

**DISEÑO DE PRODUCCIÓN DE FILM BIODEGRADABLE PARA
EL SECTOR AGRÍCOLA**

**MEMORIA PRESENTADA POR:
Paola Cordobés Mira**

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Convocatoria de defensa: Julio de 2017

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero dar las gracias a mi tutor Juan López por otorgarme la oportunidad de llevar a cabo el proyecto junto a él y todo su equipo de investigadores. Una especial mención a mi cotutora María Dolores Samper y compañero Alfredo Carbonell por su paciencia, dedicación y ayuda durante todo este tiempo. Gracias a ellos he crecido tanto como persona como profesionalmente. Agradecer también a todos los compañeros del laboratorio que siempre han estado dispuestos a ayudarme.

Se puede decir que se han cumplido los objetivos principales sin tener demasiadas dificultades, lo que ha hecho que el proyecto se realice a gusto y con ganas. Aunque también es cierto que al ser un proceso que tan solo está en base de investigación, ha sido complicada la búsqueda de información. Finalmente se ha conseguido comprender las características propias de los materiales, gracias a los expertos que me han prestado su atención y ayuda durante el proceso, todo ha sido más fácil.

En definitiva, la realización de dicho proyecto ha resultado muy útil e interesante ya que he podido adentrarme un poco más en el conocimiento de los materiales, en concreto, el sector plástico y de este modo conocer los métodos de análisis de sus características y/o propiedades. Además, ha sido una oportunidad enriquecedora porque no siempre se tiene la oportunidad de trabajar con un equipo de investigadores muy especializado en la materia. Gracias a todos ellos me he sentido una más del Instituto Tecnológico de Materiales (ITM) al que pertenecen.

Por otra parte, quiero agradecerle a toda mi familia su apoyo durante estos años de estudio. En particular a mis padres y a mi novio, que han estado siempre a mi lado dándome fuerzas. Ellos han apostado siempre por mí, y muchas veces hubiera fracasado de no haber sido por sus ánimos. Gracias por aguantarme en especial estos últimos meses de duro trabajo.

En general, gracias a todos.

RESUMEN

El proyecto se basa en el diseño de una planta industrial de obtención de material biodegradable para realizar film para el sector agrícola.

Para la obtención del material granceado biodegradable se utilizará como material base ácido poliláctico (PLA) plastificado con aceite de Karanja modificado.

El PLA es un polímero de origen bio y biodegradable que está disponible en el mercado a un precio competitivo, una de sus características es su elevada rigidez lo que impide la obtención de un film de este material con propiedades óptimas, por este motivo se ha plastificado con aceite de Karanja epoxidado.

El proceso de epoxidación del aceite de karanja se lleva a cabo con peróxido de hidrógeno y ácido acético. Con el fin de optimizar el proceso, se realiza un estudio para determinar el porcentaje ideal de aceite de karanja con el fin de poder obtener un film con buenas propiedades. Tras realizar dicho estudio se llega a la conclusión de que el proceso de epoxidación se optimiza realizando el método “in situ”, donde el ácido acético y el peróxido se añaden simultáneamente y a diferentes ratios. Por otro lado, tras obtener el aceite de karanja epoxidado optimizado se mezclan con el ácido poliláctico(PLA) en diferentes porcentajes de aceite de karanja epoxidado(EKO) siendo estos 1, 2.5, 5,10.

Llevado a cabo los diferentes ensayos el film seleccionado es el PLA 2.5% EKO ya que consigue mejorar tanto la resistencia como el alargamiento.

El diseño de la planta industrial se divide en dos sectores, en el primer sector se realiza el tratamiento del aceite para realizar la epoxidación y después en la planta se realiza la extrusión de PLA con EKO para obtener pellets, que será el material con el que se puede realizar film en una siguiente etapa.

RESUM

El projecte es basa en el disseny d'una planta industrial d'obtenció de material biodegradable per a realitzar film per al sector agrícola.

Per a l'obtenció del film biodegradable s'utilitzarà com a material base àcid làctic(PLA) plastificat amb oli de Karanja modificat.

El PLA és un polímer d'origen bio i biodegradable que està disponible en el mercat a un preu competitiu, una de les seues característiques és la seua elevada rigidesa el que impedeix l'obtenció d'un film d'aquest material amb propietats òptimes, per aquest motiu s'ha plastificat amb el oli de karanja.

El procés d'epoxidació de l'oli de karanja es realitza amb peròxid d'hidrogen i àcid acètic. Amb la finalitat d'optimitzar el procés, es du a terme un estudi per a determinar el percentatge ideal d'oli de karanja per tal de obtindre un film amb bones propietats. Despres de fer aquest estudie s'arriba a la conclusió de que el procés d'epoxidació s'optimitza portan a terme la técnica "in situ", on l'àcid acètic i el peròxid s'afegixen simultàneament i a diferents ratis. Per altre costat, al obtindre l'oli de karanja epoxidat optimitzat es mescla amb l'àcid polilàctic (PLA) en diferents percentatges d'oli epoxidat (EKO) sent aquestos 1, 2.5, 5,10.

Despres de eixecutar els diferents assatjos el film seleccionat es el PLA 2.5% EKO ja que conseguim millorar tant la resistència com l'allargament.

El disseny de la planta industrial es divideix en dos sectors, en el primer es realisa el tractament de l'oli per tal de fer l'epoxidació i després en la planta es du a terme l'extrusió de PLA amb EKO per obtindre pellets, que serà el material mitjançant el qual podrem realitzar el film en la següent etapa.

ABSTRACT

The Project is based on the design of an industrial plant to obtain biodegradable material to make the film for the agricultural sector.

To obtain the biodegradable film is used polylactic acid (PLA) plasticized with modified Karanja oil (KO).

PLA is a polymer source bio and biodegradable which is available on the market at a competitive price, rigidity is one of its main characteristics which prevents obtaining a film of this material with optimum properties, for this reason it is very common the use of plasticizers for the production of PLA film.

The epoxidation process of the karanja oil is carried out with hydrogen peroxide and acetic acid. In order to optimize the process, a study is carried out to determine the ideal percentage of karanja oil in order to obtain a film with good properties. After conducting this study, we conclude that the epoxidation process is optimized by performing “in situ” method, where acetic acid and peroxide are added simultaneously and at different ratios. On the other hand, after obtaining the optimized epoxidized karanja oil, they are mixed with polylactic acid (PLA) in different percentages of epoxidized karanja oil (EKO) being 1, 2.5, 5, 10.

After make the different tests the selected film is PLA 2,5%EKO as it improves both strength and elongation.

The design of the industrial plant is divided into two sectors, in the first sector the treatment of the oil is carry out to make the epoxidation and then in the plant the extrusion of PLA with EKO is carried out to obtain pellets, which will be the material with we can be made de film in a next stage.

CONTENIDO

1.INTRODUCCIÓN.....	13
1.1.ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA).....	14
1.1.1.ESTRUCTURA QUÍMICA DEL PLA	15
1.1.2.SÍNTESIS DE PLA	15
1.1.3.PROCESADO DEL PLA.....	18
1.1.4.PROPIEDADES DEL PLA	18
1.2. GENERALIDADES DE LOS ACEITES VEGETALES	22
1.2.1.APLICACIONES DE LOS ACEITES VEGETALES	26
1.3.ACEITE VEGETAL DE KARANJA	27
1.3.1.PROPIEDADES ESTRUCTURALES DEL ACEITE DE KARANJA.....	27
1.3.2.PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL ACEITE DE KARANJA.....	28
1.3.3. APLICACIONES DEL ACEITE DE KARANJA.....	30
1.3.4.COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ACEITE VEGETAL DE KARANJA	30
1.3.5.EPOXIDACIÓN DEL ACEITE DE KARANJA	30
2. OBJETIVOS	35
3.METODOLOGIA Y PROCEDIMIENTO.....	37
3.1 MATERIALES UTILIZADOS.....	36
3.2. TRATAMIENTO DEL ACEITE DE KARANJA	38
3.2.1.PROCESO DE EPOXIDACIÓN.....	38
3.2.2.OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO.....	40
3.3.PRODUCCIÓN DE PLA PLASTIFICADO CON EKO	42
3.3.1.EXTRUSIÓN DE LAS MUESTRAS	43
3.3.2.EXTRUSIÓN DE CAST-FILM.....	44
3.3.3.ÍNYECCIÓN.....	45
3.4. CARACTERIZACIÓN DEL FILM.....	46
3.4.1.TRACCIÓN	46
3.4.2.CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	46
3.4.3.ÁNGULO DE CONTACTO - HUMECTABILIDAD.....	48
3.4.4.COLORIMETRÍA.....	49
3.4.5.DEGRADACIÓN EN TIERRA	49
3.4.6.TASA DE TRANSMISIÓN DE OXÍGENO (OTR)	50
3.4.7.CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA DE BARRIDO (SEM).....	50

4.CÁLCULOS Y RESULTADOS	53
4.1. EPOXIDACIÓN DEL ACEITE DE KARANJA.....	53
4.1.1.OBTENCIÓN DEL ÍNDICE DE OXIRANO DE OXÍGENO.....	54
4.1.2. OBTENCIÓN DEL ÍNDICE DE YODO.....	58
4.2.CARACTERIZACIÓN DEL FILM.....	62
4.2.1.TRACCIÓN.....	62
4.2.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	65
4.2.3.ÁNGULO DE CONTACTO.....	66
4.2.4. COLORIMETRÍA.....	67
4.2.5.DEGRADACIÓN EN TIERRA.....	68
4.2.6 TASA DE TRANSMISIÓN DE OXIGENO (OTR).....	71
4.2.7. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA (SEM).....	73
5. ESCALADO DEL PROYECTO A PLANTA INDUSTRIAL	78
5.1.COSTE DE LA MATERIA PRIMA.....	78
5.2.COSTE DE LOS EQUIPOS/MAQUINARIA.....	80
5.3.COSTE HÍDRICO Y ENERGÉTICO.....	83
5.4. DISTRIBUCIÓN EN PLANTA.....	85
5.5.VIABILIDAD DEL PROYECTO.....	86
6. CONCLUSIONES	88
7. BIBLIOGRAFIA	90
8. APÉNDICES	94
8.1. ÍNDICE DE TABLAS.....	94
8.2.ÍNDICE DE GRÁFICAS.....	96

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los polímeros derivados de recursos renovables son considerados como una posible alternativa muy prometedora a los polímeros de origen petroquímico, ya que se obtienen de recursos renovables como la caña de azúcar, residuos agrícolas, aceites vegetales... Además cabe destacar que muchos de ellos también son biodegradables. En la Figura 1 se puede observar una clasificación de los polímeros según su origen y biodegradabilidad, se puede observar que hay polímeros que son de origen petroquímico y no biodegradables, se trata de los polímeros tradicionales como el PE, el PP, el PS, ... En cambio también existen polímeros de origen petro que son biodegradables como son poliésteres alifáticos como poliésteramida (PEA), copoliéster aromático (PBAT) o copoliéster alifático (PBSA).

Por otro lado se puede apreciar que los polímeros de origen bio pueden ser no biodegradables, como los procedentes del bioetanol de la caña de azúcar, bioPE y bioPET, o los procedentes del aceite de ricino, bioPA y bioPU; y biodegradables, como los producidos a partir de biomasa como polisacáridos (almidones, chitosano, azúcares), proteínas de origen vegetal (soja, gluten, ...) y proteínas de origen animal (caseína, suero, gelatina, ...), los producidos por microorganismos, polihidroxicanoatos (PHAs), y los producidos a partir de biotecnología mediante síntesis de monómeros de origen bio, PLA. [1]

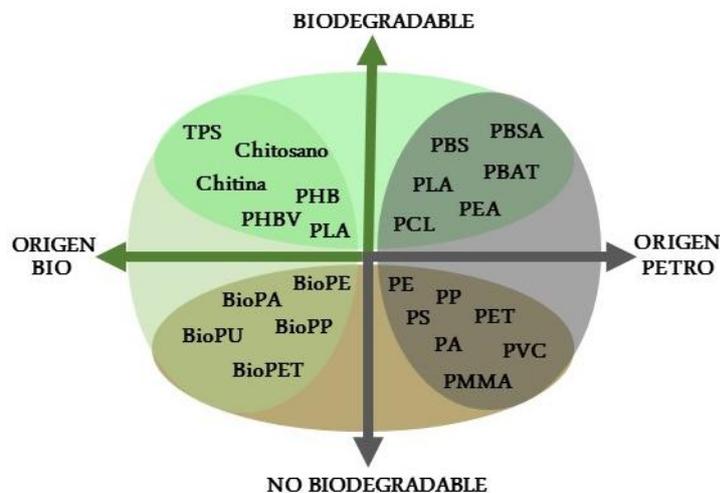


Figura 1. Clasificación de los polímeros según su origen y biodegradabilidad

En este sentido, el ácido poliláctico (PLA) es uno de los polímeros biodegradables y de origen bio más prometedores debido a su facilidad de procesado, buenas propiedades mecánicas, alta transparencia y alta disponibilidad en el mercado. El PLA se emplea en plásticos de uso a corto plazo o desechables como pueden ser los cubiertos (platos, pajitas, tazas, vasos...), además también se emplea en el envasado de alimentos ya que ha sido aprobado por la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) de los Estados Unidos como sustancia que puede estar en contacto con los alimentos. Sin embargo, este uso está más limitado debido a su baja ductilidad y otras propiedades, por ejemplo la permeabilidad al oxígeno, ya que actúan como barrera al oxígeno. El PLA puede ser formulado para ser rígido o flexible y puede ser copolimerizado con otros materiales, con lo que se puede conseguir un PLA con las características mecánicas que sean deseadas en función del proceso de fabricación por el cual se vaya a procesar.

Uno de las aplicaciones del PLA es en el sector agrícola, mediante la utilización de film biodegradable, uno de sus inconvenientes para esta aplicación es su elevada rigidez lo que dificulta obtener un film con unas propiedades óptimas, pero se pueden utilizar agentes plastificantes para su realización.

1.1 ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA)

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero biodegradable cuyo monómero (ácido láctico) se obtiene de recursos renovables, como el almidón de maíz, celulosa, tapioca o caña de azúcar y remolachas azucareras. Este material presenta características similares a otros plásticos de uso común como es el polietileno (PE) o el policloruro de vinilo(PVC) y a un precio competitivo. En los últimos años, uno de los plásticos biodegradables con mayor incremento ha sido el PLA, pues en el mercado se han utilizado como aplicaciones prácticas como cubertería, platos, tazas, tapas, bolsas, pajitas de bebidas, films, envases de verduras o frutas y botellas. [2] [3]

Asimismo, una vez utilizados los productos de PLA, pueden ser degradados en sistemas de compostaje o reciclados (química o mecánicamente) por hidrólisis en ácido láctico o mediante el reprocesado del material (triturado y transformación térmica).

1.1.1. Estructura química del PLA

El PLA es un poliéster alifático termoplástico el cual se obtiene de la polimerización del ácido láctico, donde los monómeros de partida son producidos por fermentación o síntesis química. El PLA ó ácido láctico es una de las moléculas ópticas activas más sencillas y se encuentra formando dos estereoisómeros: L (+) y D (-) tal y como se muestra en la Figura 2.



Figura 2. Estructura química de los estereoisómeros del ácido láctico.

Ambos enantiómeros son producidos por hongos o mediante fermentación bacteriana (*Lactobacillus*), aunque la más frecuente es ésta última. A continuación, la Figura 3 muestra la unidad repetitiva del PLA. [4]

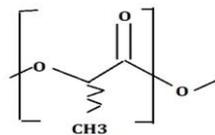


Figura 3. Unidad repetitiva del PLA.

Como se aprecia en la Figura 4, el PLA sintetizado a partir de L- ácido láctico y D-ácido láctico son poli (L-ácido láctico- PLLA) y poli(D-ácido láctico-PDLA).

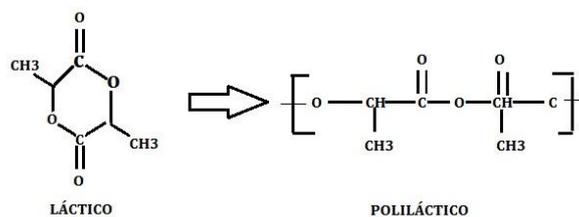


Figura 4. Síntesis del PLA.

