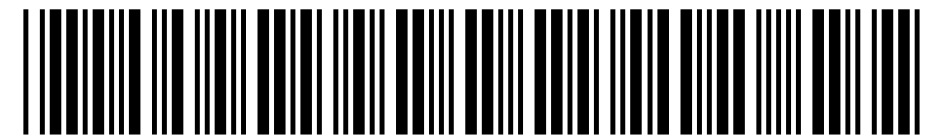




A-2017-36427



(11) **CL 51390**
(13) **B1**

(12)

PATENTE DE INVENCIÓN

(43) Fecha de publicación: **15/04/2011**

(51) Int. Cl. ⁽⁷⁾ **C 08L 3/04**

(22) Número de solicitud: **P/2010/001630**

(30) Prioridad(es):

(71) Solicitante:

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCION BARRIO
UNIVERSITARIO S/N°, EDIFICIO EMPREUDEC,
CONCEPCIÓN., Concepción, Región del BioBio, CHILE**

(72) Inventor(es):

**CORREA PACHECO, ZORMY; CASTAÑO AGUDELO,
JOHANNA; ZÚÑIGA QUINTANA, ALEJANDRO[CL]**

(74) Representante:

**SEPULVEDA BARRERA XIMENA
, Concepción, Región del BioBio, CHILE**

(54) Título:

COMPOSICION BIODEGRADABLE UTIL EN APLICACIONES AGROINDUSTRIALES QUE COMPRENDE 50-85% p/p DE ALMIDON DE PEHUEN, 10-30% p/p DE GLICEROL O SORBITOL, 4-12% p/p DE CASCARA DE PEHUEN MOLIDA, Y 1-8% p/p DE FIBRA DE COCO.

(57) Resumen:

UNA COMPOSICIÓN BIODEGRADABLE ÚTIL PARA APLICACIONES AGROINDUSTRIALES Y QUE PERMITE UNA DEGRADACIÓN COMPLETA EN UN TIEMPO INFERIOR A 12 SEMANAS EN CONDICIONES NORMALES DE SUELO DE CULTIVO, LA CUAL QUE COMPRENDE: ALMIDÓN DE PEHUÉN ENTRE 50-85% EN PESO; GLICEROL ENTRE 10-30% EN PESO; CÁSCARA DE PEHUÉN MOLIDA ENTRE 4-12% EN PESO; Y FIBRA DE COCO ENTRE 1-8% EN PESO .



MEMORIA DESCRIPTIVA

ESTADO DEL ARTE

Los plásticos constituyen uno de los materiales que por su excelencia pueden ser utilizados en un sin fin de aplicaciones; sin embargo, la mayoría de los productos existentes en el mercado están basados en materiales no degradables causando problemas de contaminación ambiental, principalmente respecto a la disposición final de los desechos sólidos. Por esta razón, el desarrollo de materiales biodegradables constituye actualmente una solución factible para mitigar estos efectos, desarrollándose en los últimos años tecnologías basadas en el uso de polímeros biodegradables. En este contexto, varias mezclas de polímeros han sido estudiadas para obtener materiales degradables con mejor comportamiento de las propiedades mecánicas, procesamiento y costo, así como también optimización de su biodegradabilidad.

Los polímeros biodegradables se clasifican en biopolímeros de origen natural y sintético. Entre los polímeros de origen natural se encuentran los del tipo proteínico (colágeno, gelatina y glicoproteína) y del tipo carbohidrato (almidón, dextrano, quitina y ácido hialurónico). Entre los polímeros de origen sintético se tienen: policaprolactona, poliácido láctico, ácido poliglicólico, polidioxanona, entre otros.

Por otra parte, el almidón es una sustancia que se obtiene exclusivamente de los vegetales, como la papa, el maíz y el arroz, que lo sintetizan a partir del dióxido de carbono. Está formado por una mezcla de dos sustancias, amilosa y amilopectina, las que determinan sus propiedades. En este aspecto, se ha demostrado que los almidones con alto contenido de amilosa son adecuados para la elaboración de films por extrusión soplado, debido a que la elongación y la resistencia del fundido se incrementan con el contenido de amilosa, mejorando su procesabilidad.

Respecto a los sistemas de mezclas, uno de los factores más importantes es la mejora de las propiedades mecánicas que se relaciona con la afinidad interfacial con la matriz polimérica, siendo el plastificado del almidón el método apropiado para mejorar dicha afinidad. El almidón es gelatinizado para desintegrar los gránulos y romper las fuerzas cristalinas intramoleculares previo mezclado con otros polímeros; por lo anterior es que se añaden plastificantes para prevenir la



recristalización del almidón, definiéndose este material como almidón termoplástico.

