4 X-ray diffraction

X-ray diffraction patterns for Rosquero, Desiree and chestnut starches plasticized with glycerol at different blending time are shown in Figure 5. All processed starches displayed residual crystallinity with characteristic peaks at 2θ (22.5° for Rosquero, 5.5 and 17.1° for Desiree, and 5.5° for chestnut samples). These results agree with those observed by SEM and PL microscopy, where entire and fracture granules remained embedded in molten starch mass. However, the intensity of the peaks attributed to residual crystallinity and degree of crystallinity was lower in processed samples than in native starch (see supplementary information Fig. A1 and Table A1). The degree of crystallinity decreased around 30% with respect to native starch regardless of blending time. Note that during the first 15 min of processing residual crystallinity was observed, which was associated to the low moisture content of the starch samples [13]. At 20 min of processing, no residual crystallinity was detected for Desiree and chestnut samples, which is associated to rearrangement due to the complete loss of structural water during extrusion. An irreversible transition from B-type starch to A-type starch can be accomplished under conditions of low humidity and high temperature during melt blend processing [15].

In the Rosquero sample, the position and intensity of the peak at 2θ of 17.1° depended on the blending time. Thus, the peak intensity decreased with the increase of blending time and disappeared at 20 min of processing. The absence of this peak is related to reorientation of single helices of amylose and/or amylopectin and interactions between these helices as a consequence of the shear stress applied [16].

XRD peaks associated to induced crystallinity by processing were also observed for all blending times. On plasticization, new crystalline peaks were observed at 13.0° and 19.9° for Rosquero samples and only at 19.9° for Desiree and chestnut samples. These peaks correspond to a V-type structure due to the formation of a single helical amylose crystal structure [17]. Three types of crystalline structures are described for plasticized starch by melt blending, V_H , V_A and E_h type. The transformation of V_A into V_H type depends on the

moisture content of the material, the hygroscopic capacity of the plasticizer and the storage time. When glycerol is used as plasticizer, a quick transformation of V_A into V_H occurs due to its high hygroscopic capacity [18]. The V_H structure is found in extruded starch containing more than 10% of water after extrusion [4]. The water content of our samples after extrusion was in the range of 10 – 20%.

From the results we conclude that the phosphorous content of starch and the branch chain length of amylopectin determine the extent of starch plasticization in the shear treatment. Figure 6 shows a scheme of the inclusion and penetration of glycerol into amylose and amylopectin chains during thermo-mechanical processing. The degradation of macromolecule chains under shear treatment is not shown. The starches of A-, B and C-types studied have different phosphorous content. In particular, the potato starch contains a high level of phosphate monoester bounded to amylopectin, which are negatively charged [19]. The repulsion between phosphate groups facilitates the diffusion of glycerol into the packing of starch chains. The glycerol disrupts the amylopectin-amylopectin hydrogen bonds in the double helices, causing the unwinding of the helix-coil and therefore the destructure of the starch crystalline lamellas. In contrast, the ordered structure of granules of starch with low phosphorous content is less disrupted. Hence, the molten mass of chestnut starch had a high proportion of whole granules and large holes due to pullout of granules.

As mentioned above, A-type starches have a larger proportion of short B1- and A-chains of amylopectin, while B-type starches are characterized by longer B-chains (B2-, B3- and B4-chains) that may extend through multiple clusters [10]. The disentanglement of amylopectin chains that extends by two or more consecutive clusters is required to achieve the structural breakdown of B-type starches. Hence, the time required for thermo-plasticization of B-type starches is higher compared with those of A-type and C-type. On the other hand, despite of the compact ellipsoidal conformation of amylopectin, the longer

branch chains are more able to create entanglements with other amylopectin and amylose chains, resulting in a higher viscosity of the molten mass in the range of 2 to 12 min during the shear treatment in the batch mixer (see Fig. 1). The increase of polymer entanglements also enhances the agglutinative behavior of the molten mass of thermoplastic potato starch (see Figure 3B).

Conclusion

The thermo-plasticization of starches at high temperature under pressure and shear stress was evaluated at similar plasticizer content and processing condition. The extent of thermo-plasticization depended on the crystallinity type and packaging structure of starch. The B-type crystallinity with lower packing density allowed the easy diffusion of plasticizers between amylopectin chains, which facilitated the destructuration of crystalline lamella of starch during melt blending. However, the amorphous lamella with dense entanglement of long amylopectin and amylose chains, characteristic of B-type starch polymorph, required more processing time and SME for its thermo-plasticization. The phosphorous groups that locate primarily on amylopectin chains also promoted starch plasticization; thus, starch with a higher phosphorous content, and therefore less compact double helices of amylopectin, showed a higher extent of thermo-plasticization.

Acknowledgements

The work was supported by CIPA, CONICYT Regional PRFC0002, Programa de Financiamiento Basal para Centros Científicos y Tecnológicos de Excelencia PFB-27, Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2013-41892-R), and by FIA 2013-0061, Fondecyt 3150630 and Fondef IT13I20057 projects. The authors thank Susana Castillo and Francisca Saavedra for sample preparation and testing.

References

- [1] Xue, T., Yu, L., Xie, F., Chen, L., & Li, L. (2008). Rheological properties and phase transition of starch under shear stress, *Food Hydrocolloids* 22: 973–978.
- [2] Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L., & Li, L. (2009). Thermal processing of starch-based polymers, *Progress in Polymer Science* 34: 1348–1368.
- [3] Svensson, E., & Eliasson, A. (1995). Crystalline changes in native wheat and potato starches at intermediate water levels during gelatinization, *Carbohydrate Polymers* 26: 171–176.
- [4] van Soest, J. J. G., Hulleman, S. H. D., De Wit, D., & Vliegenthart, J. F. G. (1996). Crystallinity in starch bioplastics, *Industrial Crops and Products* 5: 1–122.
- [5] Xie, F., Halley, P., & Avérous, L. (2012). Rheology to understand and optimize processability, structures and properties of starch polymeric materials, *Progress in Polymer Science* 37: 595–623.
- [6] Della Valle, G., Colonna, P., & Patria, A. (1996). Influence of Amylose Content on the Viscous Behavior of Low Hydrated Molten Starches, *Journal of Rheology* 40: 347–362.
- [7] Silva, M., Ramírez, D., Piler de Carvalho, C., Galdeano, M., & de Andrade, C. (2013). Characterization of cassava starch processed in an internal mixer, *Polímeros* 23: 725–732.
- [8] Godavarti, S & Karwe, M. V. (1997). Determination of specific mechanical energy distribution on a twin-screw extruder, *Journal of Agricultural Engineering Research* 67: 277–287.
- [9] Brückner, S. (2000). Estimation of the background in powder diffraction patterns through a robust smoothing procedure, *Journal of applied crystallography* 33: 977–979.
- [10] Castaño, J., Rodríguez-Llamazares, S., Contreras, K., Carrasco, C., Pozo, C., Bouza, R., Franco, C.M.L., & Giraldo, D. (2014). Horse chestnut (*Aesculus hippocastanum* L.) starch: Basic physico-chemical characteristics and use as thermoplastic material, *Carbohydrate Polymers* 112: 677–685.
- [11] Wikman, J., Blennow, A., & Bertoft, E. (2013). Effect of amylose deposition on potato tuber starch granule architecture and dynamics as studied by lintnerization, *Biopolymers* 99: 73–83.
- [12] Cavallini, C.M., & Franco, C.M.L. (2010). Effect of acid-ethanol treatment followed by ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava starch, *Starch – Stärke* 62: 236–245.
- [13] Barron, C., Bouchet, B., Della Valle, G., Gallant, D. J., & Planchot, V. (2001). Microscopical study of the destructuring of waxy maize and smooth pea starches by shear and heat at low hydration, *Journal of Cereal Science* 33: 289–300.
- [14] Tester, R., Karkalas, J., & Qi, X. (2004). Review Starch—composition, fine structure and architecture, *Journal of Cereal Science* 39: 151–165.
- [15] Bemiller, J & Whistler, R. (Eds.), (2009) Chemistry and Technology. *Food Science and Technology*, (3rd ed., pp. 877–879).

[16] Varatharajan, V., Hoover, R., Liu, Q., Seetharaman, K. (2010). The impact of heat-moisture treatment on the molecular structure and physicochemical properties of normal and waxy potato starches, *Carbohydrate Polymers* 81: 466–475.

[17] Raquez, J. M., Nabar, Y., Srinivasan, M., Shin, B. Y., Narayan, R., & Dubois, P. (2008). Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion, *Carbohydrate Polymers* 74: 159–169.

[18] Schmitt, H., Guidez, A., Prashantha, K., Soulestin, J., Lacrampe, M.F., & Krawczak, P. (2015). Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch, *Carbohydrate Polymers* 115: 364–372.

[19] Tan, I., Wee, C.C., Sopade, P.A., Halley, P.J. (2004). Investigation of the starch gelatinisation phenomena in water–glycerol systems: application of modulated temperature differential scanning calorimetry, *Carbohydrate Polymers* 58: 191–204

For Peer Review

Table legends

Table 1. Physical-chemical properties and morphological features of Rosquero, Desiree and chestnut starches.

Figure legends

Figure 1. Torque variation as a function of time for different types of starches processed by melt blending with glycerol at 120°C.

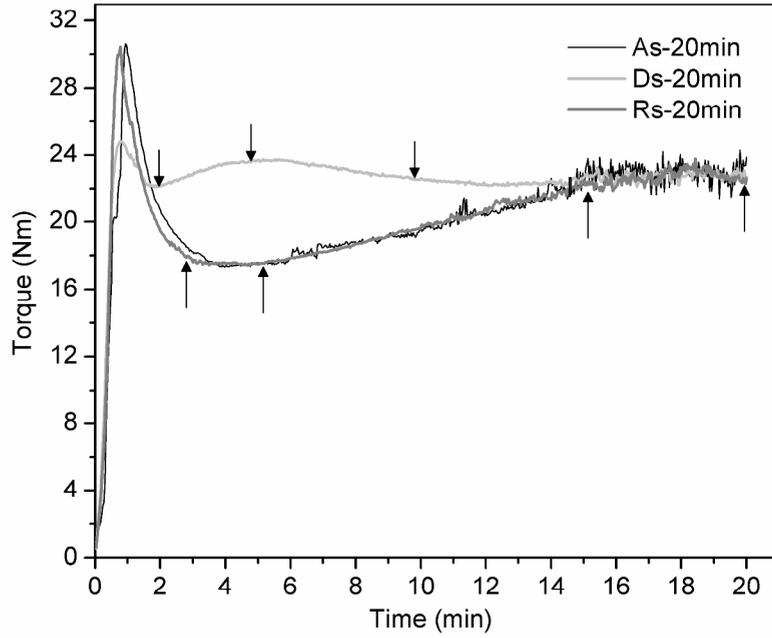
Figure 2. SEM, LP and BF images of Rosquero samples at different processing time.

Figure 3. SEM, LP and BF images of Desiree samples at different processing time.

Figure 4. SEM, LP and BF images of chestnut samples at different processing time.

Figure 5. XRD patterns of Rosquero, Desiree and chestnut starches at different processing time.

Figure 6. Schematic drawing of the inclusion and penetration of glycerol into amylose and amylopectin chains during thermo-mechanical processing.

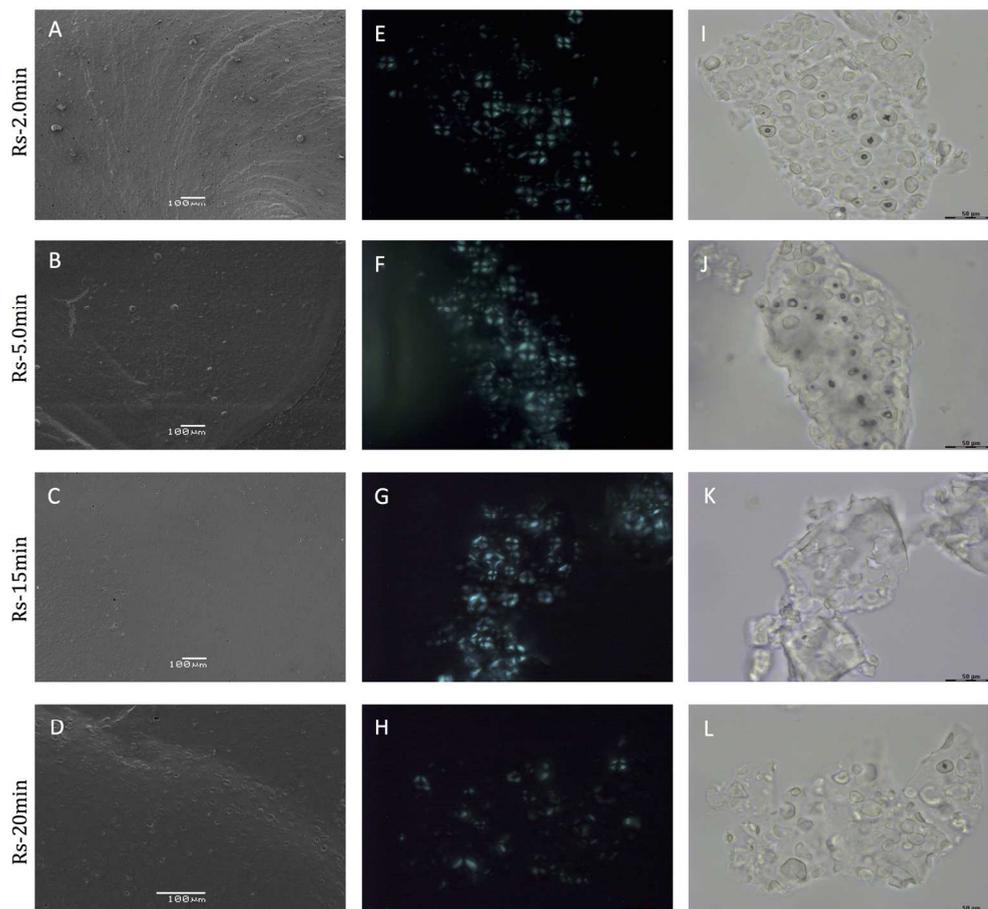


Torque variation as a function of time for different types of starches processed by melt blending with glycerol at 120°C.

Figure 1.

297x229mm (300 x 300 DPI)

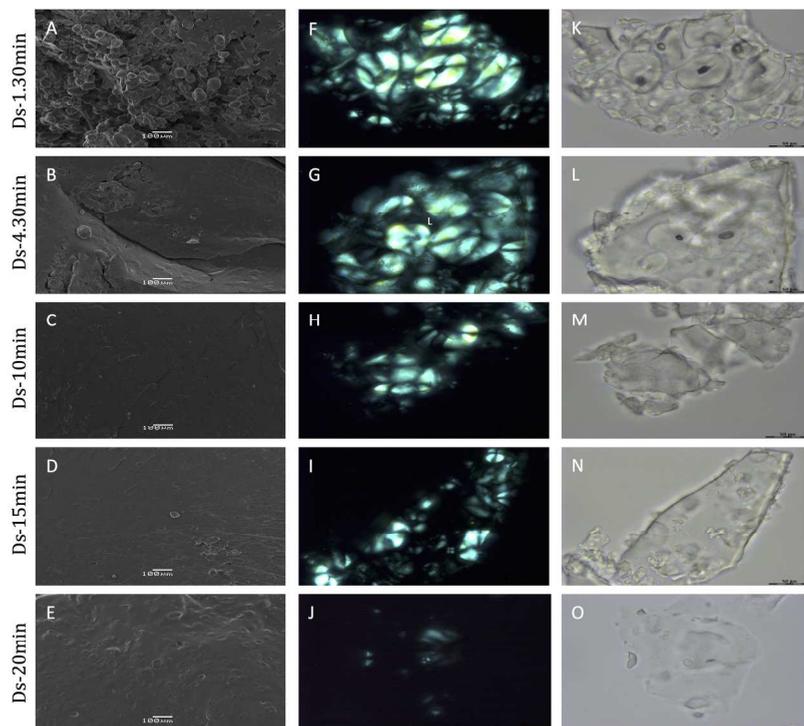
view



SEM, LP and BF images of Rosquero samples at different processing time.