1.1.2. Síntesis de PLA

La obtención del PLA comienza a partir de plantas ricas en carbohidratos como por ejemplo el maíz, donde el almidón se separa de los componentes restantes del grano de maíz, convirtiéndose en dextrosa mediante una hidrólisis enzimática. En la Figura 5 se muestra el proceso mediante el cual se obtiene el PLA. [3]

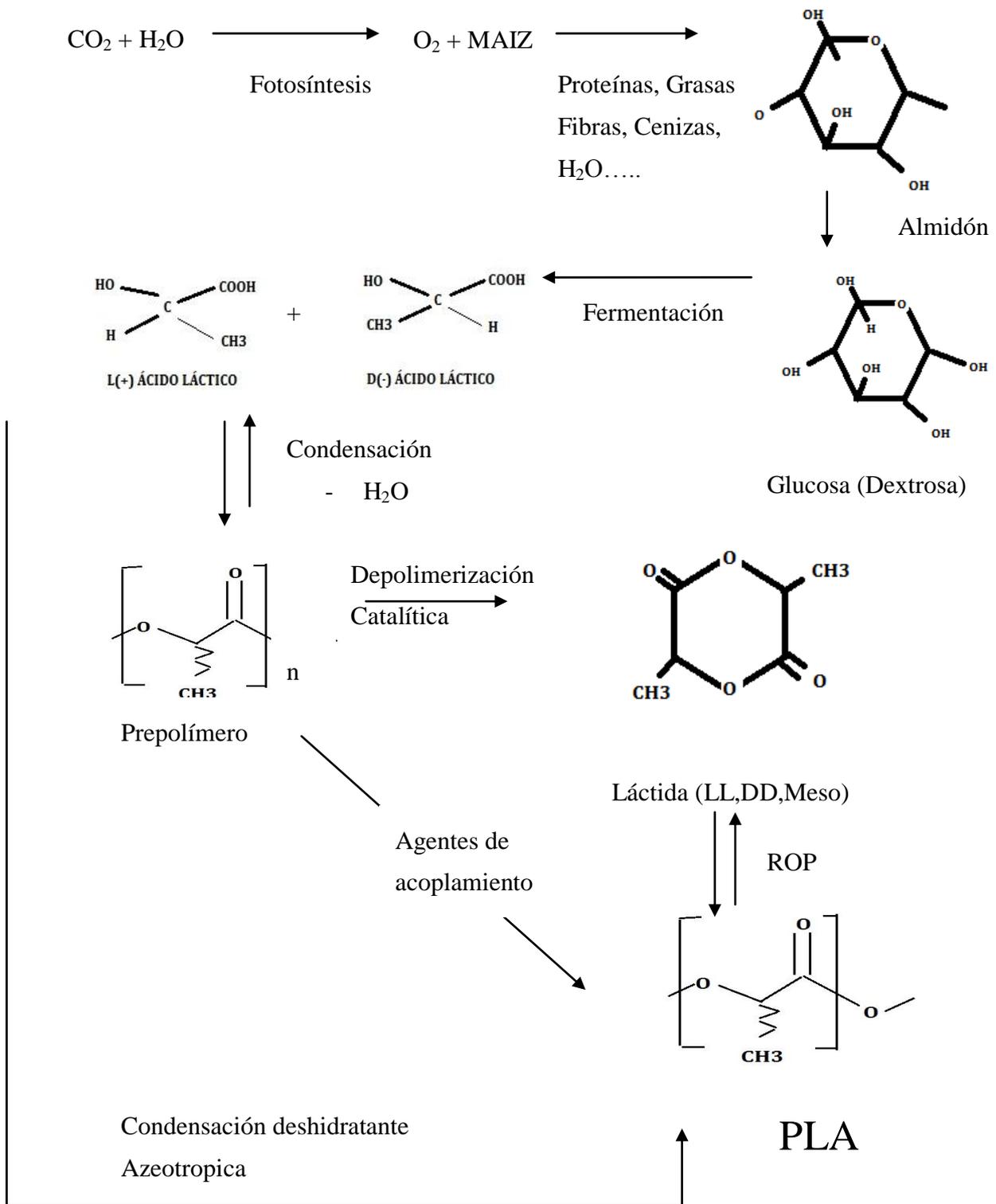


Figura 5. Etapas implicadas en la producción de PLA.

El ácido poliláctico (PLA) se puede obtener mediante diversas formas, la primera, síntesis química la cual permite producir cantidades a gran escala pero es inviable económicamente. El segundo método de obtención se hace por la fermentación bacteriana de hidratos de carbono a un pH casi neutro. Con la ayuda de acidulación y una serie de pasos de purificación del caldo de fermentación, se consigue sal de lactato de elevada pureza para obtener el ácido láctico. Los procesos de fermentación pueden ser heterofermentativos u homofermentativos.

Los métodos heterofermentativos producen una menor cantidad de ácido láctico y además generan muchos subproductos como ácido acético, etanol, glicerol y dióxido de carbono.

En cambio, los métodos homofermentativos son los más utilizados industrialmente ya que producen mayores rendimientos de ácido láctico y genera menos subproductos.

A la hora de sintetizar el PLA, no se puede realizar por polimerización directa del ácido láctico ya que cada reacción de polimerización genera una molécula de agua, la cual degrada la cadena de polímero formada a cadenas con baja masa molar. Por tanto, el PLA se puede sintetizar a través de tres rutas principales: por polimerización directa por condensación del ácido láctico; por condensación azeotrópica deshidratante o por polimerización de apertura del anillo de lactida. [3]

En la actualidad, el método más empleado para la obtención del PLA de alta masa molar es la polimerización de apertura de anillo de lactida (Ring Opening Polymerization, ROP). Estos métodos permiten controlar la síntesis química, y por tanto, nos permiten modificar las propiedades de los polímeros resultantes de manera controlada y por tanto ampliar el ámbito de aplicación de dichos materiales. Para obtener el PLA de alta masa molar, se parte de los monómeros enantioméricos (D y L) por policondensación. En primer lugar, se elimina el agua bajo condiciones suaves y sin utilizar disolvente, de este modo se obtiene un prepolímero de baja masa molar. A continuación, este prepolímero es catalíticamente depolimerizado en un dímero cíclico intermedio (lactida), el cual posteriormente debe ser purificado mediante destilación. Este mecanismo no genera agua, por tanto, controlando la pureza de lactida, se puede producir una amplia gama de pesos moleculares.

Cuando el dímero es sintetizado a partir de una mezcla racémica de ácido láctico, se pueden obtener tres estereoisómeros D-lactida, L-lactida (T_f de 97°C) y meso-lactida (D,L-lactida) con T_f de 52°C .

En la Figura 6, se observa la estructura química de los estereoisómeros de lactida.

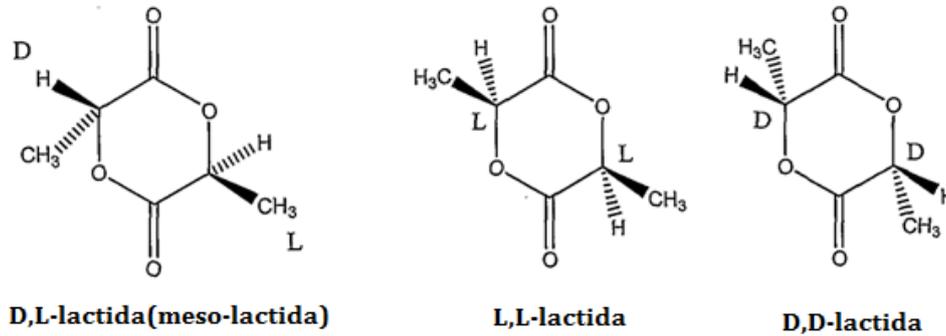


Figura 6. Estructura química de los estereoisómeros de lactida.

1.1.3. Procesado del PLA

El PLA se puede procesar en los equipos convencionales de transformación industrial utilizados para los termoplásticos, como moldeo por inyección, moldeo por soplado, termoconformado y formación de films. El PLA es un material susceptible de degradación hidrolítica y térmica. La presencia de humedad puede provocar la hidrólisis de las cadenas poliméricas (reducen la masa molar). Para evitar dicha degradación, el PLA debe ser secado antes de procesarlo a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea (T_g entre 43 y 55°C).

Por tanto, la temperatura de procesado dependerá del tipo de polímero. Por un parte, para el PLA amorfo la temperatura mínima de procesado la marca su T_g que es aproximadamente de 58°C . Por otra parte, se encuentra el PLA semicristalino, el cual su temperatura de procesado se encuentra muy próxima a su temperatura de fusión (T_m), la cual se encuentra entre 130 y 180°C . [3]

1.1.4. Propiedades del PLA

Las propiedades del PLA vienen influenciadas directamente por la relación entre las dos formas isoméricas D y L y la masa molar. La mayor parte del ácido láctico sintetizado biotecnológicamente, se encuentra en forma de L-ácido láctico. Por lo que generalmente, el PLA contiene mayor proporción de enantiómero L.

Cristalinidad y transiciones térmicas

La temperatura de fusión y el grado de cristalinidad dependen de la masa molar, la historia térmica del material y de la pureza del polímero. Para que se produzca la cristalización se requiere una pureza óptica de entre 72-75%. El PLA enantioméricamente puro, es semicristalino con un alto grado de cristalinidad, una temperatura de transición vítrea sobre 55°C , una temperatura de fusión alrededor de 180°C y una entalpía de fusión entre 40-50 J/g.

El PLA de alta masa molar se presenta como amorfo o semicristalino dependiendo de las cantidades de L,D y meso-lactida que tengan en su estructura. El PLA con más del 93% de L-ácido láctico es semicristalino mientras que si tiene entre 50 -93% es amorfo. A nivel comercial, el PLA amorfo contiene alrededor de un 4% de isómero D. Por otro lado, la incorporación de meso-lactida o D-lactida, reduce la temperatura de fusión, la velocidad de cristalización y el porcentaje de cristalinidad, en cambio sobre la temperatura de transición vítrea no tiene mucho efecto. Debido a todo esto, el PLA puede mostrar polimorfismo cristalino lo cual puede conducir a diferentes picos de fusión.

En la Tabla 1 se muestra una tabla con los valores térmicos más representativos, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión, entalpía de fusión y cristalinidad del PLA enantioméricamente puro y PLA con diferentes porcentajes de isómero D.

Tabla 1. Propiedades físicas(T_g , T_m , ΔH_m y X_c) de PLA con distintos grados de pureza modificada de M.Arrieta [3]

	PLA (100% L o D)	PLA (98%L)	PLA (94% L)
T_g (°C)	55	71	66
T_m (°C)	180	163	141
ΔH_m (J/g)	93	38	22
X_c (%)	100	40	25

Estabilidad térmica

El PLA es un material que se ve afectado por los métodos de procesado y por el ambiente de almacenaje lo que puede causar diferentes tipos de reacciones: degradación, interacción o inmiscibilidad entre mezclas de componentes. Una de las limitaciones del PLA es su inestabilidad térmica, durante del proceso de transformación los enlaces éster tienden a degradarse produciendo una disminución de la masa molar, lo que posteriormente afecta a la resistencia mecánica y la velocidad de degradación hidrolítica. Otro factor que perjudica al PLA es la humedad ya que puede provocar reacciones de termo-hidrólisis. Además, la presencia de restos de catalizadores pueden favorecer la depolimerización del PLA formando lactida. Asimismo, el comportamiento de degradación depende de la cristalinidad y del índice de polidispersidad(PDI), ya que cuando un material tiene un PDI alto contiene una fracción de moléculas pequeñas volátiles y por tanto, cuanto mayor es el PDI menos estabilidad térmica tendrá el material. [5]

Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas del PLA dependen de la estereoquímica, del peso molecular y del porcentaje de cristalinidad. Según la proporción de D y L-ácido láctico, el PLA tendrá mayor o menor rigidez, pues se pueden obtener desde materiales blandos y elásticos a materiales de alta resistencia.

Si buscamos materiales que tengan propiedades mecánicas altas, se prefiere un PLA semicristalino ya que las regiones cristalinas ordenadas ejercen como centros de alta densidad con enlaces covalentes. Por tanto, el PLA semicristalino presenta mayor rigidez que el PLA amorfo, el cual es un material más dúctil.

En la Tabla 2 se muestran los valores del módulo elástico (E), resistencia a tracción (TS) y elongación ($\epsilon_B\%$) para el PLA semicristalino. [3]

Tabla 2. Valores módulo elástico (E), resistencia a tracción(TS) y elongación ($\epsilon_B\%$) para el PLA semicristalino.

	módulo elástico (E) MPa	Resistencia a tracción(TS) MPa	elongación ($\epsilon_B\%$) %
PLA SEMICRISTALINO	3000	50 -70	4

El módulo elástico y la resistencia a tracción aumentan con el incremento de la masa molecular. Si bien, la variación de la estereoquímica, la masa molar y la cristalinidad del PLA pueden mejorar su ductilidad y resistencia a impacto, aunque resulta insuficiente para satisfacer los requisitos de la mayoría de las aplicaciones prácticas. La falta de ductilidad del PLA se puede corregir con la adición de plastificantes.

Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas del PLA dependen del grado de cristalinidad, pues el PLA amorfo presentará mayor transparencia que un PLA que contenga un mayor grado de cristalinidad, es decir, el material con menor cristalinidad ofrece mayor transparencia. [3]

Degradación hidrolítica y enzimática

Una de las principales ventajas de los plásticos biodegradables es que son fácilmente degradables por los microorganismos presentes en el medio ambiente a diferencia de los plásticos convencionales que son resistentes al ataque microbiano.

El carbono, hidrógeno y oxígeno en el PLA tiene su origen en agua y dióxido de carbono, por lo tanto, al final de su vida útil, al ser expuesto a degradación en condiciones de compostaje acabará en forma de agua y dióxido de carbono, completando así el ciclo de vida del PLA como se puede ver en la Figura 7.

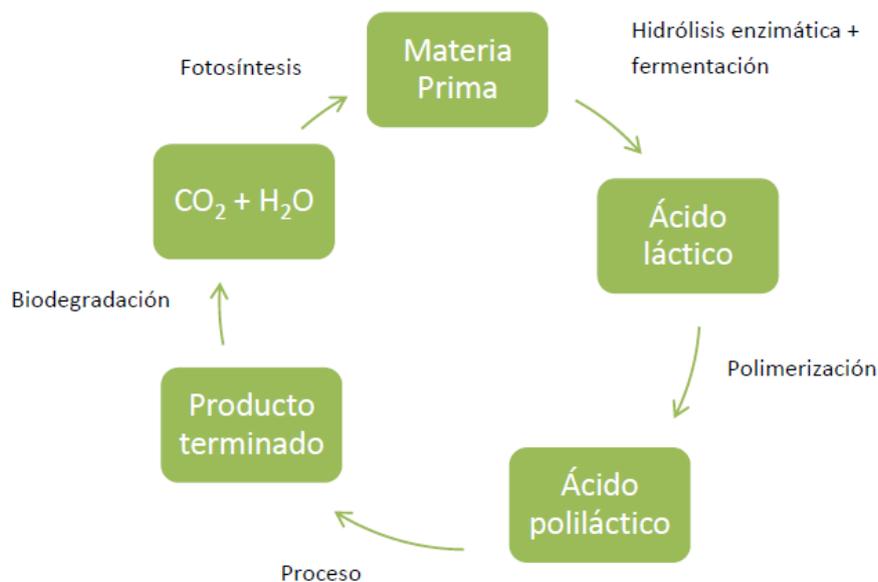


Figura 7. Ciclo de vida del PLA

1.2 GENERALIDADES DE LOS ACEITES VEGETALES

El desarrollo de polímeros a partir de productos procedentes de la agricultura se ha desarrollado mucho durante los últimos, aunque siguen apareciendo problemas en el ámbito económico debido a su baja competitividad en comparación con los polímeros tradicionales. En la actualidad, los aceites naturales son una de las fuentes biológicas disponibles más baratas y más abundantes, aunque presenta algunos problemas debido a su no total inocuidad en la salud humana y medio ambiente, aunque se puede corregir mediante la correcta selección de las condiciones de procesado y uso. [6]

Los aceites naturales proceden de plantas o animales, por lo que son recursos abundantes en todo el mundo y eso hace que sean idóneos como materia prima alternativa. El componente mayoritario de los aceites naturales son los triglicéridos. Los triglicéridos están compuestos por tres ácidos grasos unidos a un esqueleto de glicerol. En general los aceites vegetales contienen ácidos grasos cuya longitud varía entre 14 y 22 átomos de carbono, con entre 0-3 dobles enlaces de ácido graso. En la Figura 8 se puede observar la estructura química de una molécula de triglicérido. [1]

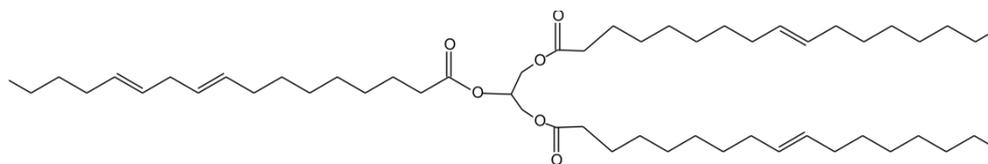


Figura 8. Estructura molecular triglicérido

Los triglicéridos tienen sitios activos que son fácilmente modificables mediante reacciones químicas. Dichos sitios activos son los dobles enlaces, los carbonos alílicos, el grupo éster y los átomos de carbono alfa con respecto al grupo éster. Estos sitios activos se pueden emplear para la introducción de grupos polimerizables en el triglicérido y de este modo obtener polímeros utilizando las mismas técnicas sintéticas que se emplean en la síntesis de polímero de base petroquímica. Para aumentar el peso molecular y la densidad de reticulación de triglicéridos existen varias rutas de síntesis. [7]

La mayoría de los aceites vegetales tienen pesos moleculares similares, pero con diferentes niveles de insaturación. Los aceites con altos niveles de insaturación se pueden utilizar para hacer polímeros rígidos termoestables.