Otro problema a resolver en el caso del almidón termoplástico, es la rápida degradación del mismo por hongos y bacterias. Si bien es deseable que exista una degradación del producto, es necesario asegurar un tiempo mínimo de resistencia de éste antes de su degradación.

ESTADO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

Se realizó una búsqueda en las principales oficinas de patentes de invención a nivel mundial y nacional, los principales documentos encontrados que guardan relación con composiciones de almidón termoplástico se detallan a continuación:

1.- Solicitud de patente JP 2009120651: *“Resin Composition”*.

La solicitud resguarda una composición de resina con alto contenido de almidón, de bajo costo y buena procesabilidad. Sin embargo, el material no es totalmente biodegradable, pues es utilizado en mezcla con poliolefinas como polietileno, polipropileno o poliestireno.

2.- Solicitud de patente WO 01/48078: *“Polymer compositions containing thermoplastic starch and process of making”*.

Se divulgan composiciones de polímeros que contienen almidón termoplástico y glicerol como plastificante, protegiendo la preparación del polímero. Sin embargo, no se garantiza la biodegradabilidad del material, pues el almidón termoplástico es mezclado con polímeros sintéticos, como el polietileno.

3.- Solicitud de patente KR 00243772: *“Thermoplastic Starch Composition Useful in Manufacturing Biodegradable Product and Preparation Method of the same”*.

La solicitud de patente plantea la protección de la composición y preparación de un almidón termoplástico usado en la manufactura de un producto. Sin embargo, no se hace mención a que la composición no sea degradada por hongos. Además, se propone el uso de dos plastificantes en la composición, lo que encarece el costo del material.



4.- Patente de invención WO 97/03121: “*Melt processible starch composition, a process for the preparation thereof and the use of the composition*”.

Se propone el uso de un almidón termoplástico, con un material fibroso biodegradable y glicerol, factible de ser utilizado con polímeros sintéticos biodegradables como la policaprolactona. Utiliza fibras de refuerzo provenientes de polímeros del tipo ácido láctico, pulpa de celulosa, cereal de celulosa, cereal pentosa, algodón, cáñamo, sisal, ramie, lino, yute o cualquier fibra de vidrio biológicamente degradable.

5.- Patente de invención US 6,605,657: “*Polymer compositions containing thermoplastic starch*”.

La patente protege una composición de un material que comprende una mezcla de almidón termoplástico, la que es utilizada en conjunto con un polímero sintético como el polietileno, por lo que no es completamente biodegradable.

6.- Solicitud de patente US 2007/0082170: “*Wallboard with antifungal properties and method of making same*”.

La solicitud protege la elaboración de paneles para la construcción con propiedades antifúngicas, basados en la distribución de fungicida y almidón. Preferentemente, el panel tiene un núcleo de yeso provisto de una primera y una segunda superficie.

7.- Solicitud de patente US 2006/0194072: “*Antifungal gypsum board*”.

La solicitud protege la preparación de un panel de yeso antifúngico, el cual comprende un núcleo de yeso, frente y parte posterior con revestimiento de papel, y un agente antifúngico polimérico para inhibir el crecimiento de hongos. El agente antifúngico puede estar presente en el núcleo de yeso y/o en una o ambos revestimientos del papel.

8.- Solicitud de patente US 2005/0116378: “*Method for producing shaped bodies*”.

La solicitud resguarda un método para la producción de artículos moldeados, donde se utiliza una composición basada en un polímero termoplástico natural, fibra de coco y un aceite etéreo como agente fungicida.



9.- Patente de invención US 6,029,395: “*Biodegradable mulch mat*”.

La patente protege el uso de almidón como agente de acoplamiento en conjunto con un fungicida, para ser utilizado como un material con fines agrícolas. Se propone una mezcla de fibras biodegradables, gránulos, agente de acoplamiento y un agente fungicida sintético, como el Dowacil 75 o una sal de amonio cuaternaria.

10.- Patente de invención ES 2201173T3: “*Biologically Degradable Polymer Mixture*”.

El documento plantea la elaboración de una mezcla biodegradable de un polímero de origen renovable de almidón con un plastificante y el uso de una fibra vegetal. No se indica que la mezcla pueda ser degradada por hongos.