Figure 2
184x171mm (300 x 300 DPI)

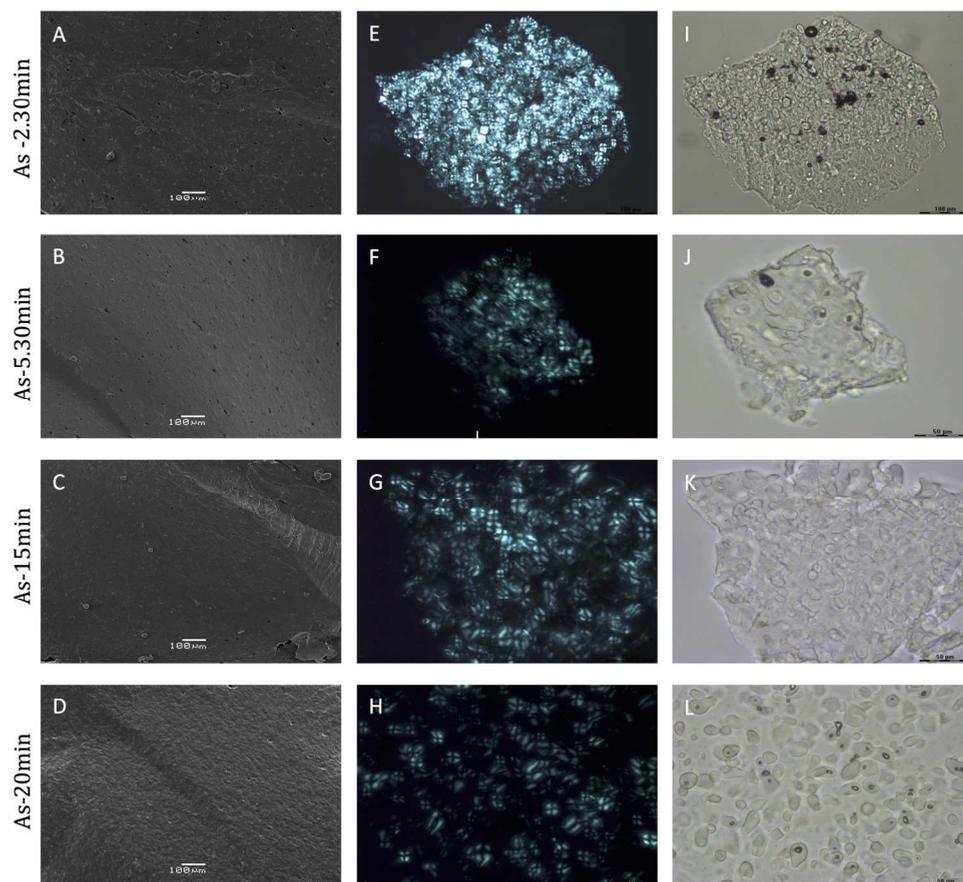




SEM, LP and BF images of Desiree samples at different processing time.

Figure 3.

190x142mm (300 x 300 DPI)

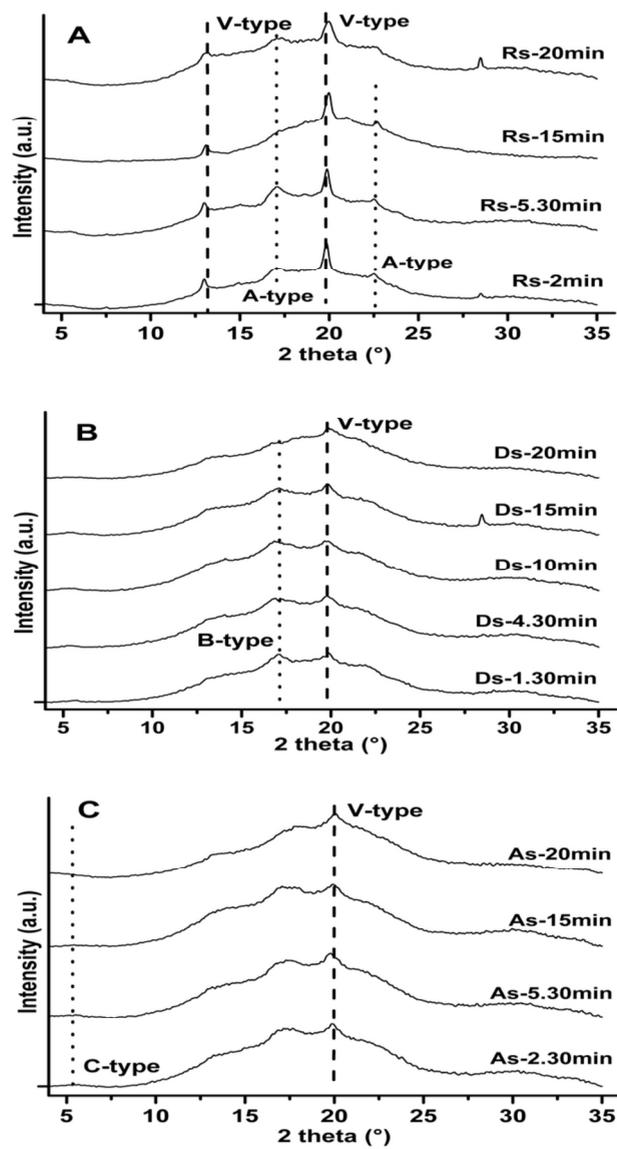


SEM, LP and BF images of chestnut samples at different processing time.

Figure 4.

189x170mm (300 x 300 DPI)

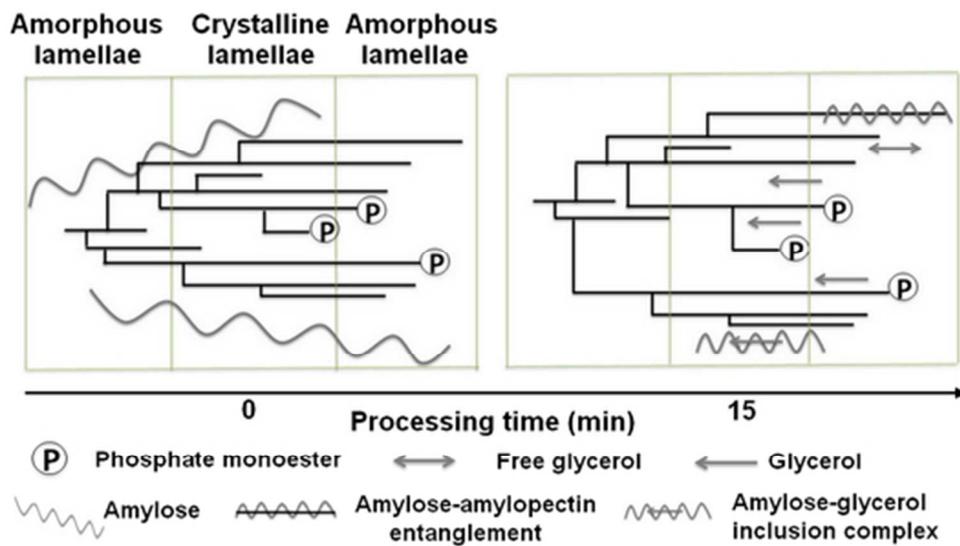
WILEY



XRD patterns of Rosquero, Desiree and chestnut starches at different processing time.

Figure 5.

89x161mm (300 x 300 DPI)



Schematic drawing of the inclusion and penetration of glycerol into amylose and amylopectin chains during thermo-mechanical processing

Figure 6
46x33mm (300 x 300 DPI)

For Peer Review

STARCH-BASED FOAM FOR FOOD PACKING APPLICATION



E. Sepúlveda¹, S. Rodríguez-Llamazares¹, Y. Muñoz¹, N. Pettinelli¹, M. Concha¹
¹Centro de Investigación de Polímeros Avanzados, Concepción, Chile.



Introduction

The expanded polystyrene (EPS) used for food packaging application is mostly disposed in landfills and constitutes an environmental problems¹. In addition, EPS trays used for fresh cut packaging, particularly chicken, affect the quality of products due to low capacity of EPS to absorb the meat exudates. The replacement of plastic derived from fossil resources to bio-based plastic is a worldwide trend. The starch is a promising alternative due to renewable and inherently biodegradable raw material of low-cost that can be transformed into bio-plastics with technologies currently used for manufacturing synthetic plastics^{2,3}. Starch foams prepared by extrusion process has limited use in the packaging of food with high water activity, because its dimensional stability depends of the humidity condition. The starch chemical modification and the use of nanofiller are alternatives to enhance physic-mechanical properties of starch foam materials⁴. The aim of this work is to prepare a foamed material using potato starch by extrusion process and evaluate the effects of the nanoclay and polyvinyl alcohol (PVA) content on the physico-mechanical properties.

Materials and methods

All materials are previously mixed in a cool mixer

Mixing composition

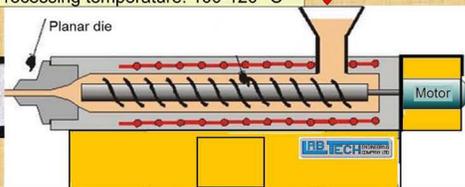
Potato starch, glycerol and maleic anhydride

Table 1: Clay and PVA content.

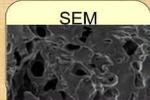
Material	Content (wt %)	
Nanoclay	0	1
Polyvinyl alcohol	10	20

The mix is then feeded to a extruder Labtech, twin screw, (26 mm L/D:40). Processing temperature: 100-120 °C

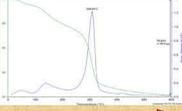
Foamed composite



Density



TGA



Swell Index



Tensile stress/ deformation (ASTM D638)

Results

Density of foam material has a positive correlation with clay added and negative with PVA content (Table 2).

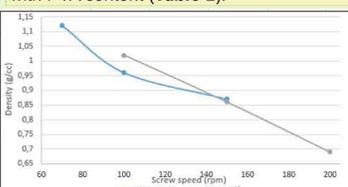


Figure 1: Effect of the screw speed on the density of the foam material.

Table 2: Effect of the PVA/nanoclay content on the density of the foamed material

Sample	0 % Nanoclay	1 % Nanoclay
1 (10% PVA)	0.92	0.92
2 (20% PVA)	0.86	0.80

Density of foam material are related to screw speed during extrusion process.

The foamed material turns brittle at high screw speeds (low density) and soft at low ones.

Results

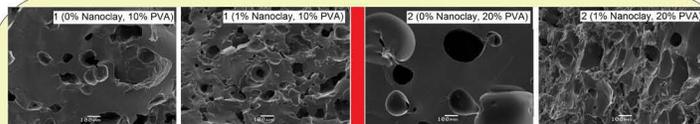


Figure 2: SEM of the foamed material

- The pores of the material present irregular shape and size.
- Cell size ranges between 25 μ m and 315 μ m.
- Clays increase the amount of cells, independently of PVA content in the formulation.

Table 3: Swell index of the materials.

Sample	Swell index (%)	
	0% nanoclay	1% nanoclay
1 (10% PVA)	111.3	21.4
2 (20% PVA)	137.9	**

The swell index depend on PVA and clay content in the formulation.

The foamed composite with 20% of PVA is disintegrated after 24h of water exposition, due to the high solubility of PVA and open cells of the foamed material.

Table 4: Thermal behavior of foam material with different PVA and nanoclay content.

Sample	Sample 1 (10% PVA)				Sample 2 (20% PVA)			
	0% nanoclay	1% Nanoclay	0% nanoclay	1% nanoclay				
Peak 1 (°C)	67.2	57.99	72.4	77.9				
Peak 2 (°C)	157.5	153.1	120.2	184.0				
Peak 3 (°C)	310.3	310.5	303.9	310.5				
Peak 4 (°C)	418.2	426.0	418.8	419.0				

- Four decomposition peaks correspond to water (moisture content), glycerol, PVA, and thermoplastic starch, respectively.

- When clay content was increased, the samples showed a displacement in their peaks.
- In similar way, a change in the PVA content also moves the peaks of the samples, and in the most of cases they increases.

- The maximum tensile stress decreased with 1% of nanoclay.
- When PVA content increased, σ_M decreased. Entanglement between lineal amylose and PVA chains enhances mechanical properties of foam materials.

Table 5: Tensile stress (σ_M) and deformation (ϵ_M) of the foamed materials.

Sample	0% Nanoclay		1 % Nanoclay	
	σ_M (MPa)	ϵ_M (%)	σ_M (MPa)	ϵ_M (%)
1 (10% PVA)	0.954	13	0.576	11
2 (20 % PVA)	1.23	24	0.636	15

Conclusions

- The end-properties of the starch foamed material depend on nanoclay and PVA content.
- The clay acts as thermal stabilizing agent of the foamed material, in addition, it reduces the swell index.
- The starch foamed material with PVA content higher than 10 wt % are not stables at high humidity conditions and shows not adequate mechanical performance for packaging application.

References

- http://www.voyareciclar.cl/latest revisión on March 30th, 2015
- Industrial Crops and products, 11(1), 51-57, (2000)
- Carbohydrate Polymers, 74(2), 159-169, (2008)
- Industrial crops and products, 28(1), 95-106, (2008)

Acknowledgments

The authors thank to FIA-PYT 2013-0061 project and CONICYT-REGIONAL R08C1002 by their financial support.

¿Cómo innovar con recursos agrícolas?

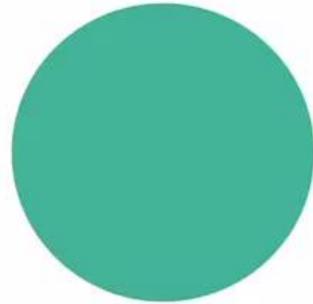
Robert Giovanetti

Encargado Regional FIA Región del Maule
Fundación para la innovación agraria.



Contenido

1. Video institucional
2. ¿ Qué entendemos por innovación?
3. Niveles de Innovación
4. El proceso de innovación
5. Casos exitosos AFC
6. Ejemplos de PYT de innovación
7. Casos emblemáticos de PTY FIA
8. Instrumentos FIA abiertos



2. ¿ Qué entendemos por innovación?

¿ Qué entendemos
por innovación?

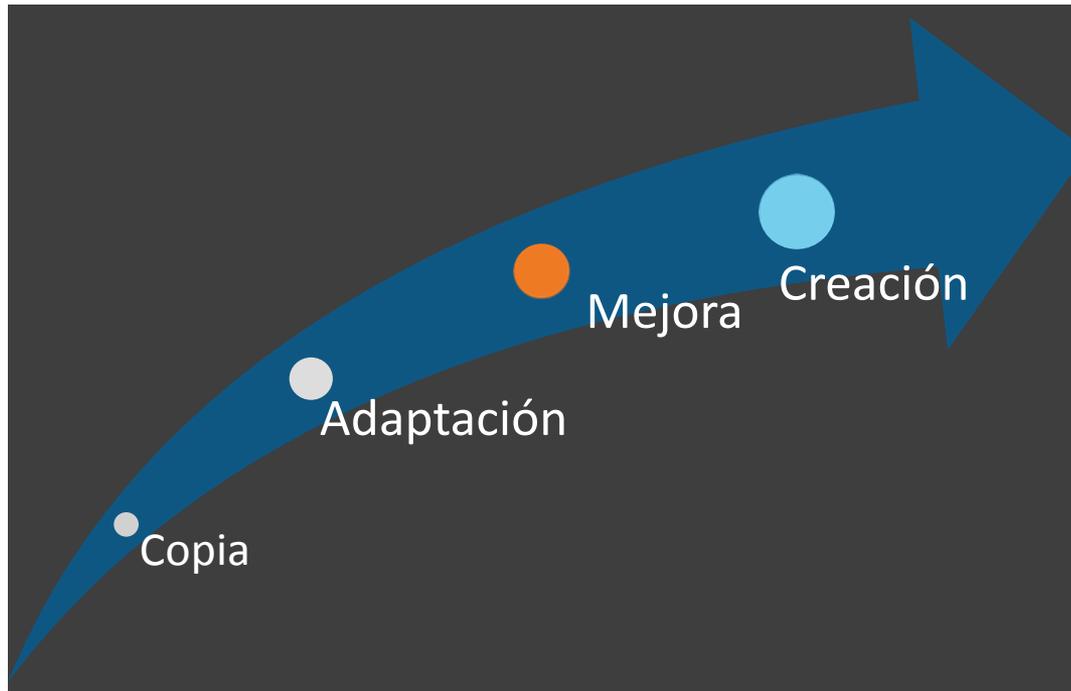


Proceso que se caracteriza por la **transformación de ideas o conocimientos en un nuevo o mejor** producto o servicio, proceso productivo, proceso de distribución o gestión, estrategias de marketing y comercialización o cambios en el ámbito de organización.