Por otro lado, para triglicéridos con niveles de insaturación intermedios, se puede incrementar el grado de funcionalización mediante la adición de dos grupos funcionales por doble enlace, incrementando así la densidad de entrecruzamiento. No obstante, los triglicéridos con bajo nivel de insaturación se utilizan para producir elastómeros.

Los polímeros obtenidos a partir de aceites vegetales son aptos para su uso como matriz en materiales compuestos. Su baja viscosidad y el método de curado los hacen idóneos para su uso en procesos convencionales con moldeo por transferencia de resina (RTM) y moldeo por transferencia de resina asistida por vacío (VARTM) y procesos convencionales de moldeo manual. [1]

Otra aplicación de los aceites vegetales (EVO) es su uso como plastificante, estabilizante y aditivo para muchos polímeros. [8]. Con el fin de mejorar algunas características de los polímeros. El plastificante debe estar comprendido en un rango entre 1-10% en peso de material polimérico, ya que, un porcentaje inferior al 1% no es eficaz y por encima del 10% el aceite puede lixiviar. Cabe decir que los plastificantes de origen vegetal epoxidado se emplean como una alternativa posible al uso de plastificantes de origen petro [9].

En este sentido existen diversos estudios en los que se usan los aceites vegetales como plastificantes. Los aceites vegetales más utilizados para este fin son:

El aceite de palma proviene de la pulpa de los frutos de la palma africana [10] es adecuado debido a su baja toxicidad y fácil disponibilidad ya que es un recurso renovable. En la Figura 9 se muestra la estructura molecular de dicho aceite. La epoxidación del aceite de palma se produce mediante la mezcla de ésteres de glicerol con varios ácidos grasos saturados e insaturados tal y como se muestra en la Figura 10.

Colombia es el quinto productor mundial del aceite de palma, por lo que se podría decir que con la producción de aceite epoxidado aparecería una alternativa ya que se podría utilizar como materia prima en la industria oleoquímica. [11]

El aceite de palma epoxidado se ha utilizado como plastificante en la mezcla PLA/PCL, alcanzando una elongación máxima utilizando un 10% en peso de aceite de palma epoxidado [12] [13]

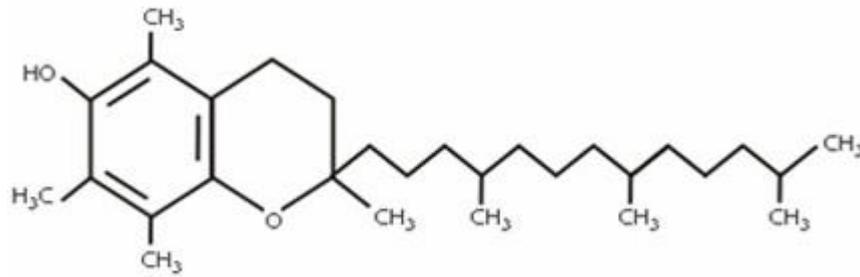


Figura 9. Estructura molecular del aceite de palma.

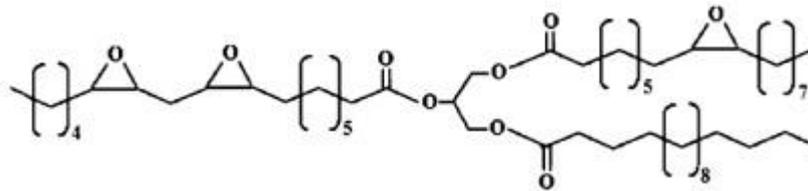


Figura 10. Estructura molecular del aceite de palma epoxidado.

Aceite de Linaza: El aceite de linaza proviene del prensado de la linaza, que es la semilla de la planta “*Linum usitatissimum*”. El aceite de linaza posee un elevado contenido en ácidos grasos insaturados, como se observa en la Figura 11, destacando el linoleico (56.6% en peso) y oleico (19.1% en peso). Los triglicéridos del aceite de linaza están altamente insaturados, pues contienen una media de 6,6 dobles enlaces de carbono por cada triglicérido. Es por ello, que es un aceite ideal para ser modificado y obtener productos con numerosos sitios activos por molécula. Una de las modificaciones más importantes sobre dicho aceite es la epoxidación. Pues el aceite de linaza epoxidado se emplea como plastificante del PVC en sustitución de otros plastificantes ya que el aceite de linaza epoxidado (ELO) es un producto natural, con baja migración y con una toxicidad baja[1]. El aceite de linaza epoxidado destaca por ser apto para estar en contacto con alimentos, por lo que en la actualidad se está empleando como plastificante en el ácido poliláctico (PLA). Dicho aceite confiere gran flexibilidad a bajas temperaturas y resistencia al frío [14].

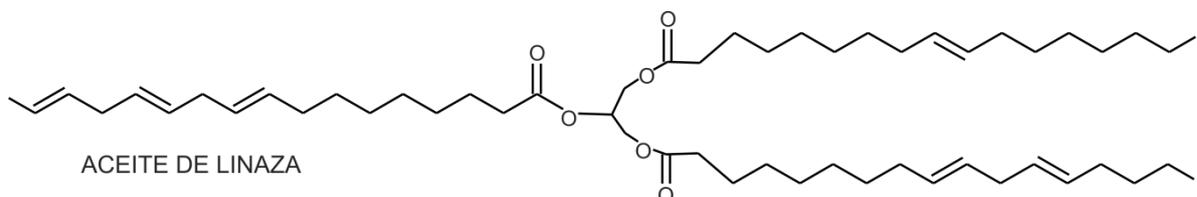


Figura 11. Estructura del aceite de linaza epoxidado

Aceite de Soja: El aceite de soja es un aceite vegetal que procede del prensado de la soja, se trata del aceite vegetal más producido en todo el mundo. Posee un elevado contenido en ácido grasos insaturados, destacando el linoleico (53,2% en peso) y oleico(23,4% en peso). Destaca por la elevada saturación de los triglicéridos ya que presenta una media de 4,6 dobles enlaces por triglicérido. Es entonces cuando a partir de los dobles enlaces de los triglicéridos se puede actuar químicamente con el fin de obtener resinas con diferentes propiedades. Una de estas modificaciones es la epoxidación, tal y como vemos en la Figura 12, ya que la epoxidación se realiza formando anillos oxiránicos donde antes había dobles enlaces carbono-carbono. Los aceites epoxidados permiten que sus cadenas de triglicéridos se puedan entrecruzar por la rotura del anillo oxiránico con la incorporación de agentes de entrecruzamiento como son las aminas y anhídridos. [1]

Además, el aceite de soja epoxidado es utilizado como plastificante para PLA a través de una masa fundida. El uso de éste material se presenta como alternativa al uso de Polipropileno ya que éste es un biocompuesto biodegradable [13].

Ali y col, observaron que dicho aceite (ESBO) en concentraciones entre el 5 y el 23% en peso era algo miscible con el PLA y se producía un aumento de la cristalización consiguiendo una mejora en las propiedades dúctiles (resistencia y dureza). Los investigadores Xu y Qu [15] observaron que con la adición del 6% en peso de ESBO con PLA se producía una mejora de la elongación a la rotura. [16] [17]

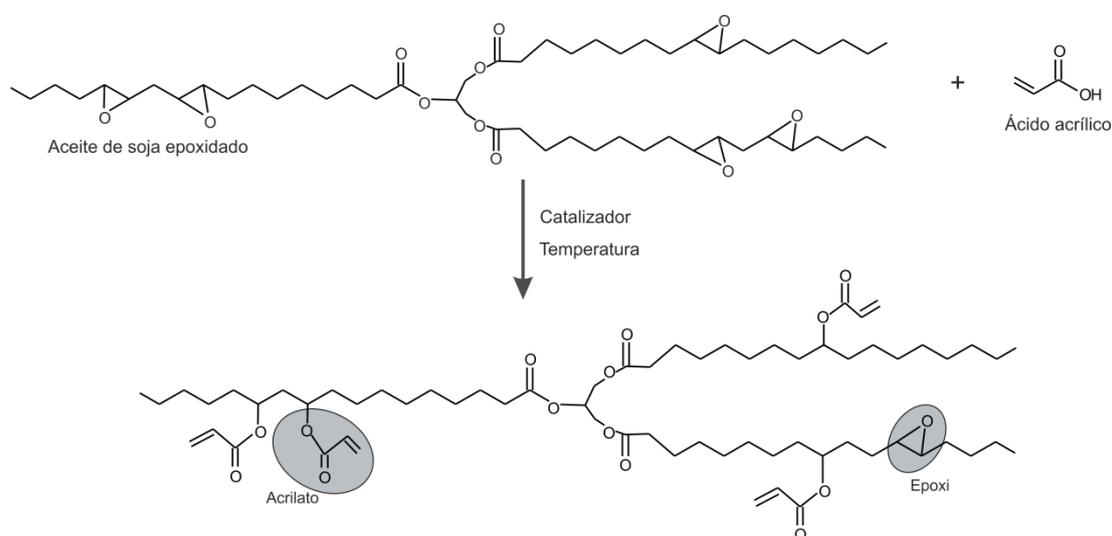


Figura 12. Estructura del aceite de soja epoxidado

Aceite de Karanja: El aceite de karanja es un aceite vegetal formulado a partir de extractos vegetales *Pongamia glabra*, el cual es cultivado, mayoritariamente en India, aunque también se encuentra en Sri Lanka y Japón. Destaca la cantidad de ácidos grasos insaturados, siendo el principal el ácido oleico con un 45-70%, por lo que se puede decir, que dicho aceite muestra una elevada saturación de los triglicéridos ya que contiene entre 3.0-3.1 dobles enlaces por triglicérido tal y como se muestra en la Figura 13. [18]

El aceite de karanja tiene propiedades insecticidas por lo que en la actualidad se está utilizando en la agricultura ecológica.

En las últimas décadas, se están investigando métodos y materiales “green” con el fin de minimizar el uso de componentes orgánicos volátiles (VOC) y así ser reemplazados. Los aceites vegetales son baratos y con mucha disponibilidad [19]. Por lo que el aceite de karanja es una buena alternativa a los derivados petroquímicos ya que es renovable [20].

La epoxidación que se le está realizando a este aceite se realiza de forma ecológica y debido a sus propiedades insecticidas favorece su uso en la agricultura ecológica. Algunas de las aplicaciones del aceite de karanja es su uso en recubrimientos, plásticos, detergentes, lubricantes... [21]. Todo ello debido a su biodegradabilidad, baja volatilidad, su elevada viscosidad, renovabilidad y baja toxicidad. [22]

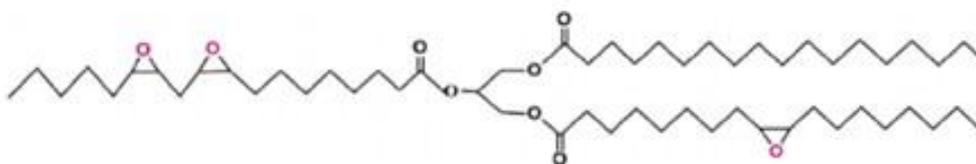


Figura 13. Estructura del aceite de karanja epoxidado

1.2.1. Aplicaciones de los aceites vegetales

Los aceites vegetales tienen un campo de aplicación muy amplio en las diferentes ramas de la industria. Por su agradable olor se utiliza en la industria perfumística (perfumes, colonias...), en la industria del papel se utiliza para impregnar de fragancias cuadernos, papel higiénico, toallas faciales, etc, en la industria cosmética se usan para impartir identidad a un producto (jabones, desodorantes, pasata de dientes...)

y en la industria del plástico, su utilidad abarca muchos sectores, desde el sector alimentario, debido al uso de dichos aceite para realizar envases hasta el sector agrícola,

mediante la utilización de éstos como plastificante para realizar film con polímeros con elevada rigidez. Otro uso que se le da a los aceites vegetales es como diluyente de pinturas o en productos de tratamiento de madera [18] .

Referente al aceite de Karanja, debido a sus propiedades biológicas, es utilizado como bactericida, insecticida, fungicidas. Por último, en la industria química, donde se utilizan como materia prima para obtener compuestos de interés comercial, también se emplean como disolventes biodegradables y como vehículos de flotación en la industria petroquímica. [23]

1.3. ACEITE VEGETAL DE KARANJA

Como se ha dicho en el apartado anterior, éste aceite proviene del “Pongamia Glabra”. Se encuentra principalmente a lo largo de las costas y por las orillas de los ríos de la zona de India. Este árbol produce semillas ricas en aceite dos veces al año. El aceite tiene un tacto y aspecto viscoso, de color amarillo-anaranjado tendiendo hacia el marrón. India es el país con mayor producción, ya que es capaz de producir unas 150.000 toneladas de semillas y 50.000 toneladas de aceite de karanja. [24] [20]

1.3.1. Propiedades estructurales del aceite de karanja

El aceite de karanja destaca por la cantidad de ácidos grasos saturados siendo los más destacados el ácido oleico y el linoleico. En la Tabla 3 se muestra la composición de los ácidos grasos del aceite de “pongamia glabra” (aceite de karanja).

En nuestro caso, el aceite de karanja comprado contiene un 61.65% de ácido oleico y un 18.52% de ácido linoleico, siendo éstos los más abundantes [25].

Ambos ácidos contienen 18 carbonos en su estructura como se muestra en la Figura 14 y en la Figura 15. Lo que diferencia uno de otro es la posición y el número de dobles enlaces. El ácido linoleico tiene dos dobles enlaces en las posiciones 9 y 12 y en cambio el ácido oleico tan solo presenta un doble enlace en la posición 9.

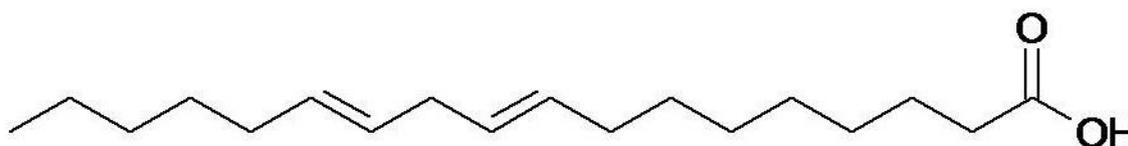


Figura 14. Estructura del ácido linoleico

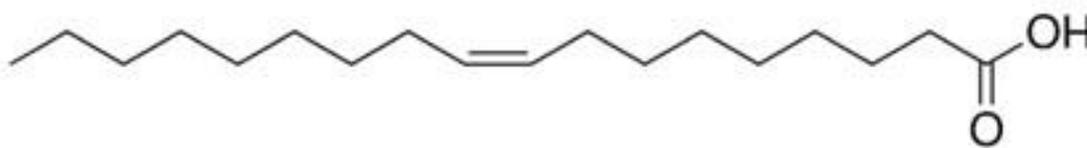


Figura 15. Estructura del ácido oleico

Tabla 3. Propiedades estructurales del aceite de karanja modificada de Bobade S.N y KhyadeV.B [26]

ÁCIDOS GRASOS	FORMULA MOLECULAR	%	MASA MOLAR (g/mol)	NÚMERO DE DOBLES ENLACES
ÁCIDO OLEICO		51.59-61.65	282.46	1
ÁCIDO PALMÍTICO		10.76-11.65	256.42	0
ÁCIDO LINOLEICO		16.64-18.52	280.45	2
ÁCIDO ESTEARICO		6.35-7.50	284.48	0

1.3.2. Propiedades físico-químicas del aceite de karanja

El aceite de karanja es un producto totalmente natural es un inhibidor de insectos sistémicos con efecto insectida, es decir, un inhibidor de la alimentación por ingestión o contacto modificando la nutrición de los insectos, no causando la muerte instantáneamente, al dejar de alimentarse deja de perjudicar a la planta. Este aceite tiene un efecto sobre-excitante en el sistema nervioso produciendo en los insectos una acción inestable ahuyentándolos de los cultivos.