11.- Patente de invención DE 10210699: “*An elastic thermoplastic deformable and biologically degradable plastics material obtainable from starch and water, saccharose, and glycerol as plasticizers useful for plastics processing machines*”

La patente protege la obtención de un almidón termoplástico biodegradable, el que usa un plastificante y agua. El proceso de fabricación del almidón termoplástico se basa en el uso de una estufa con circulación de aire, un recipiente de vidrio y un recipiente metálico. No se protege el uso de fibras y no se indica que la mezcla se degrade debido a la presencia de hongos.

Los documentos anteriormente mencionados no reproducen en forma parcial o total nuestra tecnología, por lo que se cumplirían los requisitos de patentabilidad.



DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención corresponde a un material compuesto biodegradable, resistente a la degradación por hongos, con buen comportamiento mecánico y de bajo costo. Dicho material es factible de ser utilizado para desarrollar productos y aplicaciones en el sector agroindustrial, específicamente, en la elaboración de films, artículos moldeados, extruidos e inyectados.

El material compuesto biodegradable se basa en la mezcla de los siguientes elementos:

- a. almidón de pehuén entre 50-85% en peso;
- b. plastificante, preferentemente, del tipo glicerol o sorbitol, entre 10-30% en peso;
- c. cáscara de pehuén molida entre 4-12% en peso; y
- d. fibra de coco entre 1-8% en peso.

Respecto al almidón de pehuén, este posee un alto contenido de amilosa entre 46-47%, favoreciendo así su procesabilidad como material termoplástico.

La fibra de coco proporciona al material compuesto resistencia a la degradación por hongos de suelos de cultivos, además de mejorar las propiedades mecánicas. Por otra parte, la cáscara de pehuén molida actúa como carga de refuerzo y relleno.

El proceso para generar el material compuesto biodegradable comprende el mezclado de todos los componentes en un mezclador interno, considerando las siguientes condiciones de operación: velocidad de rotación entre 40-60 rpm; temperatura entre 90-130°C, en un intervalo de tiempo entre 5 - 8 minutos. Una vez obtenida la mezcla, se realiza la molienda del material, dejándolo con un tamaño de partícula menor o igual a 2mm, asegurando con ello una buena dispersión y homogeneización de la mezcla.

Para verificar las propiedades del material compuesto biodegradable se deben efectuar los siguientes ensayos: análisis termogravimétrico (TGA), microscopia electrónica de barrido (SEM), ensayo de tracción, biodegradabilidad y ensayo de



degradación por hongos. Para estos ensayos se deben elaborar láminas del producto por medio de compresión.

a. - Análisis termogravimétrico (TGA).

Este ensayo permite establecer la temperatura de descomposición y la pérdida en peso del material compuesto biodegradable. Éste se debe efectuar en un rango de temperaturas entre 35 a 600°C y a una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Este estudio logra establecer que el material compuesto se descompone entre 150-400°C, alcanzando una pérdida de peso entre 80-95 %.

b.- Microscopia electrónica de barrido (SEM).

Esta técnica permite determinar la morfología del material compuesto biodegradable y determinar el tamaño de partícula de los gránulos de almidón. En cuanto a la morfología el material compuesto presenta forma homogénea y una interacción de sus componentes, lo que se representa por el estado de los gránulos de almidón que están enteros o partidos. Para la composición del material termoplástico, el tamaño de partícula oscila entre 9-13 μm .

c.- Ensayo de tracción.

Este ensayo permite determinar la rigidez, el módulo de elasticidad, el esfuerzo y la elongación que soporta el material en el punto de carga máxima y antes de fracturar. Para esto se deben ensayar probetas del material compuesto siguiendo la norma ASTM D 638 en una máquina de ensayos universales.

El material compuesto presenta un módulo de elasticidad o módulo de Young (E) en el rango $E = 25 - 100 \text{ MPa}$, una tensión en el punto de máxima (σ_M) entre 3 - 5 MPa y una tensión a la fractura (σ_B) variando en el rango 0,5 – 2,5 MPa. En cuanto a la elongación presenta un porcentaje de elongación en el rango, $\epsilon = 3 - 10\%$.

d.- Biodegradabilidad.

Para verificar la capacidad de descomposición del material compuesto se debe ensayar con el material en contacto con la tierra de cultivo. El proceso degradativo se lleva a cabo en un ambiente aeróbico y grado de humedad controlados, utilizando tierra de cultivo (abono, pasto y hojarasca). Para dicho ensayo se utilizan láminas cuadradas del material de 6 cm de lado y espesor de 0,3 cm, las que se deben enterrar a una distancia de 5 cm de la superficie.



Este material compuesto logra su descomposición total en un período de tiempo inferior a 12 semanas.

e.- Ensayo de degradación por hongos.