- Valorización de mercado
- Incertidumbre

3. Niveles de Innovación

Mayor
innovación

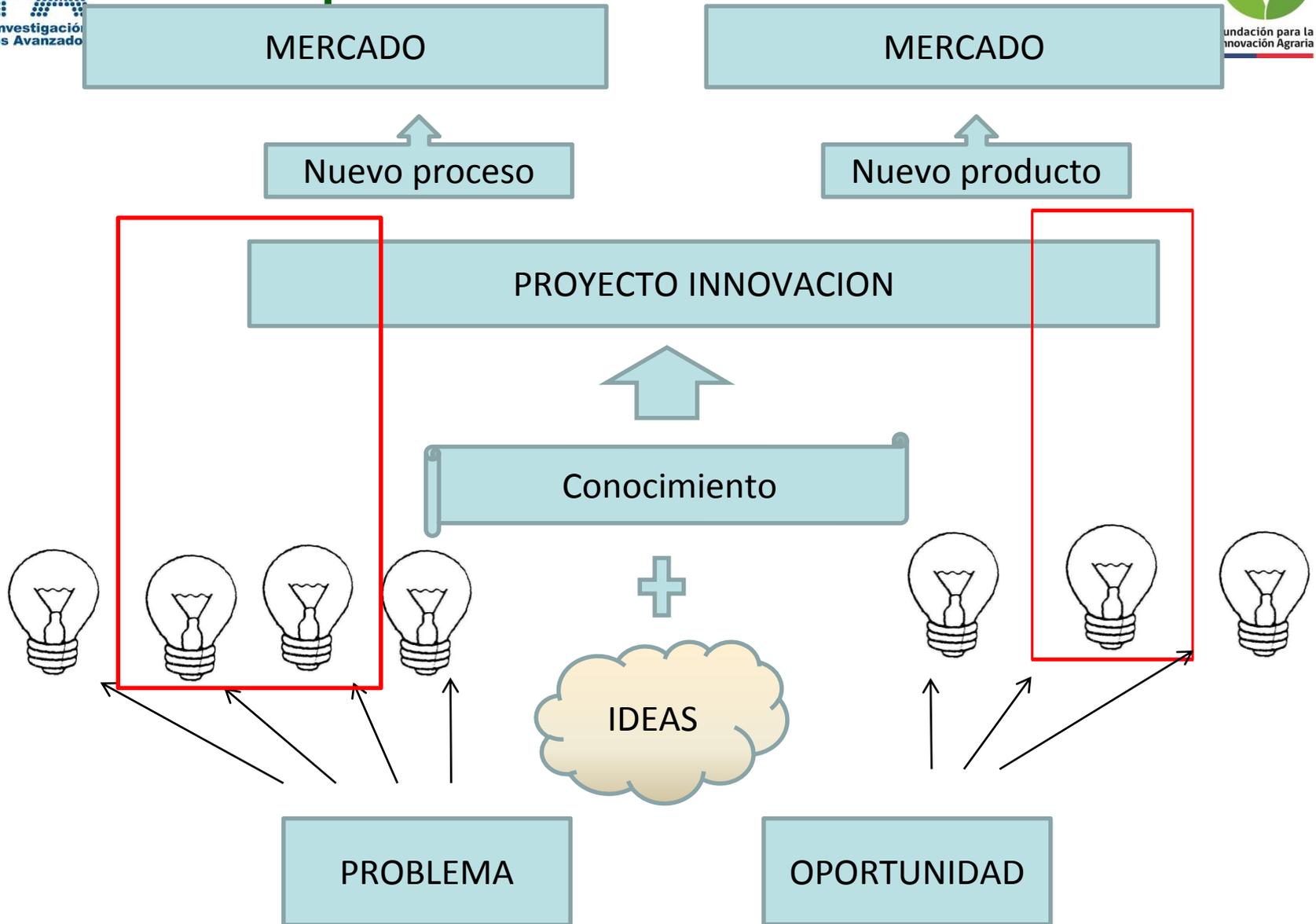


Sin
innovación

- Adecuar, ajustar un producto, proceso, servicio o forma de gestión ya existentes a las condiciones locales, para obtener los mismos resultados conocidos



4. El proceso de innovación



5. Casos exitosos AFC



Desarrollo de una Estrategia para la Generación de un Nuevo Modelo de Negocios de Gastronomía Fair Trade Típica de Colchagua, como Complemento a la Pequeña Producción Vitivinícola.

5. Casos exitosos AFC

Recuperación,
reintroducción y
agregación de valor a
ecotipos de Poroto y
propios del Valle del
Mataquito.



5. Casos exitosos AFC



Valorización
territorial,
saludable y
sensorial del
tomate limachino

6. Ejemplos de PYT de innovación



Fomento
productivo,
Inversión.



6. Ejemplos de PYT de innovación



Inversión



INNOVACION

6. Ejemplos de PYT de innovación



Fomento
productivo,
Inversión



7. Casos emblemáticos de PTY FIA

Hoy hay 340 hectáreas plantadas desde Región Metropolitana a Aysén.

Se creó la Asociación de Truferos de Chile, 24 socios.

Tiene mercado nacional e internacional asegurado, ya se ha exportado.

Inversión por plantación es de \$8.000.000/ ha.

Apoyo de FIA en:

- El año 2000 se inician los estudios y parcelas piloto para evaluar la factibilidad técnica, económica y de mercado de la producción de trufas negras en Chile.
- Desarrollo de una técnica comprobada para producir plantas micorrizadas con trufa negra, permitiendo tener plantas inoculadas en Chile para iniciar nuevas plantaciones truferas.
- Actualmente se está realizando el proyecto “Establecimiento de una Plantación Trufera en la Región de Aysén”.

Trufa Chilena



La superficie plantada de Olivos paso de 3.000 ha en los años 1995 – 1996 a 30.000 este año 2014.

El aceite de Oliva Chileno se ha abierto un espacio en el mercado internacional.



Apoyo de FIA en:

- Estudios del mercado a nivel mundial e identificación de oportunidades de negocio.
- Identificación, internación y multiplicación de material genético.
- Asistencia Técnica internacional para el desarrollo agronómico e industrial.
- Seminarios para posicionar el tema olivícola en Chile.
- Apoyo al aumento de la superficie plantada con material genético de alto rendimiento.
- Proyecto de Almazaras móviles para pequeños productores.

8. Instrumentos FIA abiertos

Consultoría
s



Eventos



Giras



**CONSULTORÍAS
DE INNOVACIÓN**
CONVOCATORIA NACIONAL 2015

Bases de postulación
Ventanilla abierta

Marzo 2015

www.fia.cl



**REALIZACIÓN DE
EVENTOS TÉCNICOS
DE INNOVACIÓN**
CONVOCATORIA NACIONAL 2015

Bases de postulación
Ventanilla abierta

Marzo 2015

www.fia.cl



**GIRAS
DE INNOVACIÓN**
CONVOCATORIA NACIONAL 2015

Bases de postulación
Ventanilla abierta

Marzo 2015

www.fia.cl



Robert Giovanetti

Encargado Regional FIA Región del Maule
Fundación para la innovación agraria.



Oportunidades para el almidón en la industria del plástico

Ing. Yannira Muñoz

Jefe Unidad de Estudios

CIPA



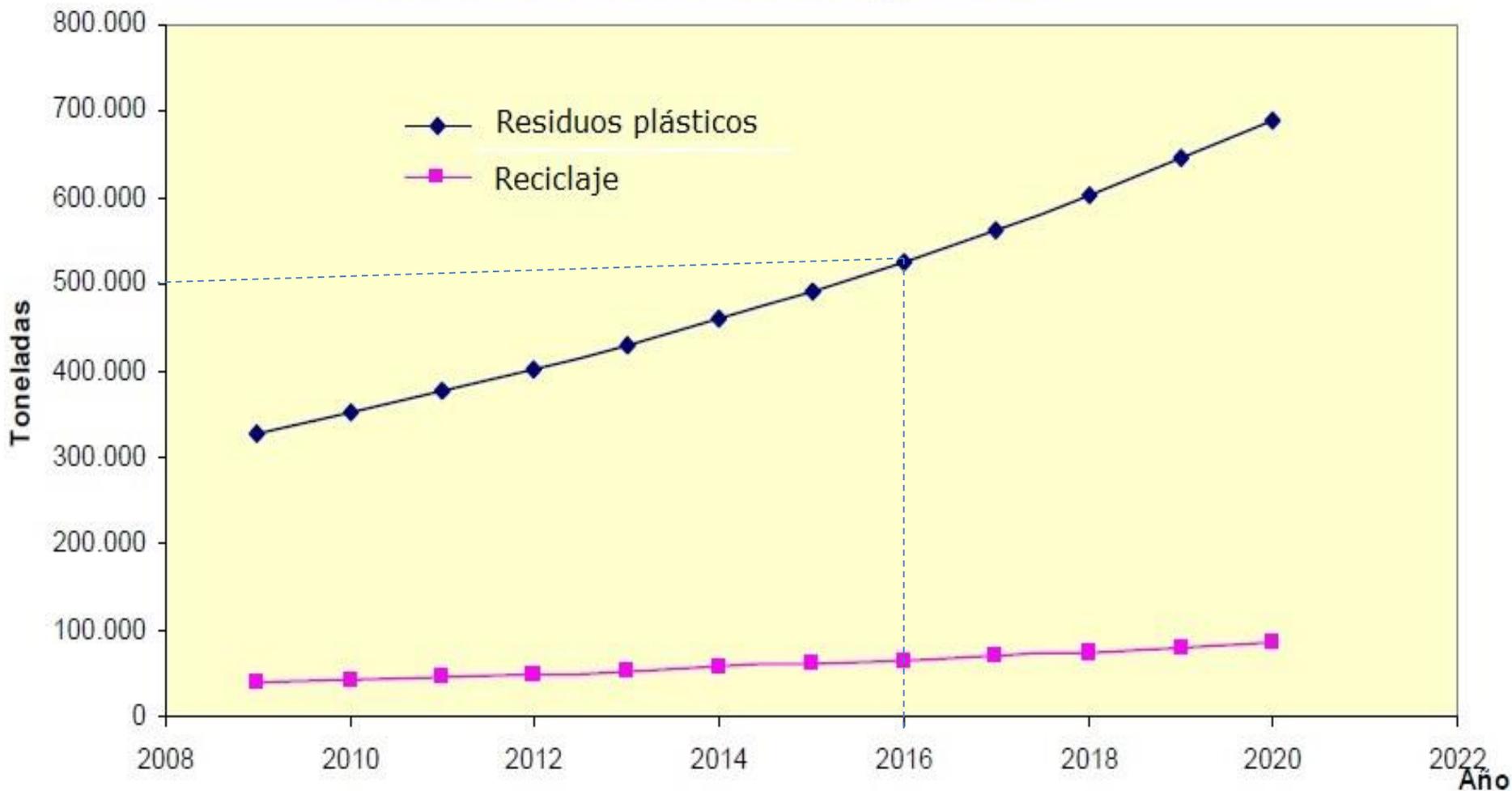
Contenido

1. Productos plásticos
2. Problema y oportunidad en el mercado
3. ¿Qué plásticos pueden ser sustituidos por almidón de papa modificado?

1. Productos plásticos



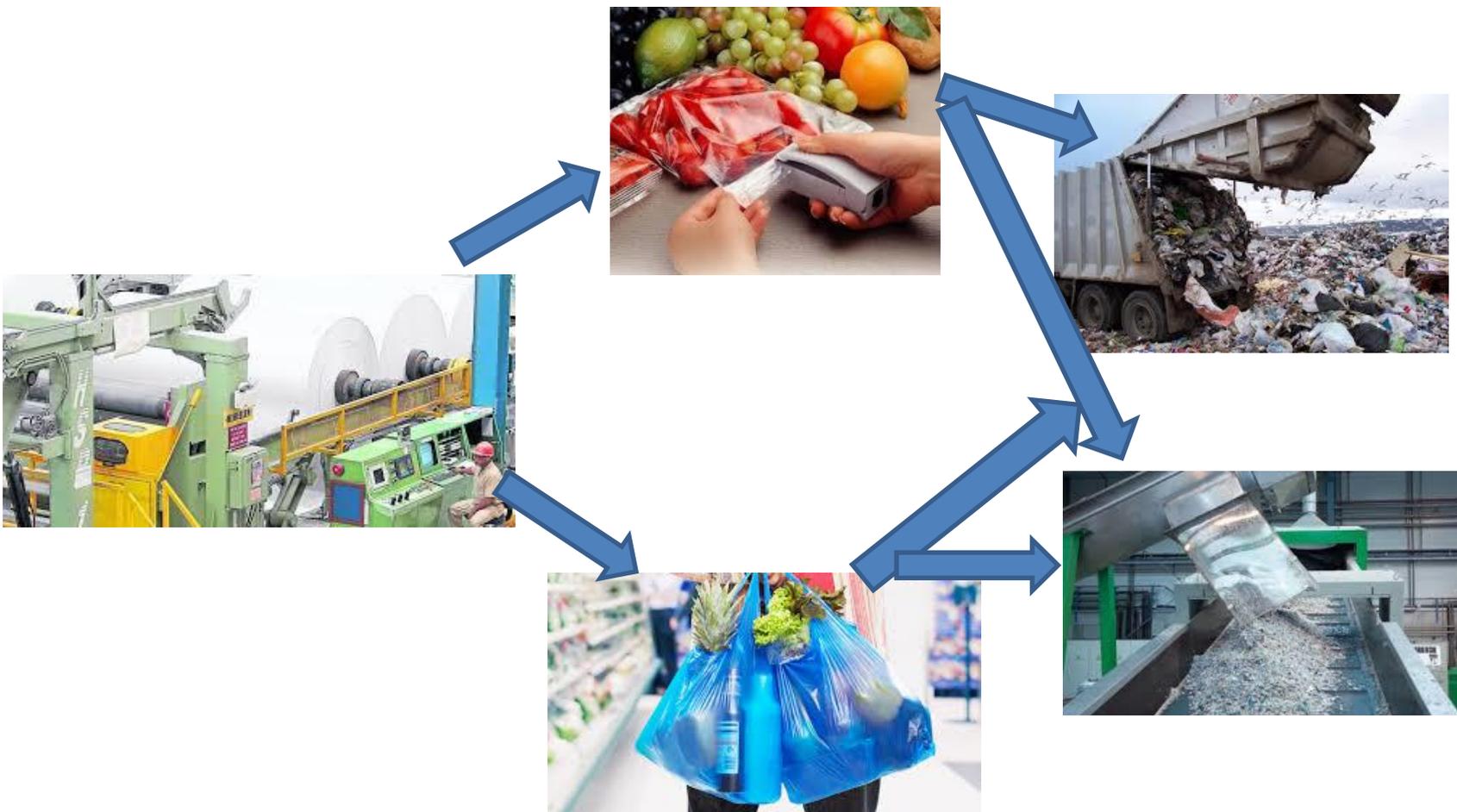
Crecimiento de Residuos plásticos



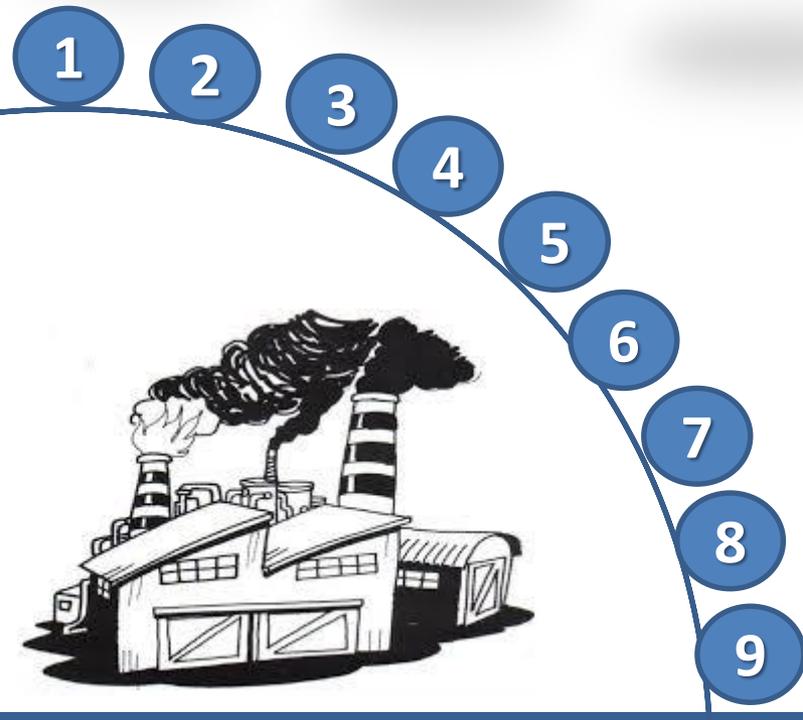
2. Problema y oportunidad en el mercado

- Baja tasa de reciclaje
- Verteros colapsados
- Responsabilidad Extendida del productor

➤ Responsabilidad Extendida del productor



➤ Responsabilidad Extendida del productor



3. ¿Qué plásticos pueden ser sustituidos por almidón de papa modificado?