En cuanto a las propiedades físicas, las más destacables vienen dadas en la Tabla 4 donde se muestra el color, olor, densidad, viscosidad, poder calorífico, gravedad específica, punto de ebullición, peso molecular, índice de refracción y punto de inflamación. Todo ello junto a los índices de acidez, yodo y saponificación los cuales nos ofrecen información sobre las peculiaridades del aceite de karanja.

El aceite de karanja, debe ser tratado químicamente mediante una epoxidación, ya que para obtener una epoxidación de calidad, cuanto menor es el índice de yodo y mayor el índice de oxígeno oxirano mejor será dicho aceite [25].

Tabla 4. Propiedades físicas del aceite de karanja [26]

PROPIEDAD	VALOR	UNIDAD
COLOR	Anaranjado	-
OLOR	No hay olor rara	-
DENSIDAD	0.923-0.924	g/l
VISCOSIDAD	40.2	mm ² /s
INDICE ACIDEZ	4-35	mg KOH/g
I. DE YODO	87-89	g I ₂ /100g
I.DE SAPONIFICACIÓN	184-188	mg KOH/g
PODER CALORIFICO	8742	Kcal/kg
GRAVEDAD ESPECIF.	0.92-0.925 (a 30°C)	
PUNTO EBULLICIÓN	316	°C
PESO MOLECULAR	278,2589	g/L
I. DE REFRACCIÓN	1.725	
PUNTO INFLAMACIÓN	226.2	°c

1.3.3. Aplicaciones del aceite de karanja

El aceite de karanja es un aceite vegetal formulado a partir de extractos vegetales *Pongamia glabra* que se encuentra mayoritariamente en India. Es efectivo en la prevención y control contra los insectos como pulgones, mosca blanca, ácaros, nematodos, cochinillas, es por este motivo por el cual se emplea en el sector agrícola.

1.3.4. Composición química del aceite vegetal de karanja

El aceite de Karanja contiene tres dobles enlaces por molécula que son los que pueden reaccionar para modificarlo. Dicho aceite se trata químicamente mediante un proceso de epoxidación, en el que a medida que pasa el tiempo de reacción, los dobles enlaces disponibles pasan a formar grupos epoxi, tal y como se puede ver en la figura 16. [1]

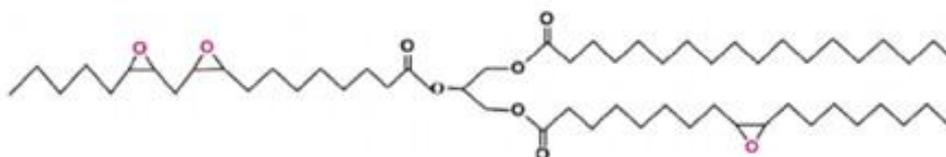


Figura 16. Estructura del aceite de karanja epoxidado

1.3.5. Epoxidación del aceite de karanja

La epoxidación, es la reacción mediante la cual se obtiene el aceite epoxidado a partir de aceite con dobles enlaces, de esta forma, pasa a llamarse resina epoxidada.

Los aceites epoxidados son sustancias químicas de gran importancia a nivel industrial, ya que se utilizan como plastificantes y estabilizantes en la industria de los plásticos, en especial en la producción de PVC, o como materias primas para la producción de otras sustancias como alcoholes, glicoles, olefinas, detergentes, agentes suavizantes, superficies químicas, resinas epóxicas e insecticida.

Ahora bien, los aceites epoxidados tradicionalmente se han obtenido a partir de aceites con un alto índice de yodo como son los de girasol y soja. [27] En la actualidad, países como India, ha empezado a utilizar el aceite de Karanja, el cual es extraído de las semillas del árbol de Karanja, también conocido como “*Pongamia glabra*”, como alternativa para la obtención de aceites epoxidados. [28]

A escala industrial, la epoxidación se lleva a cabo mediante la reacción de Prilezhaev, donde un aceite insaturado reacciona con un ácido peroxicarboxílico para dar origen al correspondiente epóxido. [29]

Los ácidos peroxicarboxílicos utilizados en la producción de epóxidos son el ácido peroxiacético y el ácido peroxifórmico (perácidos). Estos perácidos se preparan a través de la oxidación del ácido orgánico (acético o fórmico) con peróxido de hidrógeno. Existen varios métodos para llevar a cabo la obtención de dichos perácidos, aunque los más utilizados son el del perácido preformado y el del perácido formado *in situ*. En general, el proceso de formación de perácido *in situ* es más seguro, ya que los ácidos peroxicarboxílicos preformados son muy inflamables e inestables, por lo que se podrían generar explosiones durante su manipulación. [25]

En el método de los preformación del perácido, la producción del epóxido sucede en dos etapas; una primera, donde se hace reaccionar el ácido orgánico con perácido de hidrógeno en presencia de un catalizador ácido, así, se obtiene el perácido. Posteriormente, el perácido se purifica y se hace reaccionar con el aceite. En cambio, en el proceso de formación de perácido *in situ* estas dos reacciones se realizan simultáneamente. En la siguiente figura se muestran los dos posibles procesos:

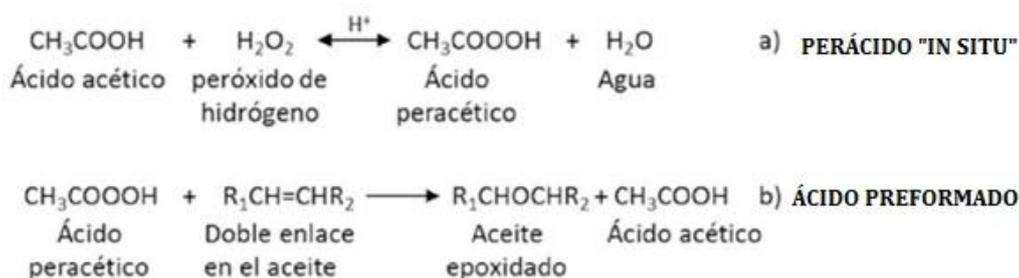


Figura 17. Procesos de obtención del aceite de karanja

Para llevar a cabo este proyecto, se decide utilizar como plastificante el aceite de Karanja debido a su estructura química ya que es un triglicérido que presenta 3 dobles enlaces en su estructura. Los dobles enlaces son los que permiten la modificación química del aceite, haciendo que las moléculas sean reactivas. Esto hace que a medida que pasa el tiempo de reacción, el índice de oxirano disminuya. Tras el proceso de epoxidación, la viscosidad y por tanto, su peso molecular ha aumentado; todo ello es debido a que los grupos epoxi se han unido entre ellos originando una gran “maraña”.

Además, la selección de dicho aceite es debido a que es utilizado en la agricultura ecológica a causa del efecto insecticida que produce. El aceite de Karanja es un extracto vegetal de una planta, conocida como *Pongamia glabra* (Propia de India). Una vez obtenido el aceite de karanja epoxidado se ha realizado un mezclado con PLA, que es un polímero biodegradable de origen natural, para obtener un material óptimo para su uso como film, destinado principalmente a la agricultura debido a las propiedades insecticidas del aceite de karanja. Para determinar el porcentaje óptimo de aceite de karanja que se tiene que usar para obtener un material con buenas propiedades elásticas se realizó film, a partir del material granulado, para su caracterización mediante tracción, análisis térmico (DSC), análisis microscópico (SEM), desintegración mediante compostaje principalmente. Una vez determinado el proceso de epoxidación óptimo y el porcentaje óptimo de aceite de karanja epoxidado que se debe añadir al PLA, se ha realizado un diseño y distribución en planta de la línea de producción para obtener el producto indicado anteriormente.

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Los objetivos del trabajo son:

- Obtener un aceite tratado químicamente que no pierda las propiedades y ser utilizado como plastificante. El aceite utilizado es el de Karanja por sus propiedades insectidas.
- Obtener pellets de PLA con una concentración de aceite epoxidado (EKO).
- Obtener film biodegradable para el sector agrícola.

EXPERIMENTAL

3. METODOLOGIA Y PROCEDIMIENTO

3.1 MATERIALES UTILIZADOS

El aceite vegetal utilizado como base para la epoxidación ha sido el aceite de Karanja, suministrado por Cosaveg (Córdoba, España), presenta un índice de yodo y saponificación de 89 y 188 respectivamente , y una densidad de 0.924 g/mL. Normalmente, este producto lo venden para agricultura ecológica debido a sus propiedades como insecticida.

El ácido poliláctico (PLA) utilizado es un grado comercial, Ingeo™ Biopolymer 6201D suministrado por NatureWorks LLC (Minnetonka, USA). Su densidad es de 1.24 g/mL y contiene alrededor de 1.5% de D-lactida.

El ácido acético (CH₃COOH) fue suministrado por Sigma Aldrich. utilizado. Presenta una pureza del 99,7% y su densidad es 1.05 g/mL.

El peróxido de hidrógeno (H₂O₂) fue suministrado por Panreac Chemistry. Presenta una pureza del 30% v/v y su densidad es 1.1 g/mL.

El ácido sulfúrico (H₂SO₄) fue suministrado por Panreac Chemistry. Presenta una pureza del 96% y su densidad es 1.84 g/mL.

A continuación, en la Tabla 5 se muestran los productos utilizados para llevar a cabo la epoxidación, para ello se debe tener en cuenta la pureza, la densidad y su masa molecular.

Tabla 5. Productos utilizados para la epoxidación del aceite de karanja

	Pureza (%)	Densidad (g/ml)	Masa molecular (g/mol)
Aceite de Karanja		0.924	278.2589
Ácido acético	99.7 %	1.05	60.05
Ácido sulfúrico	96%	1.84	98.06
Peróxido	30%	1.1	34

Analizadas las características de los productos utilizados, se puede decir que la epoxidación “in situ” se lleva a cabo en un medio ácido ya que como aditivo se utiliza el ácido sulfúrico con un 96% de pureza.

3.2. TRATAMIENTO DEL ACEITE DE KARANJA

El aceite de Karanja fue tratado mediante una reacción química, epoxidación. Ya que se va a utilizar como plastificante y estabilizante en la industria del plástico orientado hacia el mercado ecológico agrícola ya que el aceite de karanja posee la propiedad de ser insecticida.

Para llevar a cabo el tratamiento de dicho aceite se realiza una epoxidación. Tras leer diversos estudios e investigaciones externas [25] sobre los diferentes métodos de epoxidación se decide llevar a cabo la epoxidación “in situ”, en la que la adición de ácido acético y peróxido de hidrógeno se realizan simultáneamente.

3.2.1. Proceso de Epoxidación

La epoxidación se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo de tres bocas con capacidad para 500 mL equipado con una manta calefactora. Por una de las bocas, se conecta el termómetro para asegurar una temperatura controlada durante la reacción. En la boca central se emplea un condensador de reflujo y el tercer cuello se utiliza para introducir reactivos y de ésta forma garantizar una atmósfera inerte. En cuanto al procedimiento:

Inicialmente se añaden 1845 g de aceite de Karanja al matraz y se mantiene con agitación magnética hasta alcanzar la temperatura deseada (50-55°C). A continuación, se añade 19.0 ml de ácido acético. Después de 5 min, cuando la temperatura alcanza los 60-64°C, se añade 186.7 mL de peróxido de hidrógeno (relación molar 3:1 (peróxido:aceite)) con 1.5 mL de ácido sulfúrico. La mezcla se va añadiendo gota a gota durante 30 minutos para favorecer la reacción. La temperatura de trabajo se debe mantener entre 80 y 85°C durante 4 horas. Se debe prestar mucha atención a la temperatura de reacción tras la adición del peróxido.

Se van recogiendo muestras cada dos horas para ir analizando el Índice de yodo , mediante el método Wj [ISO 3961:2009] y oxirano oxígeno [ASTM D1652-97] con la limpieza previa del aceite epoxidado con agua destilada y posteriormente una purificación en la centrífuga.

Para que la epoxidación salga con éxito se deben tener en cuenta los ratios molares de cada aditivo. Para ello, basándose en estudios anteriores [25] los ratios molares del ácido acético y del peróxido son 0.5 y 3 respectivamente, respecto al aceite.

En las siguientes figuras (Figura 18, Figura 19, Figura 20) se muestra la evolución del proceso de epoxidación del aceite de karanja tal y como ha sido explicado en los párrafos anteriores.



Figura 18. Inicio de la epoxidación- introducción del aceite de karanja



Figura 19. Durante la adición de la mezcla de peróxido con sulfúrico



Figura 20. Aceite epoxidado

3.2.2. Optimización del proceso

En un principio la epoxidación del aceite de Karanja se lleva a cabo con diferentes proporciones molares equivalentes entre el peróxido y el aceite de karanja, jugando con los ratios molar entre 1.5 y 3 (ratio peróxido) y de este modo optimizar la formulación para la epoxidación.

En la Figura 21 se muestra una representación gráfica de los efectos del exceso de peróxido (H_2O_2) en la eficiencia del proceso de epoxidación.

Como se puede observar, si trabajamos con una relación molar en exceso de peróxido respecto al aceite (3:1) (peróxido:aceite) se obtienen unos valores más altos de oxígeno oxirano para una epoxidación de 4 horas de duración que si se utiliza un ratio 1.5:1 (peróxido:aceite).

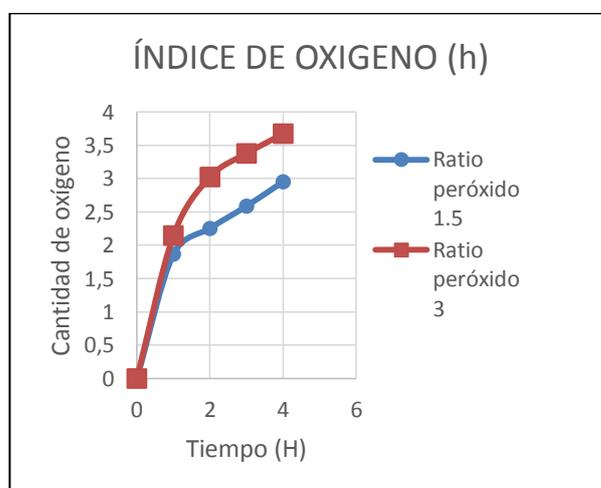


Figura 21. Influencia de la relación peróxido/aceite en el índice de oxígeno oxirano durante la epoxidación del aceite de karanja

A continuación, en la Figura 22 se representan los efectos del exceso de peróxido para el cálculo del índice de yodo. El cual, inicialmente está en 89 y tras 4 horas de ensayo se reduce a 6.38, lo que indica una conversión de 92.83% de los dobles enlaces, aunque hay que tener en cuenta algunas reacciones paralelas que implican homopolimerización epoxi entre otros y que no contribuyen a un aumento en el valor de oxígeno oxirano pero sí a la conversión de los dobles enlaces.