Este ensayo permite verificar el nivel de degradación del material compuesto por parte de hongos, en un período de tiempo de 48 horas a temperatura controlada. El material compuesto elaborado es resistente a la degradación de hongos y no sufre modificaciones en cuanto a sus propiedades físicas.

En base a los resultados obtenidos es menester mencionar que el almidón de pehuén es el elemento que asegura una procesabilidad del material compuesto, debido a la alta presencia de amilosa lo que hace factible su utilización en procesos de transformación del plástico. Además, la incorporación de cargas de refuerzo aumenta la resistencia mecánica, favoreciendo la aplicación de la composición en el área agroindustrial, específicamente en la elaboración de films, artículos moldeados, extruidos e inyectados.

Por otra parte, y debido a que en los cultivos existe presencia de hongos, cualquier producto biodegradable es susceptible de ser atacado por dichos microorganismos. De esta forma, se debe asegurar que los productos biodegradables desarrollados con fines agroindustriales mantengan su integridad frente al ataque de hongos, pero que a su vez cumplida su vida útil, sean degradados al ser dispuestos en los suelos, evitando así su recolección y minimizando con ello la contaminación ambiental. Lo anterior es subsanado con la incorporación de fibra de coco al material compuesto, la que otorga una protección a los productos desarrollados con este material frente a este tipo de ataque, pero sin afectar su condición de biodegradabilidad, una vez que están en directo contacto con el suelo de cultivo.

Adicionalmente, el material compuesto biodegradable puede ser mezclado con otros polímeros biodegradables, proporcionando las mismas ventajas que al utilizar el material compuesto por sí solo, pero confiriendo una mayor versatilidad en los procesos de transformación a los que sea sometida esta mezcla.



EJEMPLO DE APLICACIÓN

Para verificar las propiedades del material compuesto biodegradable se consideró la siguiente composición:

Tabla 1. Composición del material compuesto biodegradable

Componente	Porcentaje (%) en peso
Almidón de pehuén (piñón)	64
Glicerol	27
Cáscara del pehuén	7,65
Fibra de coco	1,35

Los componentes de la mezcla se colocaron en un mezclador interno, bajo las siguientes condiciones de operación: velocidad de rotación de 50 rpm; temperatura de 110°C, por un tiempo de 5 minutos. Posteriormente se procedió a la molienda del material, hasta obtener un tamaño de partícula de la mezcla menor o igual a 2mm. De esta forma se obtuvo un granulado del material biodegradable, asegurando una buena dispersión y homogenización del mismo. A continuación, se moldeó la mezcla usando un proceso de compresión (prensado) a través de una prensa hidráulica, obteniéndose placas de 17 cm x 19 cm y espesor de 0,3 cm, a una presión de 70 bar, temperatura de 120 °C y un tiempo de 15 minutos (10 minutos de precalentamiento y 5 minutos de compresión).

Una vez obtenido el material compuesto biodegradable por el proceso anterior, se realizó la evaluación de diferentes ensayos para verificar sus propiedades, las que se presentan a continuación:

a. Análisis termogravimétrico (TGA).

Se obtuvo que el material compuesto biodegradable se descompone entre 230-330°C, alcanzando una pérdida de peso de 90%.

b.- Microscopia electrónica de barrido (SEM).

En la **Figura 1** se presenta una microfotografía del material compuesto, donde **(1.A)** corresponde a una vista de la superficie del material, en la cual se aprecia como la fibra y los gránulos de almidón fueron embebidos por el plastificante; y por



otra parte en **(1.B)** se presenta la fractura criogénica de dicho material, donde se aprecia que la mayoría de los granos de almidón se encontraban partidos, lo que indica una buena homogeneidad de la mezcla del material compuesto, y por lo tanto, una buena adhesión e interacción entre los componentes de la misma. A partir de estos ensayos, fue posible determinar el diámetro promedio de partícula de almidón el que correspondía a $10\pm 1\ \mu\text{m}$.

c.- Ensayo de tracción.

Como resultado del ensayo de tracción, se obtuvo un valor del módulo de elasticidad o módulo de Young (E) de $54\pm 10\ \text{MPa}$. De igual forma, el material compuesto presentó un valor en la tensión en el punto de máxima carga igual a $\sigma_M = 3,52 \pm 0,47\ \text{MPa}$ y una tensión a la fractura equivalente a $\sigma_B = 1,45 \pm 0,88\ \text{MPa}$. En cuanto a la elongación, el material compuesto biodegradable presentó un porcentaje de elongación en el punto de máxima carga, igual a $\epsilon_M = 9\pm 1\%$, y en la elongación a la fractura de $\epsilon_B = 10\pm 1\%$.