PEBD



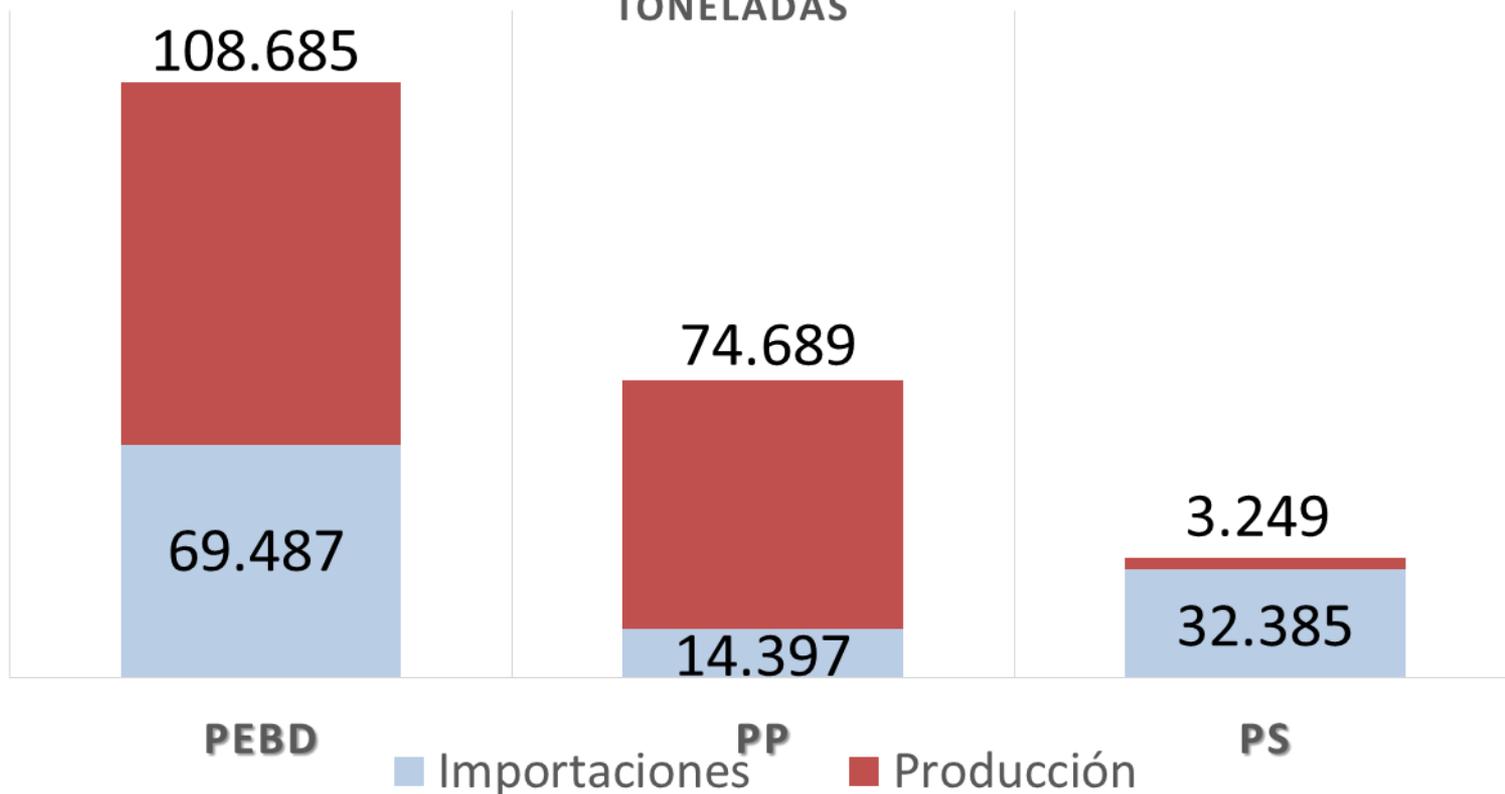
PP



PS



**PROCESAMIENTO DE POLIETILENO BAJA DENSIDAD,
POLIPROPILENO Y POLIESTIRENO EXPANDIDO 2014,
TONELADAS**



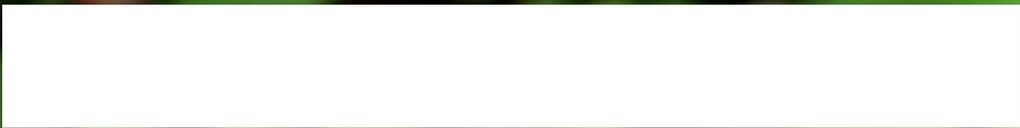
Precio CIF(US\$/Ton)	1.426	1.570	1.590
----------------------	-------	-------	-------

Conclusiones

- Existen oportunidades en el mercado, para los plásticos de origen vegetal, como el almidón de papá.
- Parte de los plásticos sintéticos PEBD, PP y PS puede ser sustituido por almidón de papá modificado.



Ing. Yannira Muñoz
Jefe Unidad de Estudios
CIPA



Almidón de papa: Tecnología de extracción y transformación en bioespumas

Ing. Erwin Sepúlveda

Profesional de Investigación del Centro de Investigación de Polímeros Avanzados, CIPA



Contenido

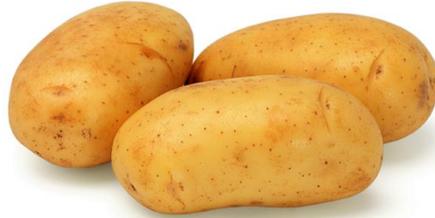
- 1. Introducción**
- 2. Proceso de extracción de almidón**
- 3. Metodologías de procesamiento a bioespumas**
- 4. Conclusiones**



1. Introducción

Almidón a nivel global

- Anualmente, en el mundo se producen alrededor de 56 millones de toneladas de almidón.



- Principales productores son Estados Unidos (maíz), algunos países europeos (papa), sureste asiático y Sudamérica (mandioca).
- Es un material noble que puede ser destinado a la producción de materiales biodegradables.

Empresas de Europa que poseen sus propios cultivos de papa: Birkamidon, Roquette, Emsland, Agrident, KMC, Meel Unie, Avebe. **Ref.**

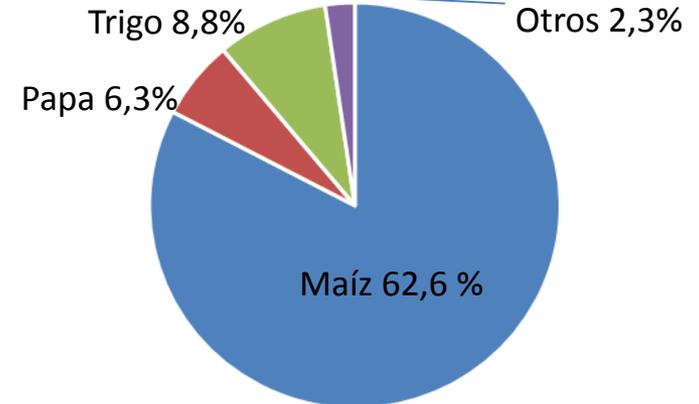


Fig. 1: Gráfico de la producción de almidón en el mundo. Fuente: Base de datos Portal Comex.

1. Introducción

- **Mercado inestable:** Influyen el clima, precios internacionales, falta de coordinación de productores para acordar precios, etc.
- La producción en Chile 2012-2013 es 1.159.022 toneladas de papa. Pequeños productores generan 66% (*Fuente: Qualitas AC, 2007*). Mayor producción VIII a X Región.
- 14% de la producción anual  papa de descarte.
- 1 planta de extracción de almidón de papa (Prosecor) ubicada en la X región.



Importaciones de
40.000 toneladas /año!!

Costo CIF~ 8-16% Costo FOB

Tabla 1: Costo de importación y porcentajes 2013. *Fuentes Odepa Chile*

Fuente	Costos CIF USD/ton	Origen principal	Porcentaje anual importado
Trigo	1126	Argentina	3
Papa	841	Alem, Din, Hol, Pol	3
Mandioca	599	Paraguay, Brasil	11
Maíz	583	Argentina	83

1. Introducción

Usos tradicionales y alternativos del almidón de papa



Subproductos:
Fibras
Proteínas

**Usos
tradicionales**



2. Proceso de extracción de almidón



- El rendimiento máximo del almidón de papa: **20%**. (Fuente Avebe).
- El método utiliza principalmente agua como disolvente, y no genera desechos de tipo químico.

2. Proceso de extracción de almidón

Materia prima: Disponibilidad, cantidad, calidad, costos

Propiedad del producto (caracterización físico-química, biológica y otras especificaciones.

Rendimiento, equilibrio, tazas, condiciones óptimas

Ubicación

Suministros (agua, energía, otros). Impacto ambiental
Consideraciones de seguridad, contenedores
Mercado (oferta, demanda, aplicación actual y usos futuros)
Competidores
Ventas, servicio al cliente, precios. Envíos.

Equipamiento. Costo de compra e instalación de equipos nuevos.

Instalación

Disposiciones legales

2. Proceso de extracción de almidón

Costos de instalación de una planta de extracción

Larsson: **USD\$ 1.854.940, 2 ton papa/h** + costos
 Nivoba: **USD \$ 2.800.000 , 3 ton papa/hora** terrenos, inst



Costos de instalación planta de 3 ton/h de papa (300 kg/h de almidón). 2160 horas por año. www.microtecco.com

Equipamiento	Costos 2014 (CLP)
Unidad de lavado de papas	14.918.850
Unidad de molienda de papas	18.470.960
Unidad de extracción	46.887.820
Unidad de separación, lavado y recuperación	52.571.190
Unidad de deshidratación	18.470.960
Unidad de secado	41.914.870
Set de bombas	15.882.300
Cañerías, tanques, etc	26.470.500
Maquinaria de envasado	4.235.280
	239.822.730

Ingeniería, diseño, entrenamiento, fletes, etc. 28 millones

Terreno 6 m2, Parque Industrial Lautaro: CLP=25 millonesdss

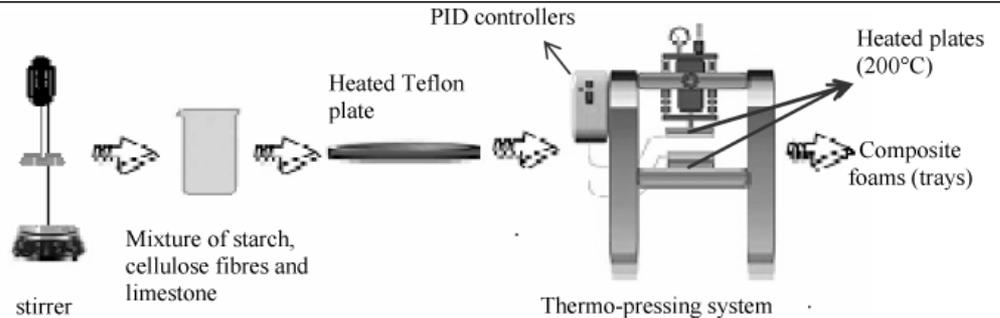
3. Metodologías de transformación a bioespumas

Bioespuma: Material biodegradable de baja o alta densidad. Aplicaciones en empaques, flotadores, esponjas. **Se usa Poliestireno, Poliuretano, Ácido poliláctico.**

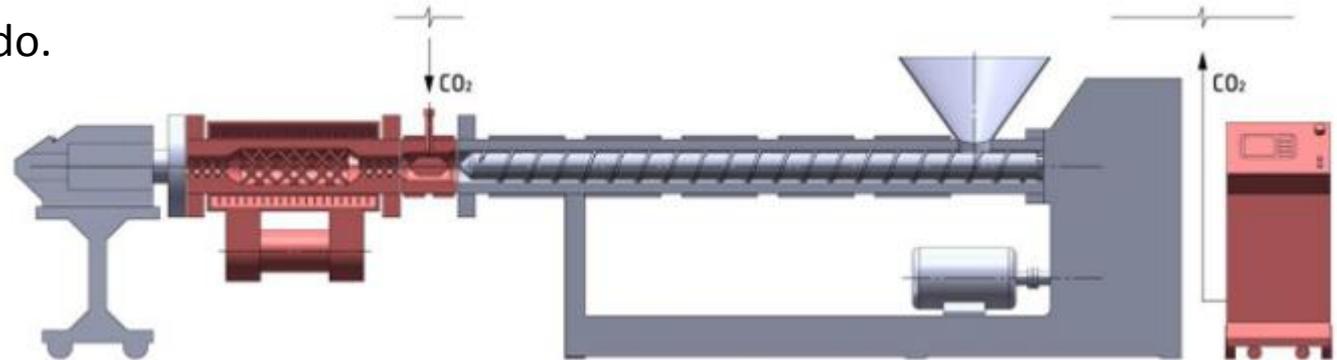


Procesamiento del almidón

Compresión (prensado)/explosión



Extrusión /termoformado.



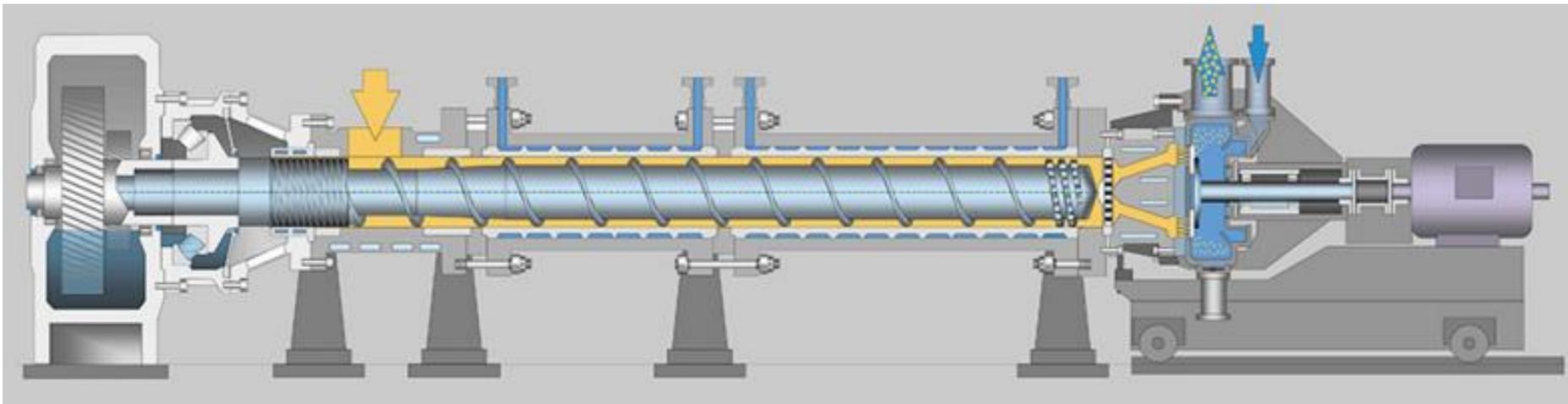
3. Metodologías de procesamiento a bioespumas

Extrusión:

Proceso en el cual un polímero o una mezcla polimérica es sometido a cizalle y alta temperatura. El polímero funde, (sufre modificaciones físicas o químicas) y es expulsado del equipo.