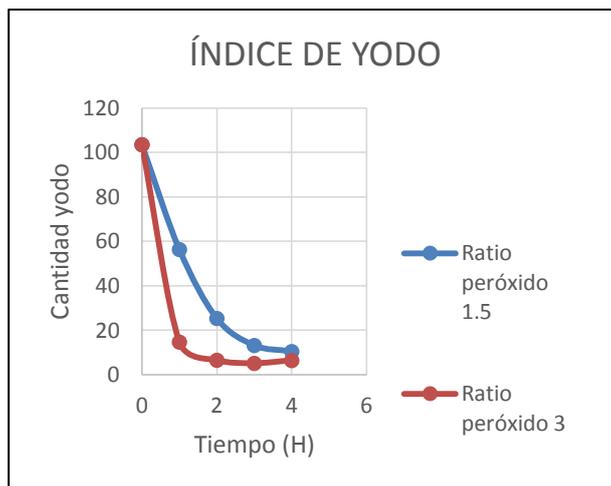


Figura 22. Influencia de la relación peróxido/aceite en el índice de yodo durante la epoxidación del aceite de karanja

Se observa que la reacción se produce rápidamente en las primeras dos horas debido a la alta disponibilidad de dobles enlaces. Por lo que se puede decir que, al principio de la reacción el índice de oxígeno oxirano es prácticamente nulo y el índice de yodo es elevado y a medida que transcurre la reacción, la cantidad de oxígeno oxirano va aumentando y el de yodo va disminuyendo ya que los dobles enlaces que inicialmente estaban disponibles pasan a formar grupos epoxi. Posterior a la realización de varias pruebas se llega a la conclusión de que las condiciones óptimas para llevar a cabo la epoxidación para un volumen de 200 mL deben ser: mantener los ratios molares de ácido acético y peróxido a 0.5 y 3 respectivamente. Además la relación de peróxido con ácido sulfúrico debe ser 3:1. En cuanto a la temperatura de epoxidación, se debe mantener entre 80-85°C. Por último, referente a la cantidad de reactivos, decir que se han calculado los volúmenes teniendo en cuenta siempre los ratios. Estas condiciones se pueden ver en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones óptimas de epoxidación

Ratio molar de peróxido	3
Ratio molar de ácido acético	0.5
Temperatura manta	80-85°C
Volumen aceite (ml)	200
Volumen ácido acético	19.05 mL
Volumen de peróxido	186.67 mL
Volumen de ácido sulfúrico	1.49 mL
Tiempo óptimo	4 horas

Una vez determinadas las condiciones óptimas de epoxidación del aceite de karanja, se llevó a cabo la epoxidación de suficiente cantidad de EKO para su uso como plastificante para PLA.

3.3. PRODUCCIÓN DE PLA PLASTIFICADO CON EKO

Inicialmente, los pellet de PLA fueron secados a 60°C durante 24h para eliminar la humedad que hayan absorbido, ya que si no se realiza se genera degradación hidrolítica durante el procesado. Seguidamente se realizó la mezcla con el aceite de karanja epoxidado para obtener muestras con diferentes porcentajes de EKO (1,2.5,5 y 10% en peso) tal y como se puede ver en la Tabla 7. Estas mezclas se deben homogeneizar y para ello se emplea la extrusora de doble husillo corrotante.

Tabla 7. Cantidades de PLA y aceite utilizado

MUESTRA	% PLA	% EKO
PLA	100	-
PLA-1 EKO	99	1
PLA-2.5 EKO	97.5	2.5
PLA-5 EKO	95	5
PLA-10 EKO	90	10

3.3.1. Extrusión de las muestras

En nuestro caso, la extrusión es uno de los procesos de transformación más importantes y se llevan a cabo en máquinas llamadas extrusoras. Aunque existen diversos tipos de máquinas, en nuestro caso se emplea la extrusora de doble husillo corrotante para homogeneizar el material.

La extrusora dispone de un sistema de alimentación del material, un sistema de fusión-plastificación, el sistema de bombeo y presurización, que genera un efecto de mezclado.

A continuación, en la Figura 23 se muestra la extrusora de doble husillo



Figura 23. Extrusora de doble husillo corrotante

En cuanto al procedimiento de extrusión, el material granulado se carga en la tolva de alimentación, desde donde se alimenta al cilindro, posteriormente, el husillo se encarga de introducirlo, transportarlo y comprimirlo.

Se produce el aumento de temperatura hasta alcanzar el punto de fusión. Asimismo, el material se plastifica y al salir del cilindro por la boquilla adquiere la forma de la boquilla.

En nuestro caso, se extruyó 1.5 Kg de cada una de las muestras.

Con el fin de obtener un material óptimo se debe prestar atención a la temperatura utilizada ya que si superamos la temperatura de degradación el material se podría degradar. Las temperaturas utilizadas en la extrusora de doble husillo fueron 165, 170, 175 y 180 °C trabajando a 12 rev/min.

Acto seguido, el material extruido se tritura mediante unos molinos de cuchillas con el fin de obtener pellets con un tamaño adecuado para su posterior conformado.

3.3.2. Extrusión de cast-film

La extrusión de cast-film es un proceso de transformación del material. Para llevar a cabo la extrusión de film, se deben secar las muestras en la estufa a 60°C durante 24 horas, pues de esta forma evitaremos tener una concentración de humedad.

En este caso, se utilizó una extrusora Cast-Film fabricada por Eutotech S.A.S (San Martino in Riu, Italia) con temperaturas de procesamiento comprendidas entre 200 y 205 °C y 35 rpm, tal y como se puede observar en la Figura 24.



Figura 24. Cuadro de temperaturas

En la Figura 25 se muestra la extrusora de film empleada para dicho proyecto.



Figura 25. Extrusora de film

A continuación, en la Figura 26 se muestran los diferentes films obtenidos de cada uno de los materiales, con sus respectivas proporciones de aceite epoxidado.



Figura 26. Films PLA-EKO obtenidos a diferentes % de EKO

3.3.3. Inyección

Las diferentes muestras fueron inyectadas para obtener probetas para su posterior caracterización. En este caso se utilizó la inyectora Sprinter 11t de Erinca(Erinca,S.L., Barcelona,España).En cuanto a la temperatura de inyección es de 190°C. En la Figura 27 se muestra el equipo utilizado para la inyección de los materiales.



Figura 27. Equipo de inyección

3.4. CARACTERIZACIÓN DEL FILM

3.4.1. Tracción

Las propiedades mecánicas de tracción se realizaron en una máquina universal de ensayos Ibertest ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España) a temperatura ambiente, según la norma ISO 527. Los ensayos se realizaron con una célula de carga de 5 kN y una velocidad de 2 mm/min. De cada tipo de muestra se ensayan entre 5 y 10 probetas realizando posteriormente la media. En la Figura 28 se muestra la máquina de tracción en la que se llevan a cabo los ensayos.

El ensayo de tracción consiste en someter al material a un esfuerzo axial creciente. Por tanto, con este ensayo lo que se consigue es medir la resistencia de un material y nos permite conocer el % de alargamiento. Antes de empezar el ensayo las muestras se calientan a 30° C en estufa.



Figura 28. Máquina de tracción

3.4.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido se realizó con un equipo Mettler Toledo 821 (Mettler, Toledo, Schwerzenbach, Suiza) con muestras entre 4 y 10 mg. Los programas de calentamiento y enfriamiento se llevaron a cabo a una velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno (N₂ a 30 mL/min).

El programa térmico se realizó en varias etapas, el primer calentamiento fue desde 20 a 200 °C, seguido de un proceso de enfriamiento de 200 a 20 °C y por último se realiza un calentamiento hasta los 250 °C. El programa térmico seleccionado se realizó para eliminar el historial térmico de los materiales. La temperatura de fusión, T_m y la entalpía de fusión, ΔH_m se obtuvieron del segundo calentamiento. En la Figura 29 se muestra el equipo donde se van a realizar la muestras de DSC.



Figura 29. Máquina de DSC

El DSC es una técnica que se utilizara para saber cómo se comporta un polímero al ser calentado. Con ello se pretende analizar las transiciones térmicas del polímero. En la Figura 30 se muestra un esquema del dispositivo utilizado para llevar a cabo el ensayo.

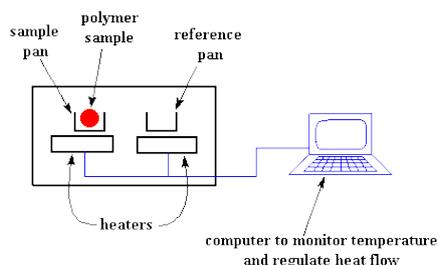


Figura 30. Esquema del dispositivo DSC

Tal y como se muestra en la Figura 30, el dispositivo presenta sensores. El de la derecha se trata del sensor de referencia, en el cual se deposita un crisol vacío similar al que se usa para la muestra.

Y por otro lado, en el sensor de la izquierda se sitúa el crisol con la muestra a analizar. Ambas sensores están calefactados, por lo que la muestra de referencia al estar vacía se calentará antes que el de la muestra a analizar, por lo que necesitará más calor adicional. Este dispositivo lo que hace es medir la diferencia de calor entre la muestra y la referencia, es decir, mide el calor adicional que se le debe suministrar.

A medida que se lleva a cabo el ensayo, se va trazando una curva en la que la temperatura se va incrementando a medida que pasa el tiempo.

El programa dibuja en el eje X la temperatura y en el eje Y la diferencia de calor entre los dos calefactores. Mediante esta técnica obtenemos la temperatura de transición vítrea (T_g), la cristalización (T_c) y la temperatura de fusión (T_m).

3.4.3. Ángulo de contacto - humectabilidad

El ángulo de contacto (wetting) se refiere al ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido. El valor del ángulo de contacto depende de la relación existente entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas, el ángulo de contacto es menor a 90 grados, obteniendo como resultado que el líquido moja la superficie.

En nuestro caso, las mediciones del ángulo de contacto con agua se realizan a temperatura ambiente con un goniómetro EasyDrop Standard FM140(KRÜSS GmbH, Hamburgo,Alemania) el cual cuenta con una cámara y un software de análisis (Drop shape analysis SW21;DSA1). La humectabilidad se ha medido poniendo aleatoriamente 10 gotas de agua destilada sobre la película superficial de la jeringa. Se realizan cinco mediciones para cada muestra y se calcula la media.

En la Figura 31 se muestra el equipo que se ha utilizado para medir el ángulo de contacto en nuestras muestras.



Figura 31. Equipo de medición del ángulo de contacto

3.4.4. Colorimetría

Estudia la medida de los colores y desarrolla métodos para la cuantificación del color, es decir, busca la obtención de valores numéricos del color. Se evalúan las propiedades del color de la película midiendo las coordenadas de color en el espacio de color CIELAB L* (ligereza), a*(rojo-verde) y b*(amarillo-azul) mediante una KONICA CM-3600d COLORFLEX-DIFF2, HunterLab, Hunter Associates Laboratorio, Inc.

Se calculan los valores medios para 5 muestras diferentes de cada una de las muestras realizadas. Se evalúa la diferencia de color total (ΔE), inducida por la incorporación del aceite de karanja epoxidado (EKO), con respecto a la película de PLA de control. Se mide también el índice de amarilleamiento (YI)

La ecuación que nos permite calcular la diferencia de color es:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2}$$

3.4.5. Degradación en tierra

La determinación del grado de desintegración de materiales plásticos bajo condiciones de compostaje simuladas en un ensayo de laboratorio, viene dada por la norma ISO 20200:2015. El grado de desintegración se determina tras un ciclo de compostaje. La pérdida de masa de la muestra a ensayar se considera material desintegrado y por tanto se utiliza para calcular el grado de desintegración.

La composición de los residuos sólidos se preparó mezclando 40% de serrín, 30 % alimento de conejo, 10% material compuesto maduro, 10% de almidón de maíz, 5% sacarosa, 4% aceite de maíz y 1% de urea. Se estableció un contenido en agua del 55% en peso y las condiciones aeróbicas se garantizaron mediante mezclas apropiadas. Las muestras de 2 x 2 cm² se pesaron inicialmente y se enterraron en una caja de polipropileno perforada enterrando las muestras a 4-6 cm de profundidad con la mezcla preparada. La temperatura de trabajo (incubación) fue de 58°C. Cada muestra fue extraída de la caja a intervalos de 1, 3, 7, 8, 9, 10 y 14 días de desintegración. Las muestras extraídas se limpiaron con agua destilada delicadamente, posteriormente se secan en un horno a 37°C durante 1 día para ser pesada la muestra una vez seca. El grado de desintegración se calcula referenciando el peso de la muestra a los diferentes días de incubación con el peso inicial.

La ecuación que permite calcular la desintegración en porcentaje es:

$$D(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Donde m_i es el peso inicial de la muestra y m_f es el peso de la muestra después de la incubación.

3.4.6. Tasa de transmisión de oxígeno (OTR)

Se trata de un ensayo de permeabilidad al oxígeno. Con ésta técnica se determinan las propiedades barrera del material y así evitar la posible oxidación de éste. Las mediciones de la velocidad de transición de oxígeno (OTR) se llevan a cabo con un analizador de permeación de oxígeno de Systech Instruments-Model 8500(Metrotec S.A, España) a una presión de 2.5 atmosferas.

Todas las mediciones se llevan a cabo a temperatura ambiente. En la cámara de difusión se sujetan las películas y entonces se introduce oxígeno puro al 99,9% de pureza, en la mitad superior de la cámara de muestras, al mismo tiempo, se inyecta nitrógeno en la mitad inferior de la cámara donde hay un sensor de oxígeno. Para validar los resultados, se realizan 3 ensayos por muestra. El espesor se mide a 25°C con un digimático Micrometer Series 293 MDC-Lite (Mitutoyo, Japón) el cual presenta una precisión de 0.001 mm.

3.4.7. Caracterización microscópica de barrido (SEM)

La obtención de las imágenes por microscopía SEM se realizó con un equipo Phenom de FEI (Eindhoven, Países Bajos) con un voltaje de 5 kV, para así poder ver la miscibilidad de los compuestos. Antes de la observación de la superficie, las muestras fueron recubiertas con una aleación de oro-paladio mediante un equipo de metalización, el SputterModCoaterEmitech SC7620 (Quórum Technologies, East Sussex, Reino Unido), ya que el material debe ser conductor.

La Microscopía electrónica de barrido (SEM) nos permite apreciar la morfología superficial de los materiales los cuales deben ser sometidos a una fractura con anterioridad a realizar el SEM. En nuestro caso, la fractura se realiza mediante la utilización del péndulo charpy tal y como se muestra en la Figura 32.



Figura 32. Péndulo Charpy

A continuación, en la Figura 33 y en la Figura 34 se muestran los equipos necesarios para llevar a cabo el SEM satisfactoriamente. Pues como se ha dicho, el material requiere de una previa metalización para posteriormente introducirlo en el SEM.



Figura 33. Equipo de metalización



Figura 34. Equipo de microscopía de barrido

RESULTADOS

4. CÁLCULOS Y RESULTADOS

4.1. EPOXIDACIÓN DEL ACEITE DE KARANJA

Con todo lo anterior, sabemos que en primer lugar debemos hacer el tratamiento del aceite de karanja. Para llevar a cabo la epoxidación satisfactoriamente se debe trabajar con las condiciones óptimas tal y como se vieron en la Tabla 6.

En cuanto al procedimiento: Se prepara una manta calefactora con agitación continua. Se pesa el aceite (184,8g) el cual se introduce en un matraz de fondo redondo con 3 bocas con una capacidad de 500 mL. En la boca central se introduce un condensador de reflujo el cual nos va a impedir que la temperatura aumente excesivamente. En una de las bocas se introduce un termómetro para tener controlada la temperatura de reacción en todo momento y la otra boca la emplearemos para añadir reactivos y de esta forma garantizar una atmósfera inerte. Una vez está el aceite en el matraz empezamos a aumentar la temperatura.

A continuación, cuando el aceite alcanza una temperatura en torno a 55°C se le añade el ácido acético (19,048 mL) el cual empezará a reaccionar inmediatamente afectando a la temperatura la cual empezará a incrementarse. Después cuando la temperatura alcanza unos 64-65°C se le adiciona una mezcla de peróxido de hidrógeno (186,67 mL) con ácido sulfúrico (1,49mL) en una relación molar 3:1 (peróxido:aceite). La mezcla se añade gota a gota con el fin de provocar la aparición de la reacción. Este proceso se realiza mediante un embudo de goteo durante 30 min.

Y por último, se deja reaccionar en el matraz durante 4 horas con el fin de conseguir una epoxidación de calidad. La temperatura de trabajo una vez se han añadido todos los reactivos se debe mantener entre 80-85°C.

En la Tabla 8 se muestran las cantidades a añadir tanto de aceite como de los aditivos necesarios. Estos cálculos se realizan en el siguiente archivo:

[caracterizacion\epoxidacion aceite karanja.xlsx](#)

Donde se han llevado a cabo teniendo en cuenta la relación entre aditivos ya que como hemos visto anteriormente se realizó un trabajo de optimización (en el apartado 3.2.2). Decir que dichos cálculos se han realizado para un volumen inicial de aceite de 200 mL, por lo que se realizan dos epoxidaciones con el fin de obtener un volumen final de 400 mL. Ambas epoxidaciones se realizan siguiendo el mismo método y bajo las mismas condiciones.