Este ensayo permitió establecer que el material compuesto biodegradable tiene un alto valor de módulo de elasticidad debido al efecto de refuerzo que proporciona la carga de cáscara de pehuén, y a su vez, soporta un alto esfuerzo en el punto de máxima carga y a la fractura, lo que se traduce en un material resistente. Por otra parte, y como es de esperarse, la elongación (punto de máxima carga y a la fractura) del material compuesto fue menor, debido al efecto de rigidez de la carga, que lo hace menos elástico.

d.- Biodegradabilidad.

Luego de transcurridas 2 semanas de ensayo se analizó la pérdida en peso de las láminas, obteniéndose una disminución del $40\pm 1\%$ en peso para el material compuesto. De igual forma, el espesor de las láminas se redujo en $30\pm 1\%$. En la **Figura 2** se muestran las láminas al inicio y término del ensayo, donde **(A)** corresponde a lámina antes del ensayo; y **(B)** a la lámina luego de 2 semanas de ensayo.

Los resultados indican que el material fue atacado por microorganismos; sin embargo, la presencia de fibra de coco permitió disminuir degradación del material, lo que se reflejó en la pérdida de peso y en la poca fragilidad de las láminas, tal como se observa en **(B)**.



Por otra parte, se realizó una degradación acelerada de las láminas para lo cual se sumergieron en un baño de bacto peptona al 10%, previo al ensayo de biodegradabilidad. La bacto peptona actuó como fuente de medio de cultivo microbioal para el crecimiento de bacterias y hongos. Además, el suelo de cultivo fue regado con una solución de Ringer, conteniendo: 145,3 mEq/L de cloruro de sodio; 5,4 mEq/L de cloruro de potasio; 4,5 mEq/L de cloruro de calcio dihidratado y 155,3 mEq/L de otros cloruros, para mantener el cultivo bacterioal estable.

Del ensayo anterior se observó que el material compuesto biodegradable se degradó completamente (100%) luego de 2 semanas.

e.- Ensayo de degradación por hongos.

Se consideró para el ensayo láminas cuadradas de 1 cm por lado y 0,3 cm de espesor, que fueron introducidas en una solución de agar sabouraud, que contenía hongos de suelo o tierra de cultivo del tipo *mucor sp*, durante 48h, con temperatura controlada igual a 30 °C. En la **Figura 3** se presentan las muestras en la etapa inicial para el material compuesto (**a.1**); y en la etapa final del ensayo (**a.2**).

En los resultados no se aprecia una degradación por hongos significativa de la lámina, lo cual beneficia el tiempo de vida útil de las aplicaciones donde puede ser empleada dicha composición para fabricar productos en contacto con suelos de cultivo.



REIVINDICACIONES

1. Una composición biodegradable útil en aplicaciones agroindustriales y que permite una degradación completa en un tiempo inferior a 12 semanas en condiciones normales de suelo de cultivo CARACTERIZADA porque comprende los siguientes componentes:
 - a. almidón de pehuén entre 50-85% en peso;
 - b. glicerol o sorbitol entre 10-30% en peso;
 - c. cáscara de pehuén molida entre 4-12% en peso; y
 - d. fibra de coco entre 1-8% en peso.
2. Una composición biodegradable según reivindicación 1 CARACTERIZADA porque presenta un tamaño de partícula de gránulos de almidón en un rango entre 9-13 μm .