Variables de interés:

- Presión del sistema, alta para espumas
- Configuración del tornillo (transporte, amasamiento, L/D)
- Diseño de boquilla (circular, planar)

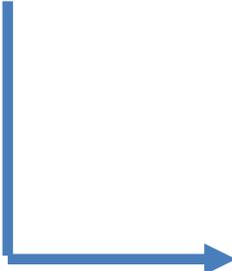


3. Metodologías de procesamiento a bioespumas

Rangos de temperatura: Deseable 80-150°C. Varía con el contenido de agua y plastificante.

Rangos de presión: 50-100 bar o mayores para equipos industriales.

Humedad de almidón: Para obtención de espuma a base de almidón es deseable un contenido de humedad 18-20%. Generación de burbujas.

- 
- Dificultad para alimentar la extrusora.
 - La resistencia del material se afectada a contenidos mayores
 - A contenidos menores, aumenta la densidad

3. Metodologías de procesamiento a bioespumas

Aditivos

AGENTES ESPUMANTES/ DE SOPLADO

FÍSICOS

Gases: Pentano-butano- dióxido de carbono, nitrógeno, etc. Según afinidad con el material.

Desventajas: Inflamables, efecto invernadero, requieren sistemas automatizados precisos para suministrarlos.

Ventajas: Fáciles de manipular. Productos de mayor homogeneidad. Bajos costos



QUÍMICOS

Sólidos: Azodicarbonamida, otros. Se suministran en forma de polvo. Durante el proceso de extrusión se generan gases que permiten elevar la presión del sistema.

Desventajas: Dificultad para homogeneizar las mezclas, precios altos.

Ventajas: Se utilizan en bajas concentraciones (1-2% p/p).



- Aditivos inorgánicos (estructurales, barrera: nanoarcillas)
- Resinas biodegradables (Resistencia al gua, PVA,PLA, etc.)

3. Metodologías de procesamiento a bioespumas

CIPA: Lámina espumada mediante extrusión.

Propiedades:

Índice de hinchamiento en agua

Índice de absorción en agua

Densidad

Estructura

Compostabilidad

Evaluación/ efecto del material sobre la carne.



4. Conclusiones

- Existe un déficit de almidón en Chile. Se importa principalmente desde Europa, Argentina, Paraguay y Brasil. Sin embargo, en el país se genera gran cantidad de papa de descarte que puede ser destinada a la extracción de almidón. Un estudio de prefactibilidad para la implementación de planta de extracción de papa de descarte en Lautaro indica que el precio, y cantidad de producción esta influirá en su factibilidad.
- Almidón de papa de descarte puede ser destinado a la producción de productos con mayor valor agregado, como espumas para empaque. Su importancia radica en la generación de productos biodegradables. Un importante desafío, es mejorar la resistencia de materiales derivados de almidón en agua, y otras propiedades mecánicas.



Ing. Erwin Sepúlveda

Profesional de Investigación del Centro de Investigación
de Polímeros Avanzados, CIPA



Aditivos para el procesamiento de bioplásticos a partir de almidón

Ing. Jesús Serrano

Profesional de Investigación del Centro de Investigación de Polímeros Avanzados, CIPA



Contenido

1. Introducción
 1. Almidón nativo y termoplástico
 2. Aplicaciones
 3. Aditivos plastificantes alternativos
2. Procedimiento
3. Resultados
4. Inversión y costos
5. Conclusiones



1. Introducción

1. Almidón nativo y termoplástico

Propiedades, capacidad de procesamiento.

2. Aplicaciones

Carga, condiciones de bajas sollicitaciones mecánicas.

Bajos porcentajes en formulaciones.

3. Aditivos plastificantes alternativos



 **Plastificante**



1. Introducción

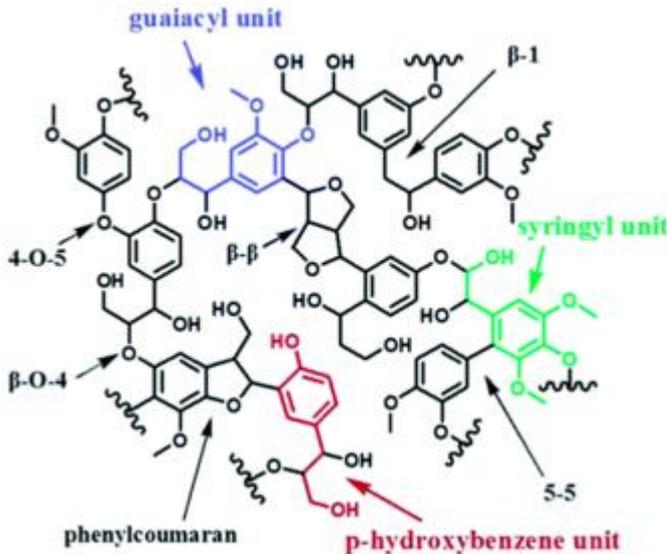
SÍNTESIS DE ADITIVOS BIOBASADOS: SOLVÓLISIS

Componentes

Biomasa
Solvente orgánico
Catalizador

Condiciones

Presión atmosférica
Temperatura: 100-200 °C
Agitación: 200-400 rpm
Tiempo: 30-60 min



2. Procedimiento



Molienda



Solvólisis



Líquido de solvólisis



Pre-mezclado



Extrusión de films



Pellets



Extrusión

3. Resultados

Ensayo	Propiedad	70A30G (control)	70A30L	Observaciones
Reometría de torque	Energía específica (kNm/kg)	594,1 ± 105,8	121,8 ± 6,8	Reducción del 80%
Ensayo de Anderson modificado	Calidad de plastificación (g/g)	1,83 ± 0,09	3,02 ± 0,31	Mejor calidad de plastificación: aumento de aprox. 40%

3. Resultados

ENSAYO	PROPIEDADES MECÁNICAS (FILMS)	70A30G	70A30L	OBSERVACIONES
Ensayo de tracción*	Módulo de Young (MPa)	30,3 ± 1,4	63,6 ± 4,9	100% en el Módulo de Young
	Elongación a la ruptura (%)	59 ± 15	82 ± 11	40% en la elongación a la ruptura
Ensayo de resistencia al impacto**	Resistencia al impacto normalizada (g/mm)	1029,9	1414,8	40% en la resistencia al impacto

*ASTM D882-12

**ASTM D1709

3. Resultados

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Elongación a la ruptura (%)	Resistencia al impacto (g)
70A30L	63,6 ± 4,9	82 ± 11	1414,8
70A30G	30,3 ± 1,4	59 ± 15	1029,9
Referencias bibliográficas	4,37 ± 0,78 ⁽¹⁾	81 ⁽²⁾	-
MDPE ELITE 5940G DOW [®]	20,7	460	120

⁽¹⁾ Zullo et al., 2009. Muestra: almidón de trigo/glicerol a 70A/30G. Moldeo por compresión.

⁽²⁾ Ruiz, 2006. Muestra: almidón de papa/glicerol /humedad a 67A24G9H. Extrusión de película soplada.

4. Inversión y costos

Ítem		CLP	USD
EQUIPO DE EXTRUSIÓN (135-270 kg/h de pellets)		>20.640.000	>30.000
PELLETS	70A30L	3.934,5	5,7
	70A30G	2.854,2	4,1
EcoFlex [®]		2.750 – 3.440	4-5+aditivos
PBTA [®]		2.750 – 3.440	4-5+aditivos



Materia prima + uso y consumo de equipos + insumos varios

5. Conclusiones

- A partir de los **residuos agrícolas y madereros** es posible la producción de un **aditivo alternativo** con excelentes **propiedades plastificantes** y capaz de mejorar considerablemente el **desempeño mecánico** del almidón termoplástico elaborado a nivel piloto.
- Las estimaciones realizadas revelan una inversión desde USD \$30.000 en un equipo de extrusión y un costo del orden de USD \$6 por kilogramo relativo a la producción de pellets al utilizar los aditivos biobasados generados a partir de solvólisis.

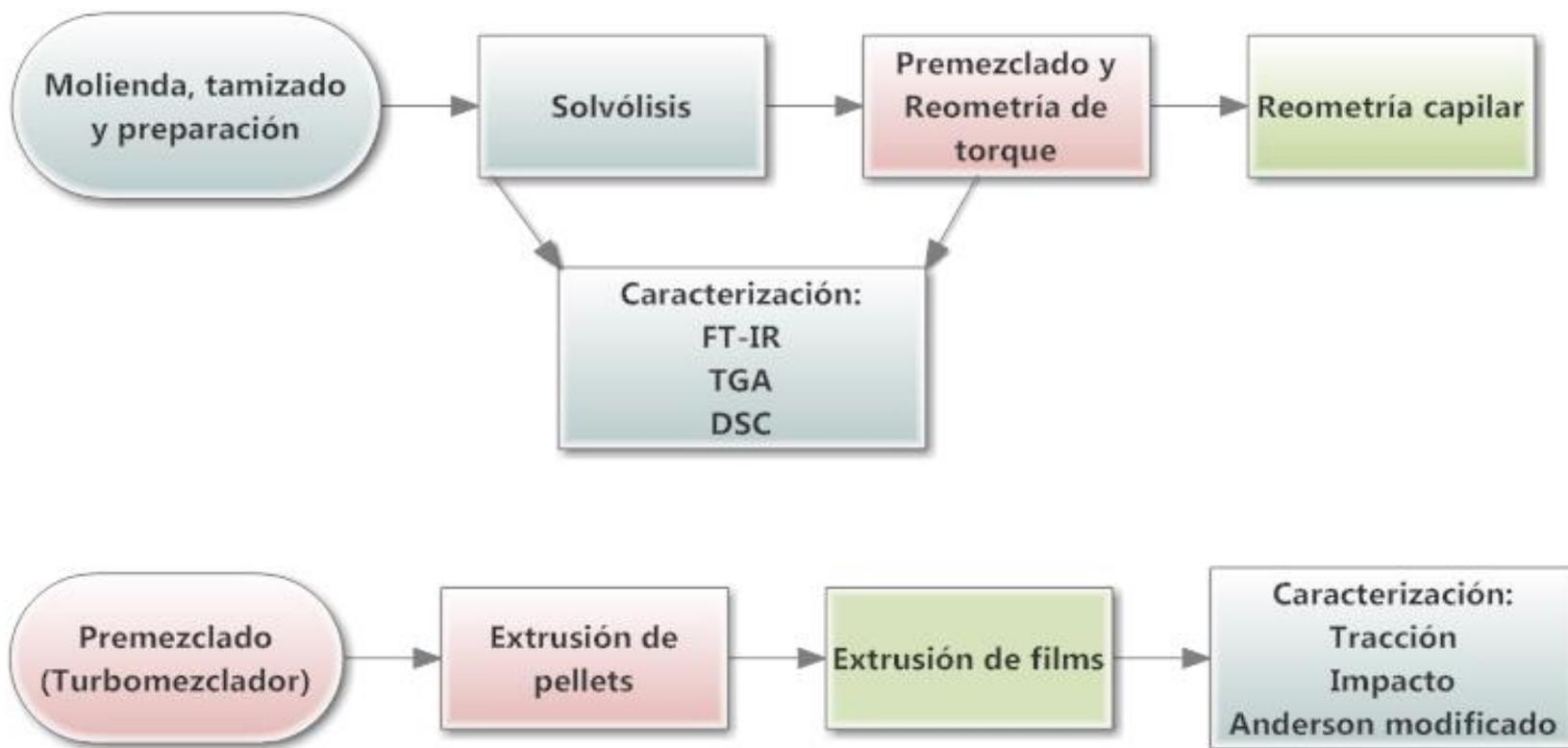


Ing. Jesús Serrano

Profesional de Investigación del Centro de
Investigación
de Polímeros Avanzados, CIPA



Anexos



Anexos

SOLVÓLISIS

COSTO POR MATERIA PRIMA

	\$/Lt o kg	\$/ensayo
Aserrín	87,8	79,02
Glicerol+envio	3451	1725,5
Ácido sulfúrico	6780	11,2548
		1815,7748

Aserrín:
\$36.000 (410 Kg)

COSTO POR CONSUMO DE EQUIPOS

	Potencia (kw)	Costo de kw(\$)	Uso (h)	\$/ensayo
Estufa	1,5		v	304,2
Molino	3		0,5	152,1
Tamizador	0,5	101,4	0,5	25,35
Agitador	0,25		0,75	19,0125
Manto	0,35		1,25	44,3625
Campana	4		2	811,2
				1356,225

Anexos

Insumos	Costo insumo (\$)	uso mensual (u)	costo/día trabajo (\$/día)
Toalla nova	2000	1	90,90909091
Guantes de vinilo	4500	1	204,5454545
Papel aluminio	1000	1	45,45454545
Costo insumos menores			340,9090909

Insumos	Costo equipo (\$)	Vida económica aprox. (años)	Vida económica aprox. (hrs.)	costo (\$/hrs.)	costo/día trabajo (\$/día)
Delantal de laboratorio	8000	3	6480	1,234567901	5,555555556
Zapatos de seguridad	45000	2	4320	10,41666667	46,875
Mascarilla	24000	2	4320	5,555555556	25
Malla para filtrar	4000	1	2160	1,851851852	1,851851852
Costo insumos mayores					79,28240741

Costos uso Equipos

Equipos	Costo equipo (\$)	Vida económica aprox. (años)	Vida económica aprox. (hrs.)	costo (\$/hrs.)	costo/día trabajo (\$/día)
Molino	7.000.000	10	21600	324	49
Balanza digital	230.000	10	21600	11	1
Tamizador	2.643.450	10	21600	122	48
Termobalanza	1.872.000	10	21600	87	13
Agitador de hélice mecánico	350.000	10	21600	16	73
Manta calefactora para balon (1 lts.)	250.000	10	21600	12	52
reactor de vidrio	500.000	5	10800	46	208
Campana de extracción	1.907.000	10	21600	88	397
Costo total uso de equipamiento					841

Anexos

COSTOS TOTALES DE LIQUIDO DE SOLVÓLISIS

(\$/ensayo)	(\$/kg)	(\$/Lt)
4380	7300,833	8760,9996

Considera:

600 g LIQ/ensayo
1,2 g/ml de LIQ
500 ml LIQ/ensayo

CLP(\$)/ USD	688
--------------	-----

ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO (ATP)

Pellets

Eficiencia de proceso (%): 82

Entonces para producir 1 Kg de ATP, debe ingresarse **1,22** kg de premezcla 70A30L a la extrusora

70A30L

	\$/kg	Ingresan (kg)	\$/Kg de pellet obtenido	USD/kg de pellets obtenido
Almidón	1480	0,854	1263,4	
LIQ	7300,8	0,366	2671,0	
		1,22	3934,5	5,7

70A30G

	\$/kg	Ingresan (kg)	\$/Kg de pellet obtenido	USD/kg de pellets obtenido
Almidón	1480	0,854	1263,4	
Glicerol	4348,26	0,366	1590,8	
		1,22	2854,2	4,1

Anexos

Films

Eficiencia de proceso (%): 85

Entonces para producir 1 Kg de film, debe ingresarse **1,18** kg de pellets al equipo de soplado

70A30L

Pellets a ingresar (kg)	\$/Kg de film obtenido	USD/kg de film obtenido
1,18	4629	6,7

70A30G

Pellets a ingresar (kg)	\$/Kg de film obtenido	USD/kg de film obtenido
1,18	3358	4,9

Anexos

NANJING KAIRONG TSE-50

Capacidad de producción: **135-270 kg/h de pellets**

Potencia: 45 kW



USD \$35.000 (Free On Board)

Producción diaria (9h):

Capacidad: **1,2-2,4 ton** de pellets

Consumo energético: CLP **\$41.080**

Anexos

Nanjing Haisi TSE-75B

Capacidad de producción: **350-550 kg/h de pellets**

Potencia: 132 kW



USD \$30.000 – 100.000 (FOB)

Producción diaria (9h):

Capacidad: **3,2-5,0 ton** de pellets

Consumo energético: CLP **\$120.500**



Anexos

Ruian Bonada I/E Industrial Co.,Ltd - SJ55-900 (monocapa)

Capacidad de producción: **50 kg/h de film**

Potencia: 25 kW

USD \$6.000 – 13.500 (FOB)



Producción diaria (9h):

Capacidad: **450 kg** de film

Consumo energético: CLP **\$22.900**

Anexos

Ruian Hongguang Machinery - SD 3L45 (tricapa)
Capacidad de producción: **130 kg/h de film**
Potencia: 64 kW

USD \$10.000 (FOB)

Producción diaria (9h):
Capacidad: **1.170 kg** de film
Consumo energético: CLP **\$49.300**



Anexos

Producción diaria (9h/día)

(seleccionando los equipos de menor capacidad)

- Costo total de equipos: **USD 48.500** (FOB)
- Consumo energético: **CLP \$ 63.980**
- Capacidad: **2,4 ton** de pellets
450 kg de films

Bibliografía Consultada

- Tachibana, Y., Maeda, T., Ito, O., Maeda, Y., Kunioka, M., “Utilization of a biodegradable mulch sheet produced from Poly(Lactic Acid)/Ecoflex[®]/Modified starch in mandarin orange groves”, *Int. J. Mol. Sci.* 10(8), 3599-3615 (2009).
- Zullo, R., Iannace, S., “The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure”, *Carbohydrate Polymers.* 77(2), 376–383 (2009).
- Ruiz, G., “Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca”, *Ingeniería y Ciencia.* 2(4), 5-28 (2006).