Como se ha dicho, el ensayo tiene una duración de 4 horas. Para conocer la calidad del aceite, cada hora se extraen entre 2 y 3 mL de muestra con el fin de ser analizados mediante varios métodos que nos permitirán saber el grado de epoxidación de dicho aceite. Estos métodos son: índice de yodo y el índice de contenido oxirano oxígeno, limpiando la muestra previamente con agua destilada y posteriormente se realiza una purificación por centrifugación.

Tabla 8. Cálculos aceite y aditivos

<u>CALCULOS ACEITE</u>	Valor	Unidades
Cantidad de aceite	184,8	g
<u>CALCULOS ÁCIDO ACÉTICO</u>		
Volumen ácido acético	19,05	ml
<u>CALCULOS PERÓXIDO</u>		
Volumen de Peroxido Solucion	186,67	ml
<u>CALCULOS ACIDO SULFÚRICO</u>		
Volumen de ácido sulfúrico Solucion	1,50	ml

4.1.1 OBTENCIÓN DEL INDICE DE OXIRANO DE OXÍGENO

El índice de oxirano de oxígeno va cambiando a medida que aumenta el tiempo, ya que durante la epoxidación, el aceite va cambiando su viscosidad y su peso molecular, esto es debido a que los grupos epoxi se han unido entre ellos y por tanto, cada vez hay menos dobles enlaces.

Por tanto, inicialmente el índice de oxirano de oxígeno es 0 y va aumentando progresivamente.

Teóricamente, según otros estudios [25] realizados el índice de oxirano en el aceite epoxidado es 6,2%(max), siendo de buena calidad entre 2-3%.

Para llevar a cabo el ensayo se sigue la normativa (ASTM D1652-97) [25] realizando una limpieza de la muestra previa con agua destilada y posterior purificación mediante centrifugación.

Para llevar a cabo el ensayo:

- Se debe preparar inicialmente un patrón de HBr.

$$N = \frac{m_T}{V(L)}$$

Donde:

N es la concentración en masa;

m_t es la masa total en gramos

V es el volumen total en litros .

Se prepara 0,5 L de HBr 0.1N.

$$C = \frac{n}{V} \rightarrow n = C \cdot V \rightarrow n = 0,1 \cdot 0,5 = 0.05 \text{ mol}$$

Donde C es la concentración ; n son los moles y V el volumen de la disolución.

- Preparación del ensayo

Se debe realizar una muestra en blanco (sin aceite).

- Pesar 1g aceite (4g en el caso de EKO)
- Añadir 5 mL cloroformo + 5 mL de clorobenceno
- Agitar 4-5 min
- Añadir 3 gotas de cristal violeta
- Enrasar a 0 el 'embudo' con el patrón HBr.

Se debe calcular N, para ver cuánto volumen de HBr gasto.

$$N = \frac{W \cdot 1000}{204,2 \cdot V_{HBr(1,2)}}$$

Donde:

N es un parámetro base

W es el peso del potassium (Phthlate monobasic)

V_{HBr} es el volumen utilizado de ácido bromhídrico.

Para poder calcular N :

- Pesamos 0,4g de Potassium (Phthalate monobasic)
- Se introducen 10 mL ácido acético
- Se calienta
- 3 gotas de indicador (cristal violeta)

Tabla 9.Cálculo de N

Calculo del valor N				
	w (gr potassium)	V _{HBR} (ml)	N	Media
Muestra 1	0,4011	21,5	0,09136	0,091
Muestra 2	0,4005	21,5	0,091224	

En la Tabla 9 observamos el volumen de HBr que se necesita para neutralizar. El valor N debe estar entre 0.091 a 0.1. Este valor de N es el que vamos a gastar junto con el blanco y el volumen empleado de HBr con el fin de calcular el índice de oxígeno. En las tablas: Tabla 10, Tabla 11, Tabla 12 y Tabla 13 se observa cómo va aumentando progresivamente el índice de oxígeno alcanzando el máximo valor en torno a 4.27% después de 4 horas. Por lo que podemos decir, que el aceite de karanja se ha epoxidado con éxito, presentando un rendimiento aproximado de 68,87% según los criterios de oxígeno oxirano. Aunque parezca que el rendimiento es bajo es adecuado ya que se hicieron varias pruebas y si aumentábamos el tiempo, el índice de oxígeno disminuía por lo que el rendimiento también disminuía.

Para facilitar el entendimiento de las tablas utilizadas para el cálculo del índice de oxígeno, decir que:

N es el valor calculado en la Tabla 9.

V es el volumen de ácido bromhídrico (HBr) utilizado

B es el blanco (se calcula sin aceite)

W es el peso de potasio

O es la cantidad de oxígeno para la resina de karanja

Tabla 10. Índice de oxígeno (1H)

ÍNDICE DE OXÍGENO KARANJA PRIMERA MUESTRA (1H)	
N	0,091
V	16,5
B	5,8
W	0,4
O	3,91
O teórico	6,2
% conversión	63

Tabla 11. Índice de oxígeno (2H)

ÍNDICE DE OXIGENO KARANJA SEGUNDA MUESTRA (2H)	
	Muestra 1
N	0,091
V	16,5
B	5,8
W	0,4
O	3,91
O teórico	6,2
%conversion	63

Tabla 12. Índice de oxígeno (3H)

ÍNDICE DE OXIGENO KARANJA TERCERA MUESTRA (3H)	
	Muestra 1
N	0,091
V	17
B	5,8
W	0,4
O	4,09
O teórico	6,2
%conversion	66

Tabla 13. Índice de oxígeno (4H)

ÍNDICE DE OXÍGENO KARANJA CUARTA MUESTRA (4H)	
	Muestra 1
N	0,091
V	17,5
B	5,8
W	0,4
O	4,27
O teorico	6,2
%conversion	69

- Cálculo del contenido de oxígeno para la resina de karanja

$$O = \frac{1.6 \cdot N \cdot (V - B)}{W}$$

4.1.2 OBTENCIÓN DEL ÍNDICE DE YODO

El índice de yodo al igual que el índice de oxirano de oxígeno también cambia durante el tiempo de reacción debido a la unión que se produce entre grupos epoxi. En este caso, inicialmente el índice de yodo es de 184 y éste va disminuyendo progresivamente.

Para analizar la calidad del aceite epoxidado, se recogen muestras cada hora siguiendo el método de Wij (ISO 3961:2009) [25] .

Para preparar los reactivos del ensayo:

- Se prepara 1L de tiosulfato 0,1M , el cual se va a utilizar para estandarizar.

$$C = \frac{n}{V} \rightarrow n = C \cdot V \rightarrow n = 0,1 \cdot 1 = 0.1 \text{ mol}$$

Donde:

C es la concentración del reactivo

N es la cantidad de moles ; V es el volumen

Su peso molecular es 158,11g/mol ; por tanto, se calcula la masa necesaria de tiosulfato y una vez conocida la masa, se pesa y se enrasa hasta 1L con agua destilada.

$$n = \frac{m}{Mr} \rightarrow m = n \cdot Mr = 0,1 \cdot 158,11 = 15,811g \text{ tiosulfato } (S_2O_3^{2-})$$

Donde:

n son los moles

m es la masa necesaria de reactivo (tiosulfato)

Mr es el peso molecular

- Preparación de solución de almidón que necesitaremos:

Se introduce en un matraz de 1L:

- 5 g de almidón
- 30 mL de agua
- 1L de agua hirviendo durante 3 min (dejar hirviendo)

- Obtención del factor que necesitamos para calcular el índice de yodo

Se introduce en un vaso de precipitados de 100 mL:

- 0,120g de dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$)
- 2g de ioduro potásico (KI)
- 40 mL de agua destilada
- 2,5 mL de ácido clorhídrico(HCl) al 37%

Una vez se han añadido todos los reactivos, se tapa y se deja en oscuridad 10 min.

Posteriormente le introducimos:

- 10 mL de agua destilada
- 2 mL de almidón preparado previamente

Se enrasa la bureta con el tiosulfato preparado también con anterioridad y se le añade el tiosulfato gota a gota hasta observar el cambio de violeta a verde.

$$F = \frac{A \cdot 203,95}{mL \text{ tiosulfato consumido}}$$

Donde A es la masa de dicromato potásico (0.120g)

Para llevar a cabo el cálculo del índice de yodo:

- Primera parte:
 - Pesar la muestra de aceite o resina a analizar (los gramos vienen dados en la tabla 1 de la norma ISO 3961, requiriendo conocer el índice de yodo esperado).
En nuestro caso se pesa 0,26g
 - Se añaden 20mL de disolvente (10mL de ciclohexan y 10mL de ácido acético)
 - Se añaden 25mL de Wijs
 - Se deja a oscuras durante 1 hora
- Segunda parte:

Tras haber dejado la primera parte 1 hora a oscuras

- Añadir 20mL de KI
- Añadir 150 mL de agua

El KI debe ser preparado con anterioridad, para ello:

- Se pesan 25g de KI
- Se introduce en un matraz de 250mL y se enrasa con agua destilada (para favorecer la disolución se emplea un agitador durante unos minutos)
- Tercera parte:
 - Se añaden 2mL de almidón(gota a gota)
 - En la bureta tendremos el tiosulfato preparado con anterioridad

Y teniendo en cuenta la ISO 3961:2009 se calcula el índice de yodo (WT) mediante la siguiente fórmula:

$$WT = \frac{12,69 \cdot C \cdot (V_1 - V_2)}{m}$$

Donde:

C es la concentración de tiosulfato de sodio (mol/mL)

V₁ es el volumen de tiosulfato de muestra de sodio estándar(mL)

V₂ es el volumen de tiosulfato de sodio usado en la determinación(mL)

m es la masa de la muestra del aceite de karanja (g).

A continuación, en la Tabla 14 se muestran los cálculos del índice de yodo a diferente tiempo de reacción, es decir, se ha ido sacando muestra del reactor cada hora y analizando. Tras 4 horas de ensayo, se observa que el índice de yodo se reduce desde 184 inicialmente hasta valores de 6.38 lo que indica una conversión del 96,6% de los dobles enlaces, aunque se deben tener en cuenta algunas reacciones paralelas que implican homopolimerización epoxi y no favorecen el aumento del valor de oxígeno oxirano pero sí la conversión de los dobles enlaces.

Tabla 14. Cálculo del índice de yodo

<u>CÁLCULO ÍNDICE DE YODO RESINA aceite de karanja (Segunda Muestra (1h)del día 17-10-16)</u>							
	Resina de karanja oil (gr)	Wijs (ml)	KI (ml)	H2O (ml)	Tiosulfato (ml)	Índice Yodo	
Muestra 1	1	25	20	150	38,3	14,69	

<u>CÁLCULO ÍNDICE DE YODO RESINA aceite de karanja (Segunda Muestra (2h)del día 17-10-16)</u>							
	Resina de karanja oil (gr)	Wijs (ml)	KI (ml)	H2O (ml)	Tiosulfato (ml)	Índice Yodo	
Muestra 1	0,5	25	20	150	44,7	13,03	

<u>CÁLCULO ÍNDICE DE YODO RESINA aceite de karanja (Segunda Muestra (3h)del día 17-10-16)</u>							
	Resina de karanja oil (gr)	Wijs (ml)	KI (ml)	H2O (ml)	Tiosulfato (ml)	Índice Yodo	
Muestra 1	0,9	25	20	150	45	6,81	

<u>CÁLCULO ÍNDICE DE YODO RESINA aceite de karanja (Segunda Muestra (4h)del día 17-10-16)</u>							
	Resina de karanja oil (gr)	Wijs (ml)	KI (ml)	H2O (ml)	Tiosulfato (ml)	Índice Yodo	
Muestra 1	0,8	25	20	150	45,8	6,39	

4.2 CARACTERIZACIÓN DEL FILM

4.2.1 TRACCIÓN

Se realizan ensayos de tracción con el fin de observar los cambios producidos en las propiedades mecánicas. Se realizan los ensayos tanto en el material virgen (PLA) como en el PLA con diferentes porcentajes de EKO. Tal y como se muestra en las siguientes tablas donde se estudia la resistencia y la mejora al alargamiento. Los cálculos se realizan en el archivo de Excel : [caracterizacion\ensayo de traccion.xlsx](#)

Tabla 15. PLA

ENSAYO DE TRACCION PLA			
MUESTRA	DIMENSIONES (A X E)	RESISTENCIA (Mpa)	% ALARGAMIENTO
PLA_1	10 X 0,058	43,0	10,0
PLA_2	10 X 0,060	49,3	8,0
PLA_3	10 X 0,052	42,2	10,0
PLA_4	10 X 0,059	44,5	8,0
PLA_5	10 X 0,059	47,1	10,0
MEDIA		45,2	9,1
DESVIACIÓN		3,0	1,1

Tabla 16. PLA_1%EKO

ENSAYO DE TRACCION PLA_1%EKO			
MUESTRA	DIMENSIONES (A X E)	RESISTENCIA (Mpa)	% ALARGAMIENTO
PLA_1_EKO_1	10 X 0,058	43,8	8,0
PLA_1_EKO_2	10 X 0,060	48,0	12,0
PLA_1_EKO_3	10 X 0,059	42,1	8,0
PLA_1_EKO_4	10 X 0,057	42,8	8,0
PLA_1_EKO_5	10 X 0,053	44,9	6,0
MEDIA		44,3	8,2
DESVIACION		2,3	2,2

Tabla 17. PLA_ 2.5% EKO

ENSAYO DE TRACCION PLA_2,5%EKO			
MUESTRA	DIMENSIONES (A X E)	RESISTENCIA (Mpa)	% ALARGAMIENTO
PLA_2_5_EKO_1	10 X 0,047	33,8	14,0
PLA_2_5_EKO_2	10 X 0,049	38,8	14,0
PLA_2_5_EKO_3	10 X 0,049	34,4	12,0
PLA_2_5_EKO_4	10 X 0,045	30,8	8,0
PLA_2_5_EKO_5	10 X 0,050	37,1	10,0
MEDIA		34,9	11,6
DESVIACIÓN		3,09	2,61

Tabla 18. PLA_5%EKO

ENSAYO DE TRACCION PLA_5%EKO			
MUESTRA	DIMENSIONES (A X E)	RESISTENCIA (Mpa)	% ALARGAMIENTO
PLA_5_EKO_1	10 X 0,064	44,1	8,0
PLA_5_EKO_2	10 X 0,064	43,8	12,0
PLA_5_EKO_3	10 X 0,068	43,1	10,0
PLA_5_EKO_4	10 X 0,065	41,3	8,0
PLA_5_EKO_5	10 X 0,070	41,1	10,0
MEDIA		42,7	9,5
DESVIACION		1,4	1,7

Tabla 19. PLA_10%EKO

ENSAYO DE TRACCION PLA_10%EKO			
MUESTRA	DIMENSIONES (A X E)	RESISTENCIA (Mpa)	% ALARGAMIENTO
PLA_10_EKO_1	10 X 0,041	35,1	8,0
PLA_10_EKO_2	10 X 0,041	35,2	8,0
PLA_10_EKO_3	10 X 0,040	33,5	8,0
PLA_10_EKO_4	10 X 0,047	35,2	8,0
PLA_10_EKO_5	10 X 0,048	34,6	6,0
MEDIA		34,7	7,6
DESVIACION		0,7	0,9

A continuación, se muestra una tabla resumen donde se muestran las medias tanto de la resistencia como del % de alargamiento.

Tabla 20. Tabla resumen Resistencias y Alargamiento

	Resistencia MPa	% Alargamiento
PLA	45,14	9,15
PLA-1%EKO	44,27	8,19
PLA-2,5%EKO	34,87	11,35
PLA-5%EKO	42,66	9,49
PLA-10%EKO	34,71	7,55

Como se muestra en la Figura 35, el material que presenta una mejora de las propiedades es el PLA-5%EKO ya que tanto la resistencia como la elongación mejora considerablemente. Comparando observamos que la resistencia del material epoxidado respecto al material virgen no disminuye mucho ya que el PLA presenta una resistencia de 45,15 MPa y el PLA-5%EKO es de 42,66MPa. En cuanto al alargamiento observamos una mejora, ya que el material pasa de un 8,91% a un 9,45%. Por lo tanto se puede decir que a porcentajes mayores de 5% en EKO el material se hace más frágil ya que la resistencia disminuye y la capacidad al alargamiento también y por debajo del 5% en EKO la resistencia se mantiene de manera similar al PLA virgen (excepto el 2.5%, el cual si que sufre un empeoramiento considerable), por otro lado, el porcentaje de alargamiento también disminuye.