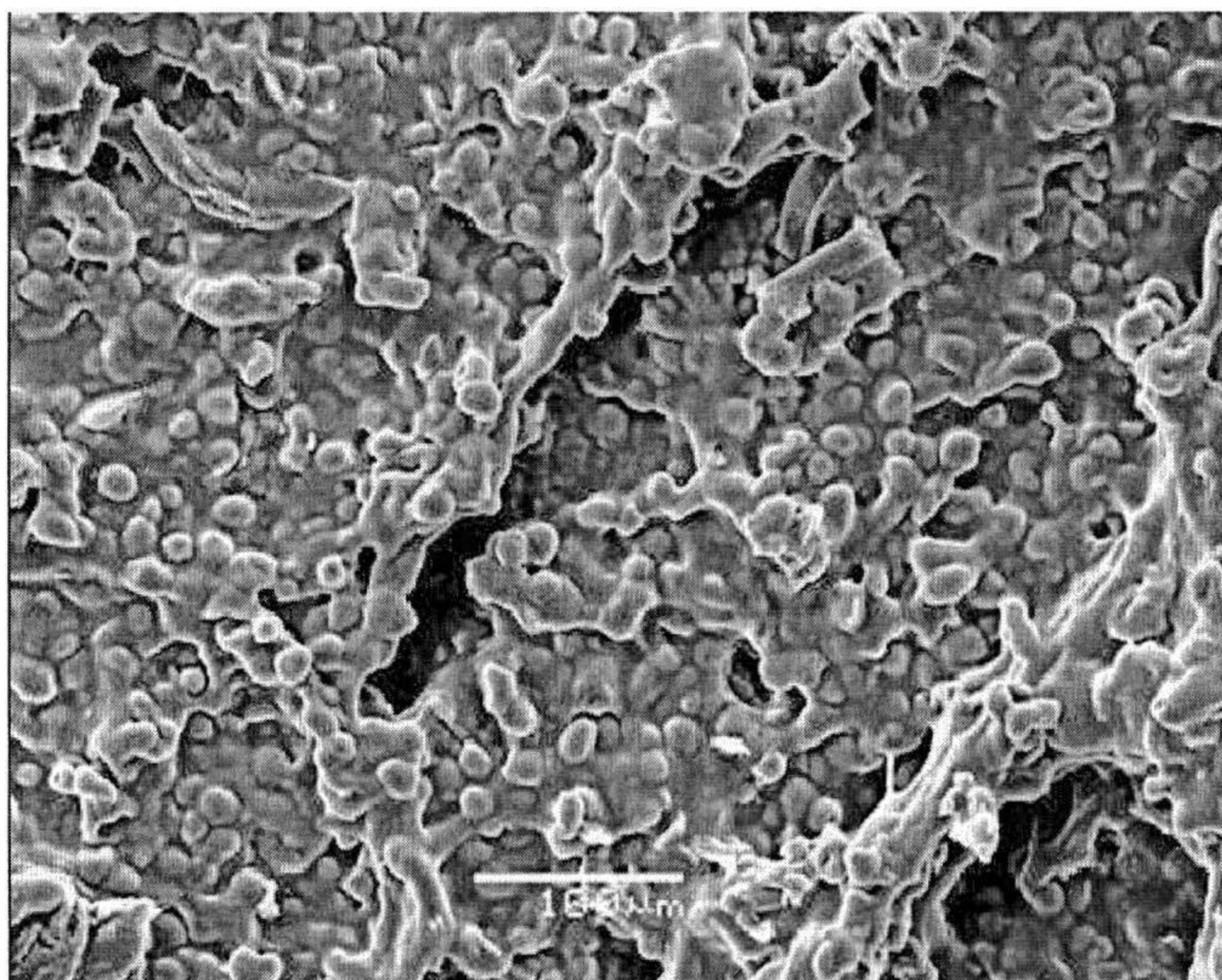


FIG. 1.A/3