Almidón de papa: propiedades y aplicaciones

Dra. Saddys Rodríguez Llamazares

Investigadora del Centro de Investigación
de Polímeros Avanzados, CIPA



Contenido

1. Breve descripción del Centro de Investigación de Polímeros Avanzados
2. Almidón de papa
3. Propiedades diferenciadoras
4. Principales aplicaciones

1. Centro de Investigación de Polímeros Avanzados

¿Qué significa polímeros?

¿Dónde estamos ubicados?

¿Cuál es nuestra misión?

¿Qué hacemos?

¿Qué hemos logrado?

¿Qué perseguimos?



Desarrollo de servicios materiales poliméricos y transferencia



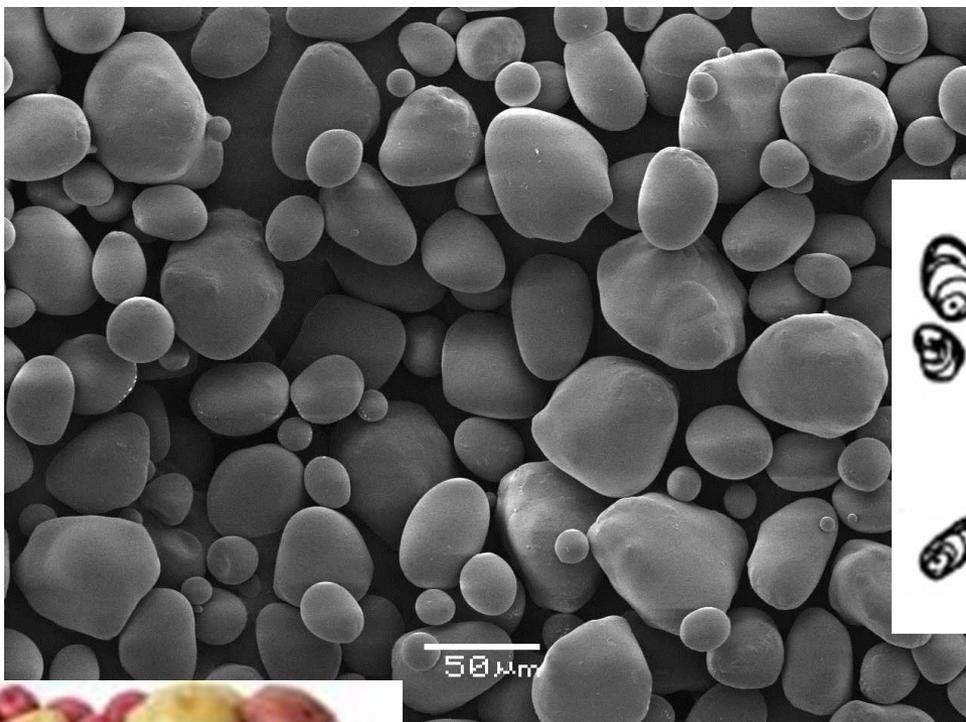
Investigación y desarrollo
Capacitación
Servicios especializados
Capacitación de personal altamente calificado
Transferencia de tecnología y conocimiento al sector público y privado nacional.
Publicaciones científicas
Ejecución de proyectos I&D

2. Almidón de papa

Breve reseña histórica

Año	Antecedentes
11000 a.C.	Consumo de papa en Suramérica (Inca)
1525 – 1543	Conquistadores españoles encabezados por Pizarro llevaron la papa a Europa
1570	El cultivo de papa se extiende por Europa
1593	La papa se introduce en los Países Bajos
1700	Producción artesanal de almidón en los Países Bajos con fines textiles y cosméticos
1750	Cultivos de papá en el norte de los Países Bajos
1800	Fábricas para el procesamiento de la papa, <i>Malt spirit</i> (licor)
1819	Primera fábrica de producción de jarabe a partir de papa
1839	Comienza la producción de almidón a partir de papa.
1919	Comienzan los productores de papa a producir almidón y se crea la empresa AVEBE
1948	Diversificación de productos en base almidón. Alrededor del 70% del almidón se modifica.
hoy	2 fábricas en el norte de los Países Bajos. AVEBE se ha expandido a Francia y Alemania. Producción anual 640 000 ton/3 200 000 ton de papa.

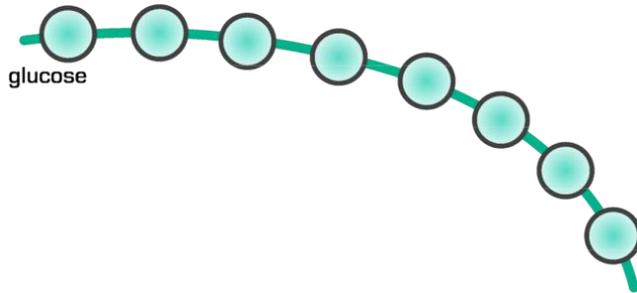
2. Almidón de papa



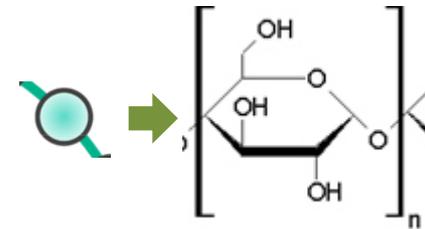
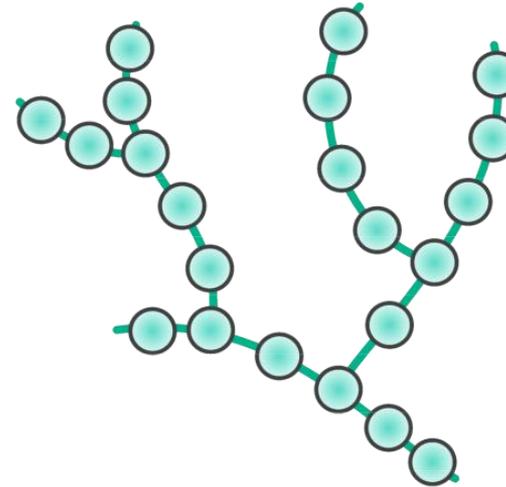
Forma del gránulo	Esférico u ovalada
Tamaño	15-100 μm
Amilosa	15-25%
Estructura	Tipo-B: hexagonal

2. Almidón de papa

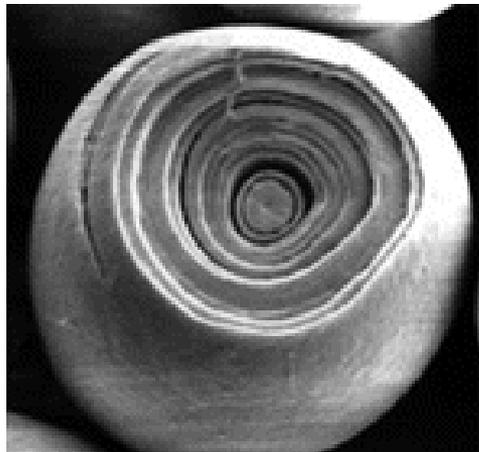
Amilosa



Amilopectina



Organización



Corte longitudinal del gránulo almidón

Estructura cristalina



Temperatura de gelatinización

**Grupo fosfatos en la
macromolécula de la amilopectina**

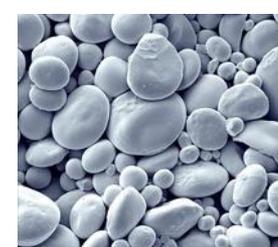
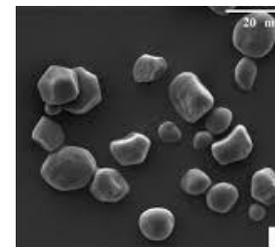
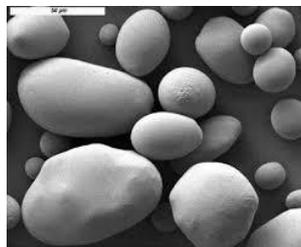


Poder hinchamiento

3. Propiedades diferenciadoras del almidón de papa

Composición y características	Papa	Maíz	Trigo
Diámetro (μm)	5-100	2-30	0,5 - 40
Sabor y olor	bajo	alto	alto
Número promedio DP	4900	930	1300
Temperatura de gelatinización	60-65	75-80	80-85
Poder de hinchamiento a 95°C	1153	24	21
Solubilidad a 95°C	82	25	41
Transparencia y brillo del film	alta	baja	baja
Resistencia y flexibilidad del film	alta	baja	baja

Forma del gránulo



4. Aplicaciones



Industria alimentaria



Industria farmacéutica



Adhesivos

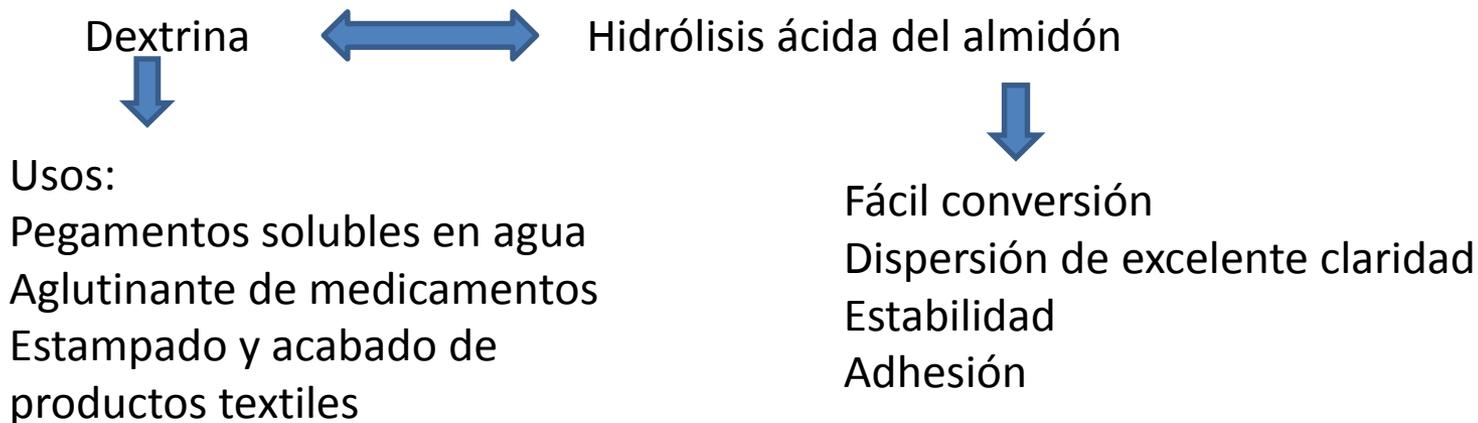


Industria papelera

4. Aplicaciones

Desempeño de los almidones en algunas aplicaciones

Aplicaciones	Papa	Maíz	Trigo
Industria alimentaria	+++	+	+
Industria Papelera	+++	++	+
Adhesivo	+++	++	+
Industria textil	++	++	++



Conclusiones

La producción del almidón de papa es una tecnología madura, sin embargo nuevas aplicaciones de este almidón son factibles. El mercado demanda de forma creciente almidones de mayor calidad y orientados a una industria específica, lo que trae como resultado la introducción de nuevos productos basados en almidón a partir del desarrollo de nuevos procesos.

Muchas gracias

Dra. Saddys Rodríguez

Investigadora del Centro de Investigación
de Polímeros Avanzados, CIPA

Fuentes alternativas de almidón para aplicaciones bioplásticas

Almidón de papa: propiedades y aplicaciones

Dra. Johanna Castaño

Investigadora Unidad de Desarrollo Tecnológico, UDT



Contenido

1. Introducción
2. Fuentes alternativas de almidón
3. Propiedades diferenciadoras
4. Métodos de procesamiento materiales en base a almidón
5. Aplicaciones
6. Ejemplo de aplicación
7. Conclusiones

1. Introducción

El uso de materiales a base de almidón en aplicaciones no alimentarias se ha desarrollado, en respuesta a la necesidad de encontrar sustitutos a los plásticos derivados del petróleo.

Las propiedades de los materiales en base a almidón dependen de la fuente botánica, de las condiciones de cultivo y de la variedad genética donde se extrae el almidón.