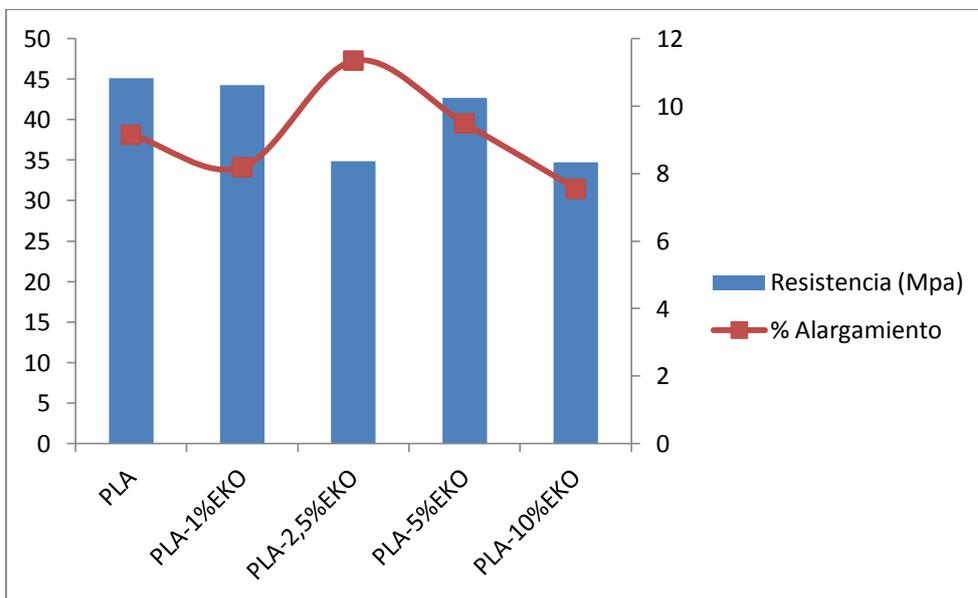


Figura 35. Gráfico resistencia & alargamiento

4.2.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es la técnica mediante la cual se estudia el comportamiento de los polímeros al ser calentados.

En la Figura 36 se muestra un gráfico comparativo de las curvas de DSC de PLA y PLA a diferentes porcentajes de EKO.

En el proceso se realizan dos calentamientos, el primero es simplemente para llevar a cabo la eliminación del historial térmico del material y a continuación, ya se produce el segundo calentamiento el cual va a ser objeto de estudio.

A continuación, en la Tabla 21 se muestran los resultados del segundo calentamiento. En esta se aprecian dos picos. El primero es un pico exotérmico y corresponde al pico de cristalización en frío, se puede observar que la temperatura de cristalización (temperatura del pico) aumenta ligeramente a medida que aumenta la cantidad de EKO en las muestras. En cambio, la entalpía de cristalización (el área del pico) disminuye a medida que aumenta el contenido de EKO, esto es debido al efecto plastificante del propio aceite que provoca una menor cristalización del material.

En cuanto al segundo pico del gráfico calorimétrico, pico endotérmico que corresponde con el pico de fusión, se observan varias cosas, primero el pico de fusión del PLA virgen aparece como un solo pico con una entalpía de fusión de 32,90 J/g, en cambio las muestras que contienen EKO presentan 2 picos superpuestos de fusión, el primer pico corresponde a la fusión de los cristales del enantiomero D y el segundo pico a la fusión de los cristales del enantiomero L, la presencia de EKO una pérdida de cristalinidad, como se ha comentado anteriormente, que afecta en mayor medida a los enantiomeros L y por este motivo se aprecia claramente el pico de fusión del enantiomero D. Si observamos la entalpía de fusión, esta disminuye conforme aumenta el contenido de EKO hasta 26,71 J/g de la muestra PLA-10%EKO, dato que corrobora la pérdida de cristalinidad cuando aumenta la cantidad de EKO.

En cuanto a la T_g , se observa como un cambio en la línea base entre 55 y 60 °C. Este valor también disminuye conforme aumenta el contenido de EKO en el sistema, desde 58,53 °C del PLA a 57,57 °C del PLA-10%EKO. Este dato también confirma el efecto plastificante que provoca el EKO sobre el PLA.

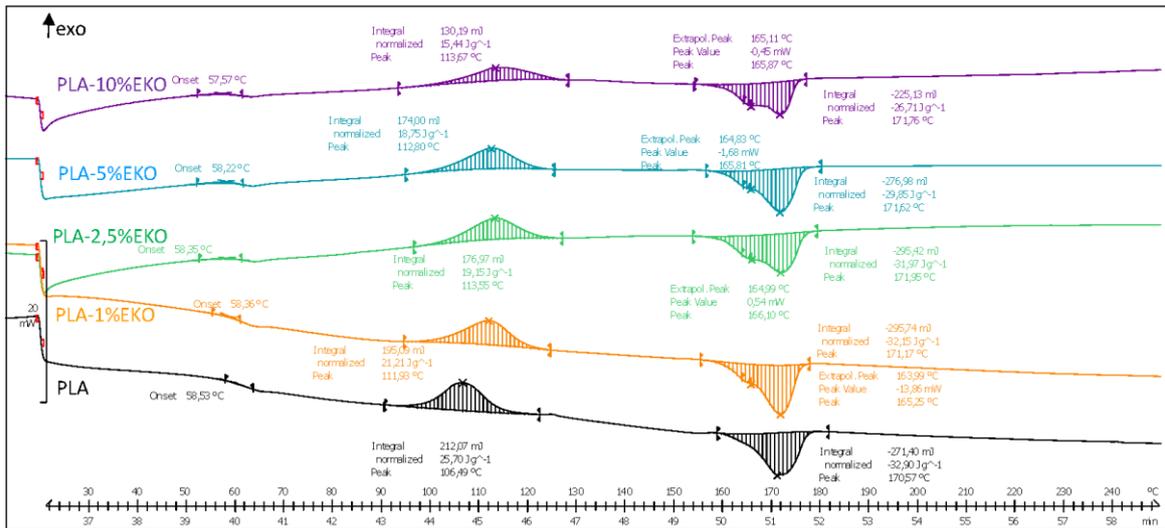


Figura 36. DSC del PLA con diferentes porcentajes de EKO

Tabla 21. Resultados del segundo calentamiento, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización, entalpía de cristalización, temperatura de fusión y entalpía de fusión

Muestras	Tg (°C)	Tcc (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)
PLA	58,53	106,49	25,70	170,57	-32,90
PLA-1% EKO	58,36	111,93	21,21	165,25/171,17	-32,15
PLA-2.5%EKO	58,35	113,55	19,15	166,10/171,95	-31,97
PLA-5%EKO	58,22	112,80	18,75	165,81/171,62	-29,85
PLA-10%EKO	57,57	113,67	15,44	165,68/171,76	-26,71

4.2.3 ÁNGULO DE CONTACTO

Con la medición del ángulo de contacto se estudia la afinidad que tienen las muestras por el agua. Como se puede observar en la Tabla 22 y en las figuras: Figura 37 y Figura 38, al incrementar la cantidad de EKO a la matriz de PLA, se observa que el ángulo de contacto aumenta ya que pasa de 71,2 a 74.2 °C, mostrando así un carácter hidrofóbico en las mezclas de PLA-EKO respecto al PLA.

Por ello, se espera que las películas de PLA que contienen el EKO tengan mayor resistencia a la adsorción de agua que la película de PLA pura. Los resultados de la medición del ángulo de contacto se encuentran en el archivo de Excel: [caracterizacion\angulo contacto PLA-EKO.xls](#)

Tabla 22. Resultados media y desviación ángulo de contacto

MUESTRAS	MEDIA (T °C)	DESVIACION
PLA	71,2	0,98
PLA-2.5%EKO	74,2	2,13

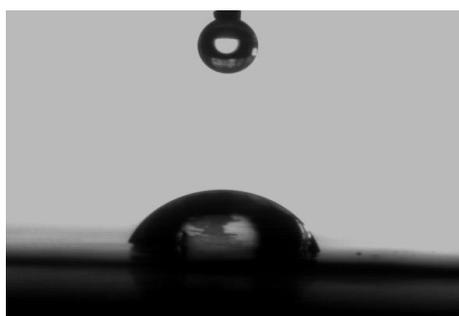


Figura 37. Ángulo de contacto del PLA

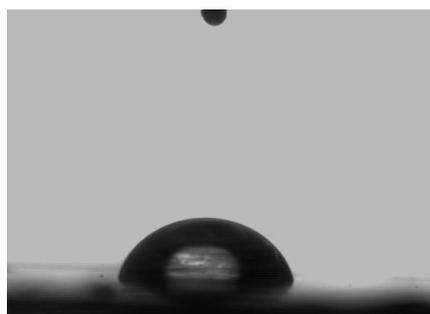


Figura 38. Ángulo de contacto del PLA- 2.5%EKO

4.2.4 COLORIMETRÍA

La colorimetría estudia la medida de los colores y desarrolla métodos para la cuantificación del color, es decir, busca la obtención de valores numéricos del color.

En la Tabla 23 se muestran los resultados del análisis del colorímetro. Al añadir aceite epoxidado a la muestra, se observa una ligera disminución de los valores de luminosidad (L^*) excepto en la muestra con mayor porcentaje de EKO.

Se calcula el cambio de color total (ΔE) aunque las diferencias no son significativas, lo que sugiere que el material presenta una alta transparencia en el film que contiene el aceite epoxidado lo cual es beneficioso para una futura comercialización. En cambio a cantidades de EKO mayores del 5% el amarilleamiento si que es significativo de ahí que presente un color más amarillo.

Aquellos valores que salen negativos para la coordenada (a^*) son indicadores de una pequeña desviación hacia el verde, al ser valores muy cercanos al 0, el verde no se visualiza. Los valores positivos obtenidos en la coordenada (b^*) indican desviación hacia el amarillo, por lo que se decide calcular el índice de amarilleamiento (YI).

Tras realizar dicho ensayo, se muestra que los valores de amarilleamiento (YI) aumentan a medida que aumenta la proporción de aceite de karanja epoxidado (EKO), tal y como se muestran en la Figura 26.

Tabla 23. Análisis del colorímetro extraídos el archivo Excel: [caracterizacion\COLOR PLA-EKO.xls](#)

Estudio del color	PLA	PLA-1%EKO	PLA-2.5%EKO	PLA-5%EKO	PLA-10%EKO
L*	33.63 ±0.07	33.44±0.07	33.35±0.07	33.42±0.07	37.08±0.07
a*	-0.82±0.01	-1.19±0.01	-1.77±0.01	-1.84±0.01	-1.13±0.01
b*	-0.49±0.05	1.26±0.05	2.64±0.05	4.81±0.05	11.92±0.05
ΔE	-	33.49±0.05	33.50±0.05	33.81±0.05	38.97±0.05
Y313 (65/10)	-3.52±0.07	3.33±0.07	8.08±0.07	16.57±0.07	40.39±0.07

4.2.5 DEGRADACIÓN EN TIERRA

El grado de desintegración se determina tras un ciclo de compostaje. La pérdida de masa de la muestra a ensayar se considera material desintegrado y por tanto se utiliza para calcular el grado de desintegración. A continuación, en la Figura 39 se muestra la apariencia visual del PLA y PLA/EKO durante un ciclo de compostaje.

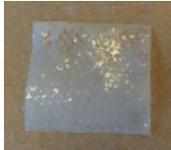
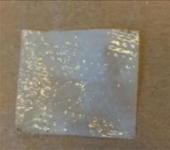
DÍA	PLA	PLA-1% EKO	PLA- 2.5%EKO	PLA- 5%EKO	PLA- 10%EKO
0					
1					
3					
7					
8					
9					
10					
11					
14					

Figura 39. Apariencia visual del PLA y PLA/EKO antes y despues de la degradación

Es evidente que tras observar la evolución del PLA/PLA-EKO se puede decir con certeza que el material presenta un carácter biodegradable en todos los porcentajes de aceite epoxidado (EKO) estudiados.

Inicialmente, se percibe que el PLA puro es transparente y que las muestras de PLA/EKO presentan un color amarillento propio del aceite de karanja. A los 3 días de incubación, la muestra de PLA se hace opaca, siendo ésta una evidencia de que se ha producido un proceso de hidrólisis [30] [31]. Del mismo modo, el PLA con diferentes porcentajes de EKO también se hacen opacos.

En el período de incubación los materiales se vuelven más frágiles, van adquiriendo un tono más opaco. A los 7 días de incubación, tanto la muestra de PLA como las de PLA con EKO aparecen fragmentadas siendo los pedazos restantes muy opacos. Como vemos, los días restantes los materiales van siendo degradados cada vez más, obteniendo trizas de tamaño muy reducidas por lo que existe una pérdida de masa considerable. El PLA puro presenta menos degradación que el resto de mezclas.

Se puede decir que cuanto más PLA contenga la muestra menor grado de degradación mostrará. A continuación, en la Tabla 24 se muestran los porcentajes de degradación para cada uno de los materiales a diferentes porcentajes de EKO.

Tabla 24. Cálculo de los porcentajes de degradación de los materiales

días	pla	pla1%eko	pla2,5%eko	pla5%eko	pla10%eko
	D=Mi-Mf/Mi (%)				
1	0	0,3	0,1	0,08	0,2
2	0,4	0,5	0,5	0,6	0,4
3	30,8	17,1	20,1	15,7	19,5
4	35,9	24,5	20,9	22,1	28,9
5	49,3	37,4	36,1	27,4	29,5
6	50,8	41,3	38,4	36,6	38,9
7	52,9	42,8	41,4	42,8	43,8
8	84,4	70,0	87,5	74,2	92,3

A continuación, en la Figura 40 se muestra un gráfico donde se observan los diferentes porcentajes de degradación de cada material en diferentes días. Observamos que inicialmente los materiales están completos, por lo que el grado de degradación es 0 y a medida que pasan los días, éste porcentaje se va viendo incrementado. Tanto en las

tablas como en la gráfica se observa que entre los días 3 a 7 se produce una pérdida de masa considerable y posterior al día 7 cada vez se va perdiendo más masa. El último día de ensayo, se observa que en la mayoría de las muestras la pérdida de masa está por encima del 70%, por lo que se puede concluir que sí se trata de materiales biodegradables. Los cálculos y resultados se encuentran en el archivo Excel: [caracterizacion\DEGRADACION EN TIERRA.xlsx](#).

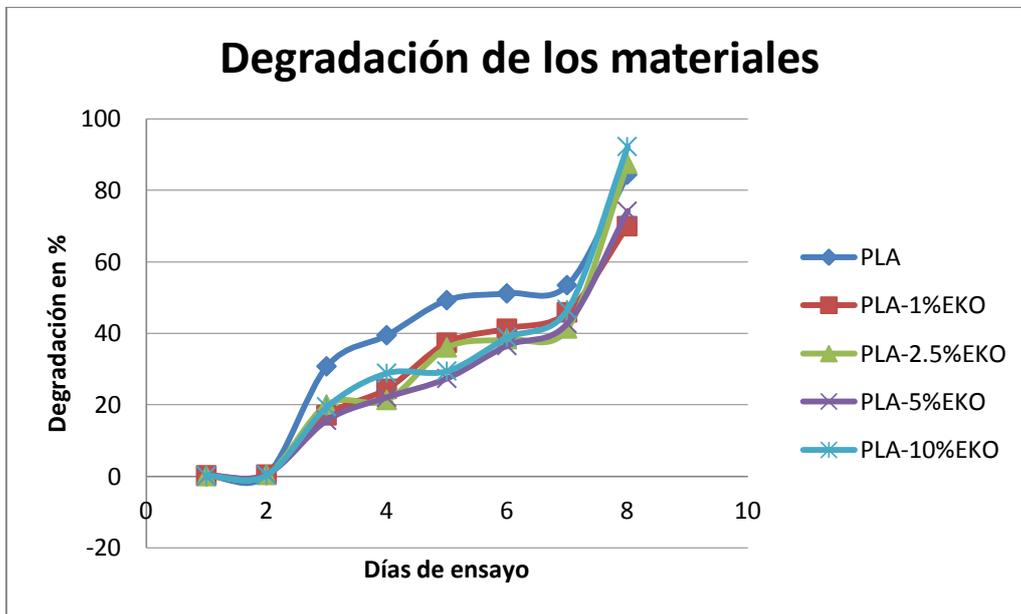


Figura 40. Degradación de los materiales

4.2.6 TASA DE TRANSMISIÓN DE OXIGENO (OTR)

La incorporación de EKO conlleva un aumento en la penetración de oxígeno. El aumento de la movilidad de la cadena polimérica causada por el efecto plastificante del aceite de karanja epoxidado reduce la resistencia del PLA a la transmisión de oxígeno, favoreciendo la movilidad de las moléculas de oxígeno en la matriz polimérica.