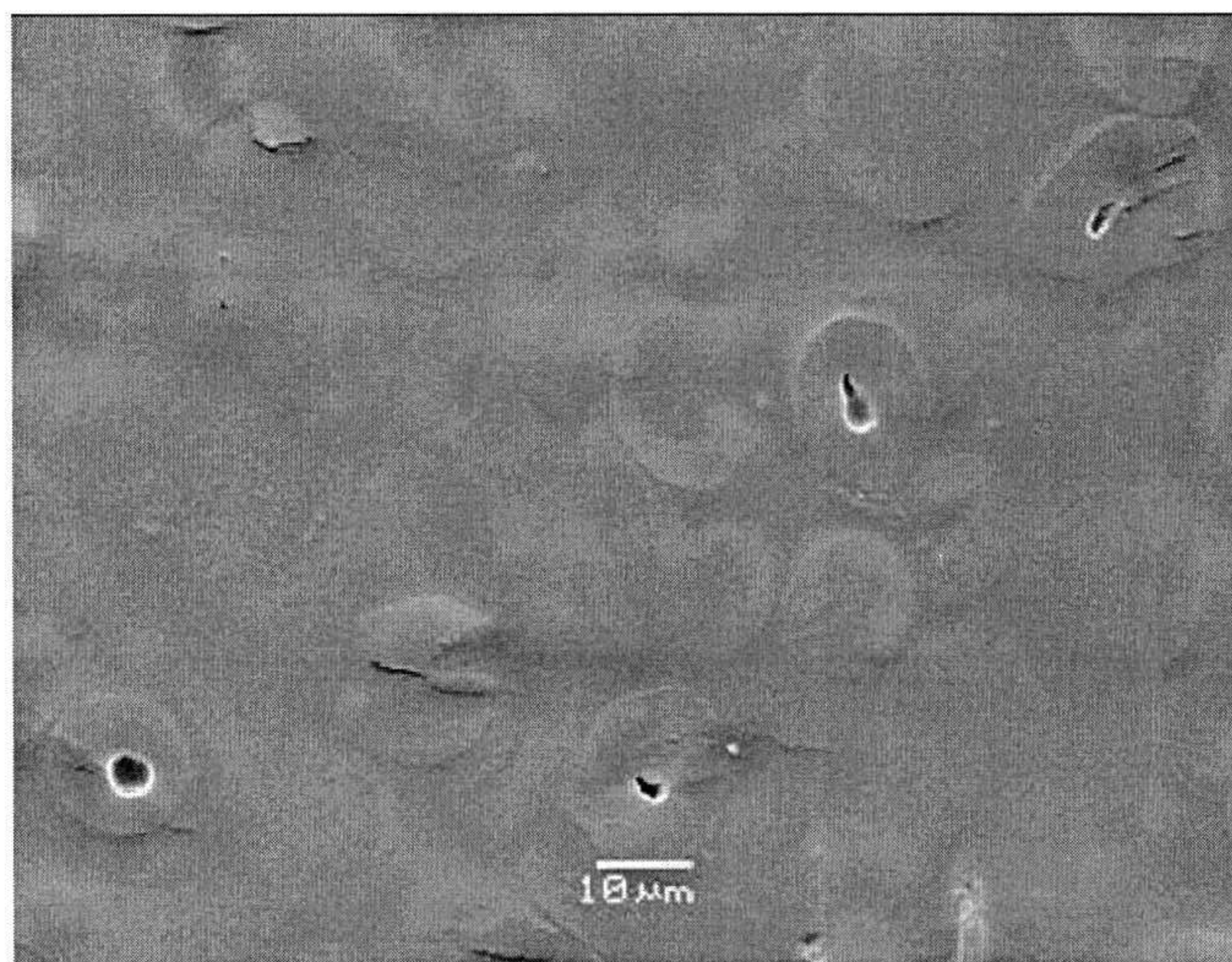


FIG. 1.B/3

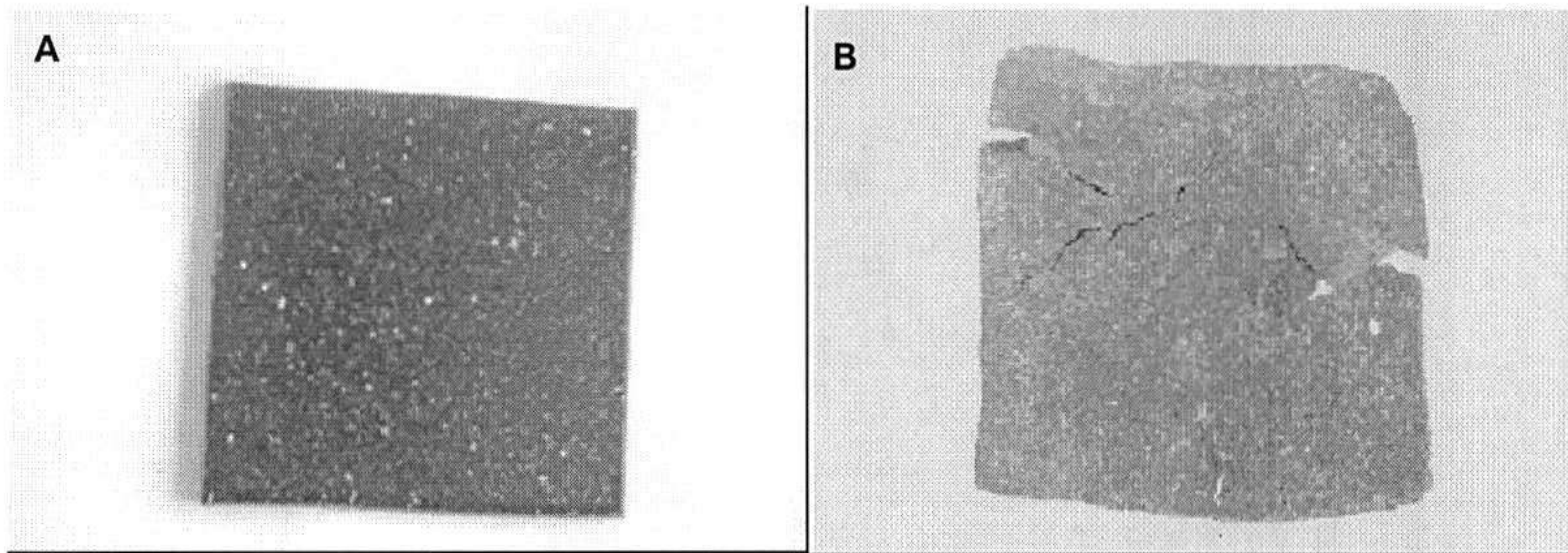