Procesamiento con o sin esfuerzos de corte



Plastificantes: Poliols y agua



2. Fuentes alternativas de almidón

Cereales



Tubérculos

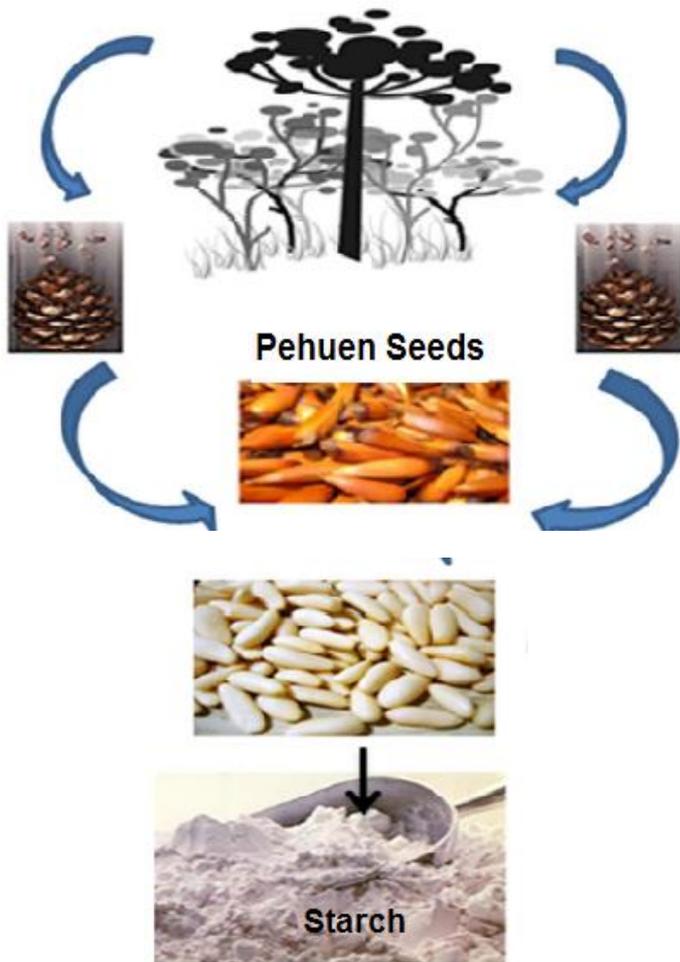


Leguminosas

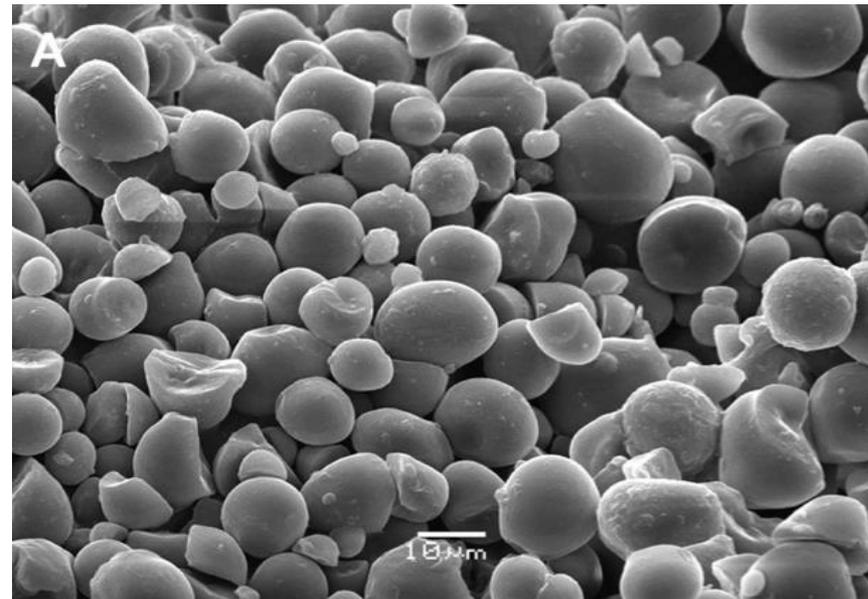


2. Fuentes alternativas de almidón

2.1 Araucaria araucana (Mol) K. Koch: Pehuén



Fácil aislamiento y modificación físico-química

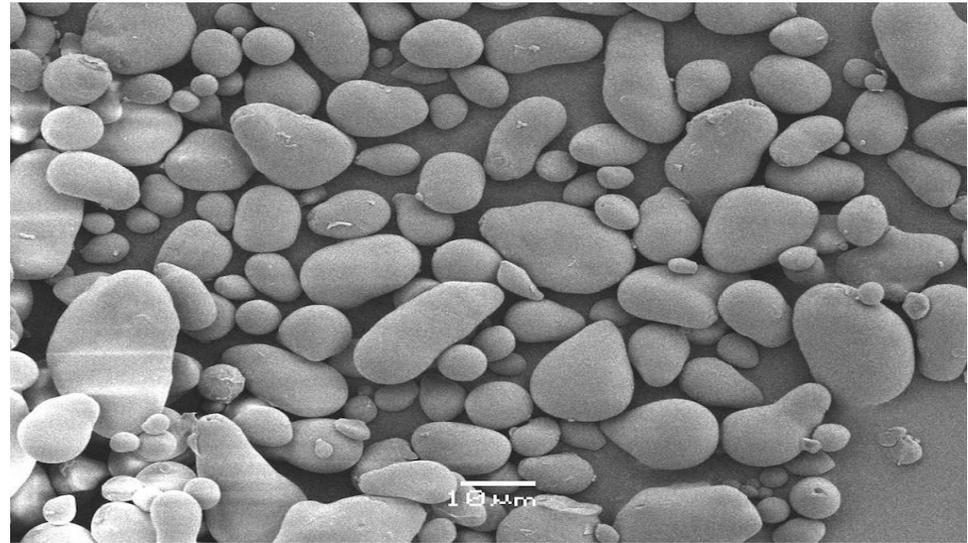


80% 12-21 μm

2. Fuentes alternativas de almidón

2.2 *Aesculus Hippocastanum* L.: Castaña

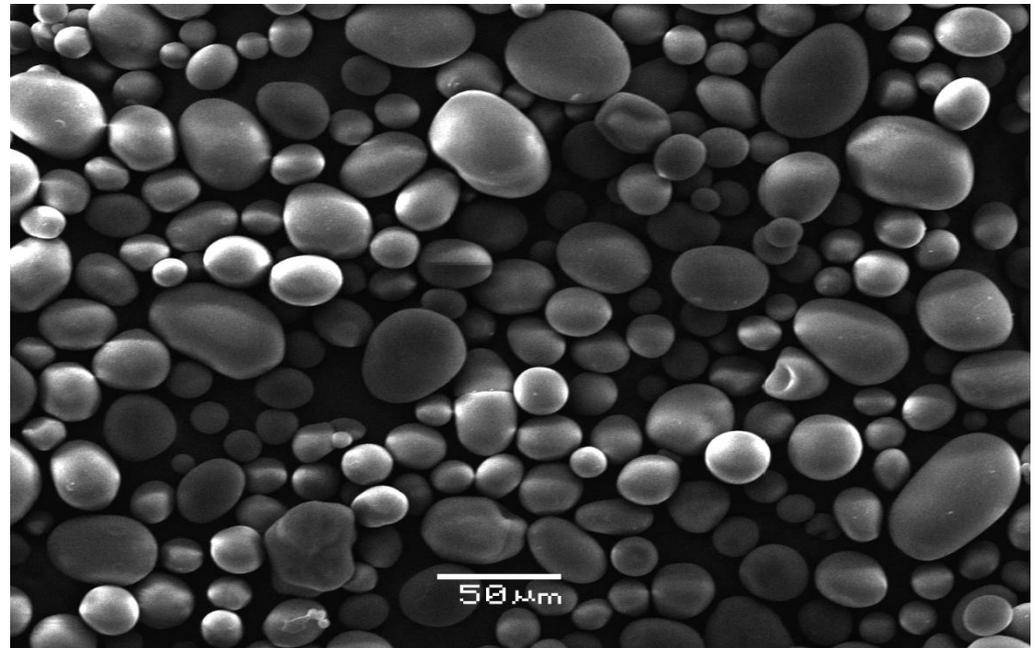
Almidón aislado de una fuente no comestible



70% 10-30μm

2. Fuentes alternativas de almidón

2.3 Solanum tuberosum: Papa v. Karu



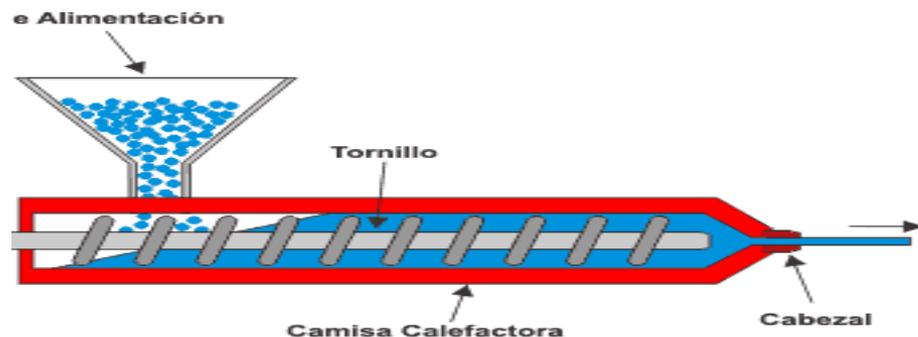
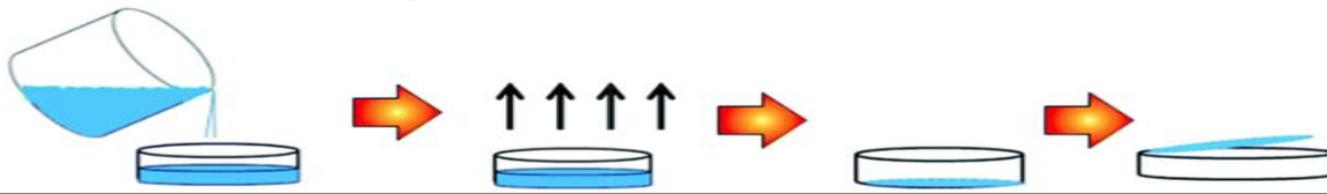
50% 20-70μm

3. Propiedades diferenciadoras



Característica	Pehuén	Castaña	Papa v. Karu
Rendimiento en base húmeda (%)	54	18	11
Solubilidad	0.3	3.1	3.3
T _g (°C)	65	56	60
Contenido de humedad (%)	7.1	7.1	9.4
Color del films	Amarillento	Transparente	Transparente

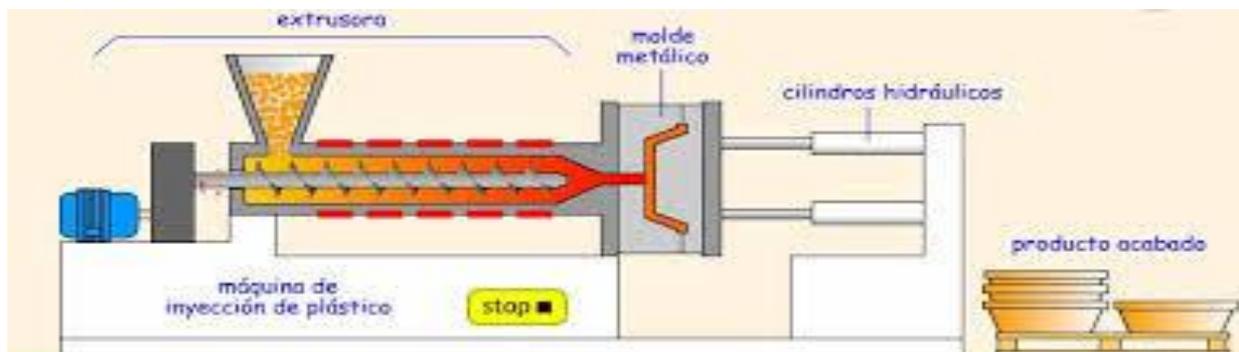
4.1 Films Casting



4.2 Melt blending

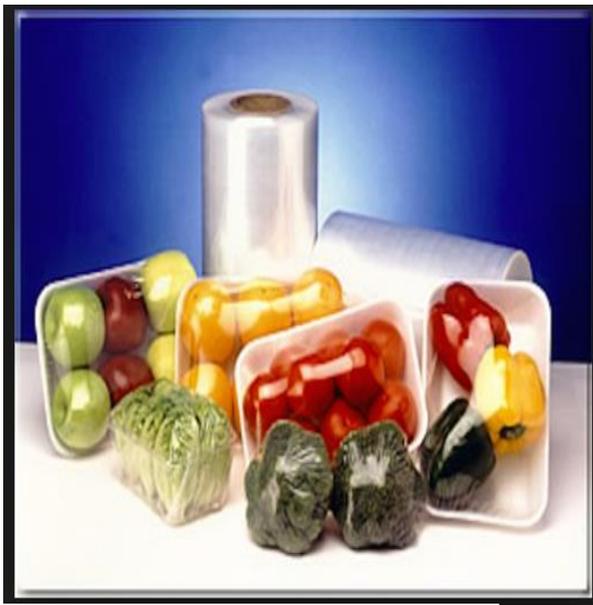


4.3 Extrusión soplado



4.4 Inyección

5. Aplicaciones



6. Ejemplo de aplicación: Films biodegradables en base a almidón de Karú y Carragenina

Código muestra	Almidón Karú (wt.%)	Carragenina (wt.%)	Glicerol (wt.%)	Aceite canela emulsión (wt.%)	Aceite clavo emulsión (wt.%)
K-G	50		50		
K-C-G	25	25	50		
K-C-G-C	20	20	40	10	
K-C-G-CI	20	20	40		10

- Caracterizar morfológica, térmica y mecánicamente los films biodegradables para ser usados en el envasado de alimentos.
- Evaluar la incorporación de antimicrobianos naturales en los films contra *Botrytis cinérea* y *Rhizopus stolonifer*

Ejemplo de aplicación

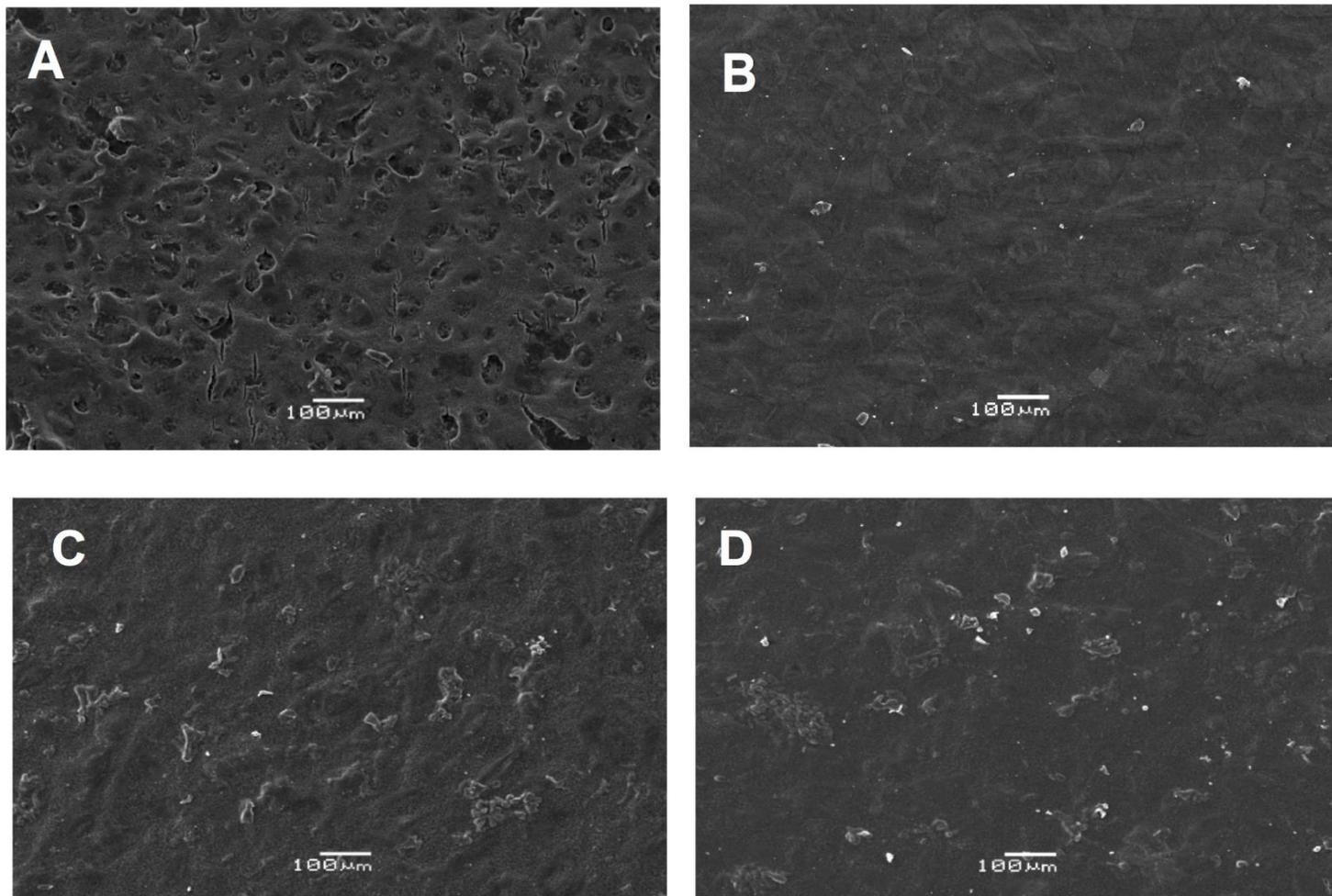


Fig. 1 Imágenes SEM A) K-G, B) K-G-C, C) K-G-C-C, D) K-G-C-CI

Ejemplo de aplicación

Tabla 1. Propiedades Mecánicas

	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo en tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)
K-G	0.9 ± 0.3	1.8 ± 0.4	50.7 ± 2.6
K-C-G	8.6 ± 0.9	11.1 ± 1.8	57.8 ± 5.6
K-C-G-C	7.3 ± 1.5	11.7 ± 1.7	44.9 ± 4.2
K-C-G-CL	7.2 ± 1.6	10.8 ± 1.4	49.3 ± 2.1

Polipropileno: PP

RT~7–35 MPa;
EB~50–700%).