FIG. 2/3

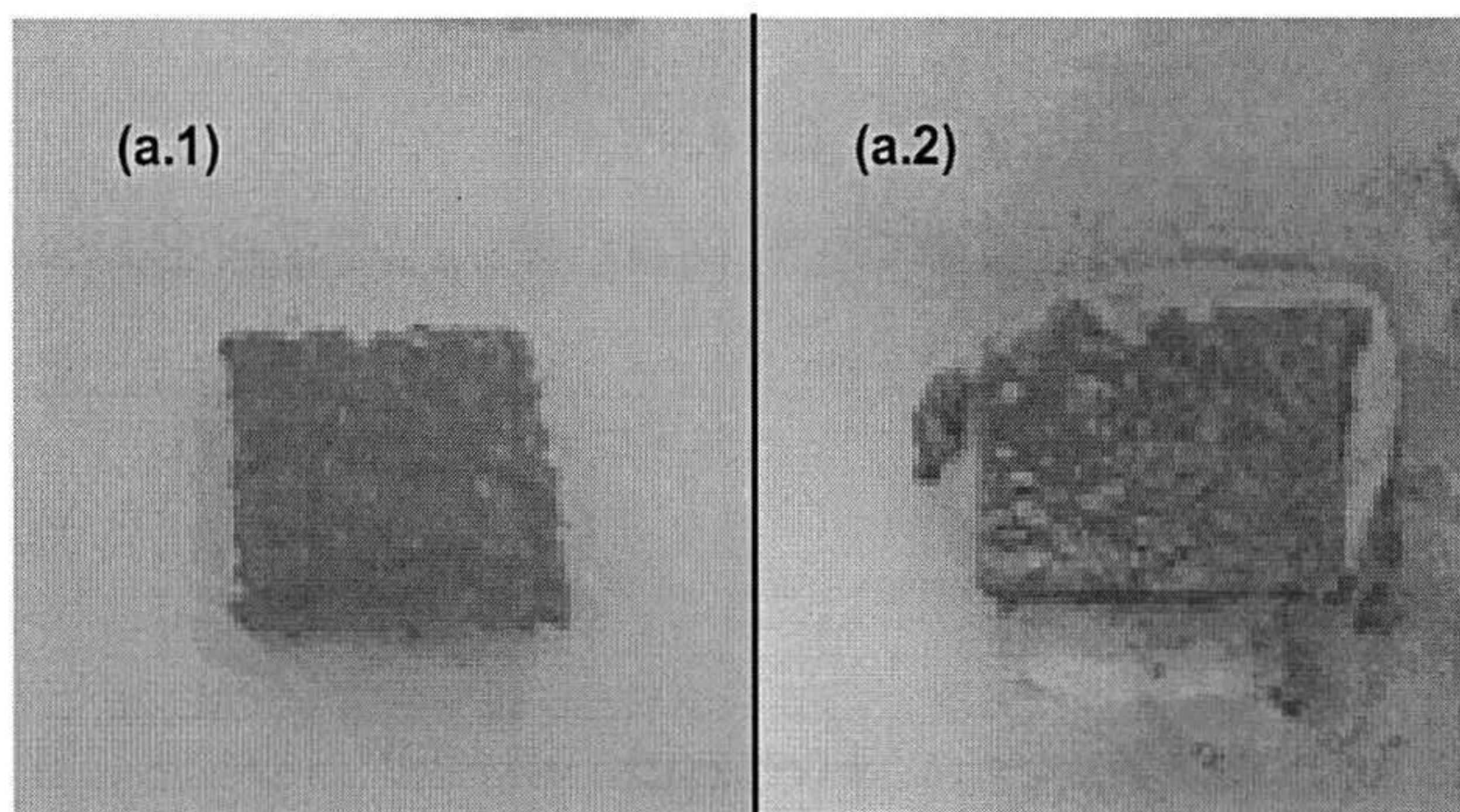


FIG. 3/3