Polietilendo: PE

RT~10–152 MPa;
EB~8–500%).

Ejemplo de aplicación

Tabla 2. Inhibición del crecimiento micelial y germinación de esporas

	<i>B. cinerea</i>				<i>R. stolonifer</i>			
	96 h		216 h		96 h		216 h	
	MGI	SGI	MGI	SGI	MGI	SGI	MGI	SGI
K-G	-	-	-	-	-	-	-	-
K-C-G	-	-	-	-	-	-	-	-
K-C-G-C	+	+	+	+	+	+	-	-
K-C-G-CL	+	+	-	-	-	-	-	-

MGI: Mycelial growth inhibition.

SGI: Spore germination inhibition.

+: Positive inhibition, -: Negative inhibition.

6. Conclusiones

Es posible la obtención de materiales biodegradables a partir del almidón como alternativa biodegradable de materiales plásticos usados en diferentes aplicaciones.

Chile existe una gran variedad de fuentes renovables para extracción de almidón.

Las propiedades mecánicas de materiales en base a almidón están dentro del rango de los plásticos de origen petroquímico



Dra. Johanna Castaño
Investigadora Unidad de Desarrollo
Tecnológico, UDT



UNIVERSIDAD DE CONCEPCION
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Industrial

Profesor Patrocinante:
Dr. Cristian Mardones

Ingeniero Supervisor:
Yannira Muñoz

ESTUDIO DE PREFACTIBILIDAD TÉCNICO Y ECONÓMICA PARA LA
INSTALACIÓN DE UNA PLANTA PRODUCTORA DE ALMIDÓN A PARTIR DE
PAPA DE DESCARTE

DIEGO ANDRÉS ROMERO FICA

Informe de Memoria de Título
Para optar al Título de

Ingeniero Civil Industrial

Mayo 2014

Sumario

El presente estudio de memoria de título tiene como finalidad evaluar a nivel de prefactibilidad tanto técnica como económica la instalación de una planta productora de almidón a partir de papa de descarte. El proyecto representa una oportunidad de negocio relacionada con la utilización de papa que es considerada una pérdida para los productores agrícolas, de esta manera se pretende dar una alternativa de comercialización a los productores y lograr sustituir en parte las importaciones de almidón de papa que existen.

Para el desarrollo del estudio se analizó en primera instancia el mercado mundial de almidones, de manera de cuantificar la representación en la producción del almidón de papa con respecto a otros almidones, luego de esto se estudió el mercado de almidones existentes en Chile, donde quedó claro que no hay un mercado potente y gran parte del consumo de almidón se genera gracias a importaciones realizadas. En el caso del almidón de papa éste es totalmente importado desde Europa, lo que hace que los tiempos de abastecimiento sean mayores al igual que los costos de transporte hacia el país.

A través del estudio del mercado proveedor se logró establecer que la región de la Araucanía es la región ideal para instalar una planta de estas características y tiene grandes ventajas con respecto a la única planta de almidón existente, la cual se ubica en la región de Los Lagos. Estas ventajas son principalmente el porcentaje de grandes y medianos productores y los tipos de cultivo de papa que se cosechan (papa de guarda y temprana) lo que permitiría mantener niveles de producción estables durante todo el año. En base a supuestos se logró cuantificar la cantidad de papa que efectivamente podría ser procesada, la cual se estableció en 5.381 toneladas anuales, considerando además que la papa suministrada posea contenidos de almidón de un 11% se generaría una producción de 687 toneladas a partir del segundo año de operación de la planta, lo cual podría sustituir más del 50% de las importaciones de este almidón.

En el estudio técnico se identificaron las distintas alternativas de extracción de almidón en donde se determinó que la más conveniente para generar un mayor rendimiento es en donde se separa primero la fibra luego de realizada la molienda. En base a la cantidad de papa de descarte disponible y las tecnologías existentes en el mercado para el proceso de extracción de almidón, se cotizó una línea de producción con capacidad de 3 ton/h capaz de procesar en promedio 6.480 toneladas de papa anualmente. La inversión de esta línea asciende \$240.090.000 sumado a los costos de instalación y puesta en marcha de \$27.825.000.

En el estudio legal se analizaron los aspectos a considerar al momento de instalar una planta de carácter industrial de acuerdo a las exigencias legales y ambientales que se consideran pertinentes aplicar según las zonas donde se ubique el proyecto y el tipo de peligros que genere el medio ambiente. En el caso de la planta productora de almidón los residuos generados durante el proceso productivo corresponden a residuos de tipo orgánico (cáscaras, aguas de desecho con fibra y proteínas).

Finalmente se realizó la evaluación económica, en la cual se utilizó una tasa de descuento real de 5,66% y se obtuvo un VAN para el escenario base de \$71.164.172 y una TIR de 8%. Luego de esto se realizaron los análisis de sensibilidad pertinentes en donde se concluyó que el proyecto es muy sensible y riesgoso a la cantidad de almidón que se pueda extraer de la papa y el tipo de cambio, es por esto que se recomienda realizar un muestreo a los distintos tipos de papa que se pretende utilizar con el fin de determinar un factor de conversión real que permita de esta manera reducir el riesgo asociado a estas variables.

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCION
FACULTAD DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO INGENIERIA MECANICA**

**Profesor Patrocinante:
Paulo Flores V.**

**Ingeniero Supervisor:
Erwin Sepúlveda S.**

**“DESARROLLO DE LA FORMULACION DE UN MATERIAL ESPUMADO A BASE DE
ALMIDON MEDIANTE EXTRUSION CON PROPIEDADES FISICO-MECANICAS
COMPARABLES A LAS DEL POLIESTIRENO EXPANDIDO”**

Matías Alejandro Concha Asquet

Informe de Memoria de Título

para optar al Título de

Ingeniero Civil Mecánico

Marzo – 2015

Resumen

El Poliestireno Expandido (EPS) es utilizado para una infinidad de propósitos en la actualidad desde el empaquetamiento de alimentos hasta en aislaciones térmicas, domesticas e industriales. Debido a su alta demanda y a su baja tasa de reciclaje, es un deber para los ingenieros y científicos investigar nuevos materiales sustitutos que reduzcan la contaminación. Es por esto que nace la idea de formular y desarrollar una espuma a base de almidón con propiedades mecánicas y densidad comparables a las del poliestireno expandido con el fin de reemplazar las bandejas de empaque de los supermercados, en este caso las de carne.

Para esto se mezclaron reactivos tales como glicerol, necesario para realizar el proceso de plastificación. PVA y Anhídrido Maleico para fortalecer enlaces y aumentar la resistencia. Además de la Inyección de dióxido de carbono para aumentar la porosidad y bajar la densidad.

Todos estos reactivos se mezclan en una base de almidón la cual será transformada a espuma por el método de extrusión. La adición de glicerol es constante y se mantiene en un 25% del total de la mezcla. El resto de los reactivos varían en su cantidad con el fin de obtener diferentes tipos de espumas.

Se seleccionó cuatro muestras espumadas las cuales se sometieron a ensayos de tracción y densidad para cuantificar su desempeño.

Del estudio se obtuvo que si la adición de PVA aumenta de un 10% a un 20%, la resistencia a la tracción aumenta aproximadamente en un 40%. Si se le agrega anhídrido maleico en un 2% la resistencia a la tracción de la espuma aumenta en un 11% aproximadamente.

La densidad de las muestras, difieren en demasía con la densidad del poliestireno expandido. Debido a esta diferencia no pueden ser comparadas.

Para las muestras 1 y 2. Sus esfuerzos y módulos elásticos se acercan de mejor manera a los datos del Poliestireno expandido por extrusión [9].

Se cumple el objetivo de la investigación, ya que se obtuvieron resultados en los ensayos de tracción satisfactorios para ser el primer paso para seguir desarrollando el producto y se proporciona la información necesaria para acercarse cada vez mas a la densidad requerida.



**“PROPUESTA DE UN MODELO DE NEGOCIO DE LA PRODUCCIÓN
DE BANDEJA BIODEGRADABLE PARA EL ENVASADO DE CARNE
AVÍCOLA”**

Trabajo de Titulación presentado en conformidad a los requisitos para obtener el
título de Ingeniero Civil Industrial.

Concepción, 23 Mayo 2016

Néstor Patricio Rodríguez Balboa
Ingeniero Supervisor Yannira Muñoz

RESUMEN

Este proyecto de título tiene como objetivo la elaboración de una propuesta de modelo de negocio para la creación de una planta productora de bandejas absorbentes biodegradables para el envasado de carne avícola que proporcionaran mejores prestaciones que los productos utilizados actualmente para este fin. El desarrollo está basado en el proceso desarrollado por CIPA en la ciudad de Coronel (Región del Bio Bio, Chile). La metodología considero la utilización de la teoría descrita en el libro de Evaluación de Proyectos de Sapag (2011).

En Chile existen dos grandes empresas que comercializan bandejas de poliestireno para el envasado de carne avícola, Carvajal empaques y Darnel las cuales tienen presencia mundial en el rubro. Uno de los principales consumidores de bandejas es el mercado de carne avícola, donde la empresa con mayor porcentaje de mercado es Agrosuper, con su línea de productos envasados bajo la marca de Super Pollo.

Se describen las principales características del proceso productivo en el estudio técnico del proyecto, determinando los recursos clave para la producción, como lo son los insumos y la tecnología necesaria para operar la planta. Esto permite la creación de los balances de equipos, infraestructura, personal, y sus respectivos costos. En base a esto se calcula una inversión inicial de US \$891.177.

La empresa es viable legalmente obteniendo los permisos correspondientes, y respetando las normas de seguridad para el manejo del anhídrido maleico, ya que es considerado una sustancia nociva para la salud.

Los datos recolectados en los estudios técnicos, de mercado y económico permite la elaboración de los flujos de caja para realizar la evaluación económica del proyecto, determinando la rentabilidad de los distintos escenarios propuestos para el análisis del plan de negocio. El escenario principal es rentable con un VAN de US &731.854 y una tasa interna de retorno del 19%.



**“ESTUDIO DE PROPIEDAD INDUSTRIAL Y DIAGNÓSTICO
ESTRATÉGICO DE LA COMERCIALIZACIÓN DE MATERIAL
ESPUMADO CON POTENCIAL USO COMO ENVASES RÍGIDOS”
“INDUSTRIAL PROPERTY STUDY AND STRATEGIC DIAGNOSIS
OF THE COMMERCIALIZATION OF FOAMED MATERIAL WITH
POTENTIAL USE AS RIGID PACKINGS”**

Trabajo de Titulación presentado en conformidad a los requisitos para obtener el
título de Ingeniero Civil Industrial.

Resumen

La producción de carnes en Chile es liderada por la de las aves, y por ende es prioritario solucionar problemas que afectan a la comercialización de esta carne faenada, como son: la pérdida de peso por goteo y la proliferación bacteriana de patógenos. Actualmente, en la comercialización de la carne de ave se utilizan bandejas absorbentes fabricadas a partir de poliestireno expandido, el cual presenta serios inconvenientes ambientales y de salubridad, además, no es compostable. Debido a esto, es que se crea el proyecto de la Fundación para la Innovación Agraria (FIA) del Ministerio de Agricultura, titulado “Bandejas absorbentes a partir de compositos espumados en base a almidón/rellenos inorgánicos para el envasado de productos avícolas”. Este proyecto contempla el diseño y elaboración de nuevos empaques compostables, absorbentes y funcionales que permiten solucionar la problemática del mercado avícola en la comercialización de la carne de ave en óptimas condiciones sanitarias y de envasado.

Además, en Marzo de 2015 se aprobó en Chile la Ley N° 20.920, la cual establece un marco para la gestión de residuos, la responsabilidad extendida del productor y fomento al reciclaje, la cual tiene por objeto disminuir la generación de residuos y fomentar su reutilización, reciclaje y otro tipo de valorización. Esta ley obliga a empresas productoras (fabricantes e importadoras) de productos prioritarios (envases y embalajes, aceites lubricantes, pilas, etc.) a hacerse cargo de sus productos una vez terminada su vida útil. Optar por los empaques mencionados anteriormente facilita a empresas productoras de carne avícola el cumplimiento de la Ley de la Responsabilidad Extendida del Productor (REP).

El proyecto mencionado anteriormente está siendo llevado a cabo por el Centro de Investigación de Polímeros Avanzados (CIPA) en conjunto con la Universidad de Concepción. CIPA es un centro de investigación de carácter regional cuyo propósito fundamental es contribuir al desarrollo y competitividad de la Región del Biobío, a través de la generación y transferencia de conocimiento científico y tecnológico de frontera, llevando a cabo una actividad orientada a la formación de

capital humano, prestación de asesoría técnica al sector público y privado, y desarrollo de investigación científica de excelencia.

El desarrollo de este proyecto de título se inicia con la búsqueda del “estado del arte” o búsqueda bibliográfica para caracterizar la oferta actual y proyectada del material espumado, para así poder determinar la factibilidad de protección de la tecnología desarrollada por CIPA. Este estado del arte se planifica con ayuda del grupo de trabajo de CIPA, quienes entregaron palabras claves para la búsqueda de documentos en distintas bases de datos de patentes. Una vez reunidos los documentos, estos fueron revisados y comparados con el proceso utilizado por CIPA, para evaluar la protección del proceso; se llega a la conclusión que a pesar de que existe actualmente antecedentes de material espumado, ninguno hace mención a la propiedad de inocuidad, lo que se utilizaría como característica de diferenciación, además de algunos factores técnicos, como rangos o valores de densidad, índice de fluidez, capacidad de absorción, entre otros. Por lo tanto, el material desarrollado por CIPA puede ser protegido a través de una solicitud de patente.

Posteriormente, se evalúa la demanda potencial que tendría este material espumado en otros mercados. Para ello, se buscan antecedentes utilizando como referencia al poliestireno expandido, obteniéndose que los mercados más importantes en los que se podría utilizar, aparte de envases y embalaje, son: construcción (aislamiento) y artículos del hogar. Utilizando como referencia un estudio realizado por Waldo Bustamante y estadísticas del MINVU, se llega a que la demanda potencial anual en construcción es de \$8.050.721.328. Recurriendo a estadísticas de la Asociación de Industriales del Plástico (ASIPLA), se llega a que la demanda potencial anual para artículos del hogar es de \$1.548.165.042 y para el ámbito de agricultura es de \$1.376.146.704.

Luego, se elabora un diagnóstico estratégico que comprende aspectos como: La cadena de valor de McKinsey, que destaca principalmente factores diferenciadores de patente, funcionalidad, características físicas, calidad, materias primas, canales de distribución, entre otros; Análisis de las 5 fuerzas de Porter, que permite evaluar una empresa en varios aspectos, para así poder formular

estrategias; Un análisis estratégico de la situación, evaluación del negocio y descripción de la mezcla comercial; y un análisis FODA para conocer y mitigar las debilidades y aprovechar las oportunidades del proyecto.

Haciendo uso de estas herramientas se proponen las siguientes estrategias: ampliar la línea de productos derivados del material espumado para generar diversificación en la gama de productos; Mantener o disminuir el precio del producto ofrecido mediante reducción de costos en la producción de las bandejas absorbentes; Generar una política de descuentos por volumen que estimule aún más la compra del producto; Aumentar la cartera de clientes y así lograr que las bandejas sean compradas por todos los clientes potenciales; Lograr un mejor posicionamiento en el mercado del producto a través de la estrategia de penetración de mercado.

Finalmente, tomando como referencia la tesis desarrollada por Néstor Rodríguez, se obtuvieron principalmente los Costos Variables y Costos Fijos asociados a la producción de este material, entre otros. Se estima el precio de venta de las bandejas desarrolladas por CIPA a partir de los costos obtenidos, llegándose a que el precio, con un margen de utilidad del 30%, es de US \$ 1,96. Haciendo uso de estos datos, se elabora un flujo de caja del caso estudio, del cual se extrae que el proyecto es viable, rentable y que el período de recuperación de la inversión es de 5 años.