Se escoge el PLA con un 5% en EKO para trabajar ya que es el que es el de mayor calidad. Para llevar a cabo la medición de los espesores se realizan 3 medidas de cada uno de los materiales, quedándonos con dos de dichas mediciones. En la

Tabla **25** se muestran los espesores medidos para el PLA y el PLA-5%EKO los cuales se encuentran en el archivo Excel : [caracterizacion\OTR PLA-EKO.xlsx](#).

Tabla 25. Medición de espesores

ESPESORES			
PLA 1 (mm)	PLA 2 (mm)	PLA - 5% EKO-2 (mm)	PLA - 5% EKO 3 (mm)
0,08	0,07	0,05	0,05
0,07	0,06	0,10	0,04
0,06	0,07	0,07	0,05
0,06	0,05	0,11	0,04
0,06	0,07	0,10	0,06
0,06	0,07	0,07	0,06
0,10	0,07	0,07	0,05
0,08	0,09	0,06	0,06
0,06	0,12	0,06	0,06
0,06	0,08	0,06	0,11
0,09	0,10	0,05	0,05
0,06	0,11	0,05	0,05

En la Tabla 26 se muestran los espesores junto con la tasa de transmisión de oxígeno (OTR) para cada material. Obteniendo por último el promedio del OTR y la desviación estándar tanto para el PLA como para el PLA-5%EKO.

Tabla 26. Permeabilidad al oxígeno

	PLA		PLA – 5%EKO	
	PROMEDIO ESPESOR(μm)	69,25	78,42	75,50
OTR (cm^3)	323.13	267.03	335.95	289.733
OTR.e ($\text{cm}^3 \times \text{mm}^2 \times \text{dia}$)	22.38	20.94	25.36	20.57
PROMEDIO OTR	21.66		21.73	
DESV. ESTANDAR	1.02		1.64	

Por lo que se observa, podemos decir que las propiedades barrera prácticamente no se ven afectadas por la incorporación del plastificante. A continuación, en la Figura 41 se muestra la evolución del OTR durante todo el ensayo, para ello se toman medidas cada 10 segundos tanto del PLA virgen como del PLA-5% EKO tal y como se muestra en el archivo de Excel: [caracterizacion\Curva OTR PLA y PLA-5EKO.xlsx](#)

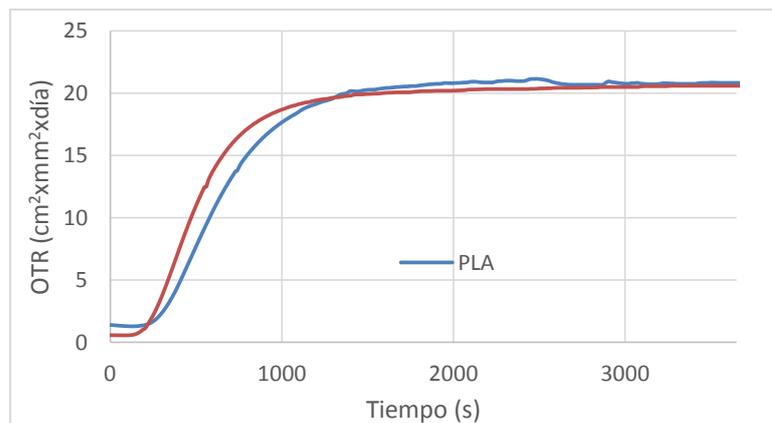


Figura 41. Evolución del OTR.e para el PLA y PLA-5%EKO

4.2.7 CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA (SEM)

Se toman imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las superficies fracturadas después de los ensayos de tracción. Se observa una superficie lisa y rota en el PLA puro, esto es debido a su naturaleza frágil, fácilmente rompible.

En cuanto a las muestras con EKO, se observa una deformación plástica con dispersión uniforme del EKO en la matriz de PLA. Por tanto, la presencia del aceite epoxidado influye en la estructura morfológica mostrando un comportamiento dúctil para dicha mezcla. A continuación, en las figuras: Figura 42, Figura 43, Figura 44, Figura 45 y Figura 46 se muestran las imágenes SEM a 1000 aumentos para cada una de las muestras. Se puede observar la aparición de huecos a medida que aumenta la cantidad de aceite epoxidado debido a que el material no es capaz de absorber tanta cantidad de aceite y este satura formando oclusiones.

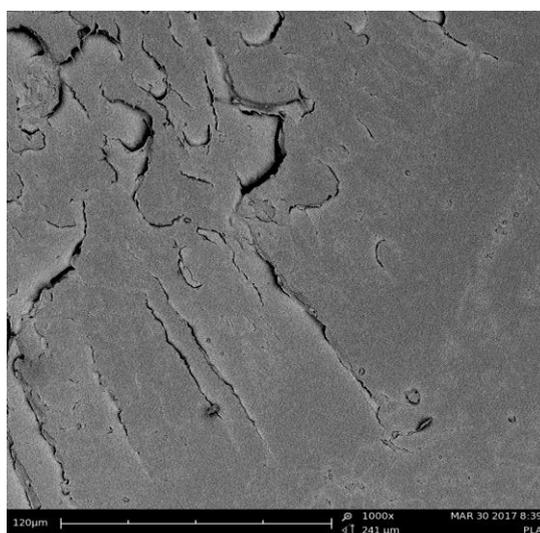


Figura 42. SEM del PLA a x1000.

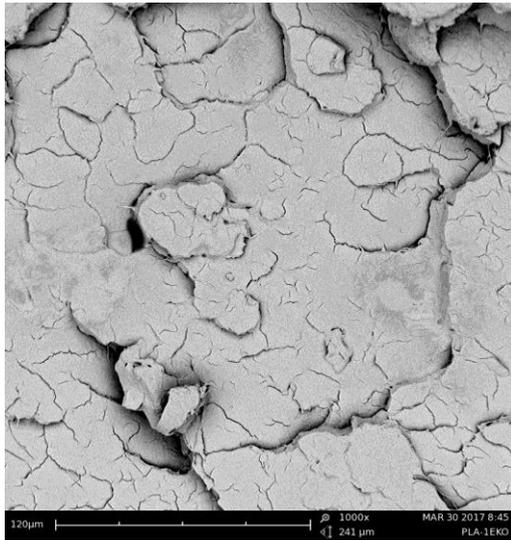


Figura 43. SEM PLA-1%EKO

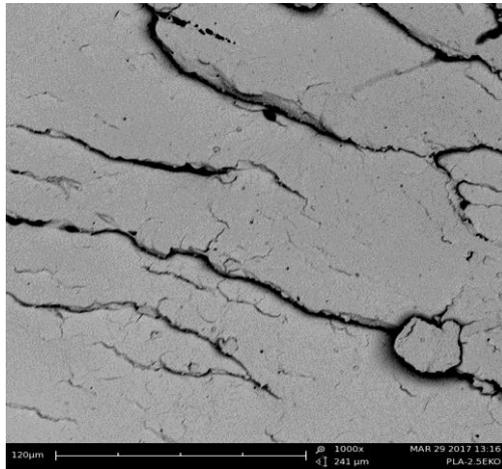


Figura 44. SEM PLA-2.5%EKO

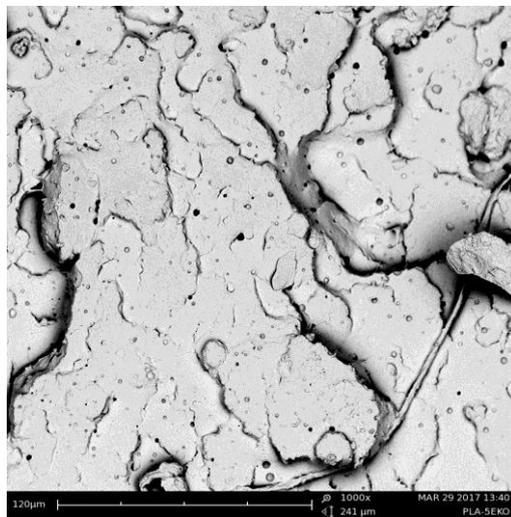


Figura 45. SEM PLA-5%EKO

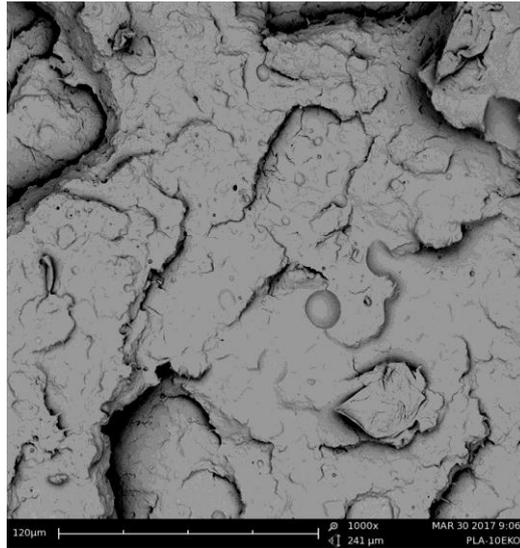


Figura 46. SEM PLA-10%EKO

Seguidamente, en la Figura 47 y Figura 48 se muestra el SEM de las estructuras del PLA-5%EKO y 10%EKO respectivamente con un aumento de x1500. En ellas se observa como aumenta el tamaño de burbuja al poseer mayor cantidad de aceite epoxidado.

Por una parte, vemos que en el PLA-5%EKO el tamaño de burbuja no supera los 2.4µm, en cambio, en el PLA-10%EKO a simple vista que ve que las burbujas presentan un tamaño muy superior al PLA-5%EKO, ya que sus tamaños se encuentran entre 3.7 - 13µm.

Tras llevar a cabo el ensayo mecánico de tracción y la microscopía electrónica de barrido se puede decir que la resistencia no sufre cambios muy significativos al igual que el % de alargamiento, excepto en el PLA-10%EKO el cual si que presenta un empeoramiento significativo tanto de la resistencia como la elongación ya que ambos disminuyen en comparación a los otros materiales.

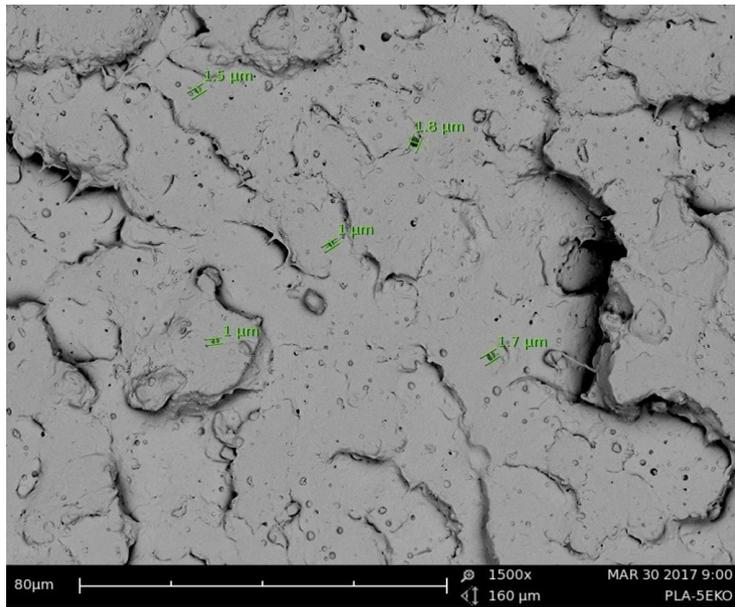


Figura 47. PLA-5%EKO

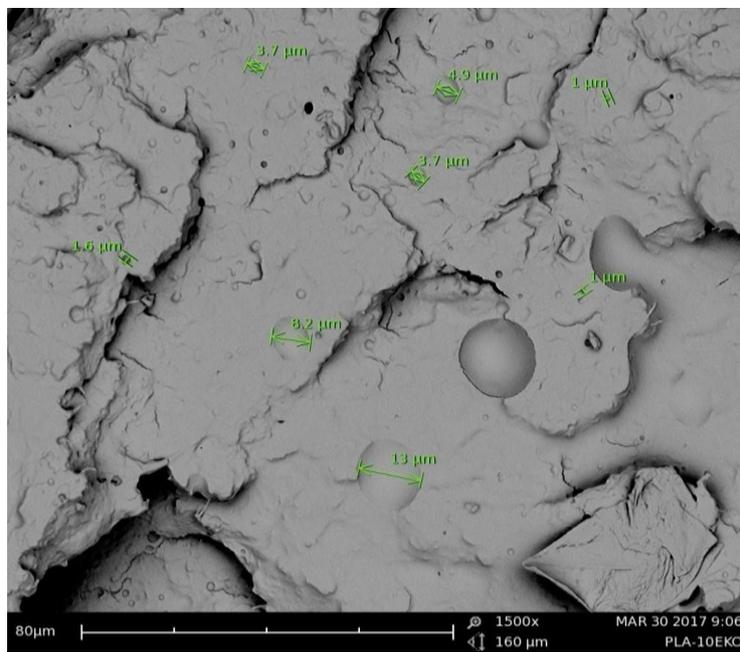


Figura 48. PLA-10%EKO

ESCALADO INDUSTRIAL

5 ESCALADO DEL PROYECTO A PLANTA INDUSTRIAL

En cuanto al escalado industrial decir que se va a realizar para el tratamiento del aceite y la fabricación de los pellets. Aunque en el proceso experimental se ha obtenido el film biodegradable para comprobar las mejoras de sus propiedades, éste no es nuestro propósito, ya que lo que se busca es la obtención de los pellets para su comercialización.

Conocidos los parámetros para una planta de laboratorio donde se producen 400 mL de aceite epoxidado, se procede a escalar dichos parámetros pero esta vez a nivel industrial, en el que se producen 250 litros por tanda, ya que los reactores donde se realiza el tratamiento del aceite funciona únicamente bajo previo pedido.

En los siguientes apartados, se va a ir confeccionando un estudio económico en el cual se estudiara la viabilidad i/o rentabilidad del proyecto.

5.1 COSTE DE LA MATERIA PRIMA

A nivel de laboratorio, el volumen de trabajo es de 400 mL realizados en dos tandas puesto que en cada proceso de epoxidación se destinan 200 mL de aceite de Karanja. Por tanto, algo que debemos tener en cuenta es que en el escalado se realizan 250 litros de aceite epoxidado y la temperatura se debe mantener entre 80-85°C. A continuación, en la **Tabla 27** se muestran las cantidades de materia prima utilizadas para el tratamiento del aceite a escala de laboratorio y a escala industrial. Y por último, en la **Tabla 28** se presenta el precio unitario de la materia prima junto con el precio total. Por otra parte, el agua no se va a tener en cuenta a la hora de realizar los cálculos ya que el agua necesaria para la obtención del aceite proviene de la refrigeración.

Tabla 27. Comparación materia prima necesaria a nivel de laboratorio y nivel industrial.

	LABORATORIO	INDUSTRIAL
Volumen aceite	200 mL	250 Litros
Cantidad de aceite	184.8 g	231 kg
Volumen ácido acético	19.05 mL	23.8 Litros
Volumen de Peróxido	186.67 mL	116.67 Litros
Volumen de ácido sulfúrico	1.49 mL	1.14 Litros
Cantidad de Aceite Epoxidado	400 mL	250 Litros
Cantidad de ácido poliláctico (PLA)	7.5 Kg	4688 Kg

Tabla 28. Precio unitario de la materia prima

PRODUCTO	UNIDAD	CANTIDAD	PRECIO UNIDAD	PRECIO TOTAL
Aceite de karanja(agrovetta)	L	20	296,00 €	3700€
Ácido acético	L	25	58.10 €	58,10 €
Peróxido	L	25	30.00€	140,4 €
Ácido sulfúrico	L	25	40.10 €	40,10 €
Ácido poliláctico(PLA)	Kg	1	3.00 €	14.062,5 €
Depósito poliuretano(PU)	L	250	254.00 €	254,00 €
Silo de almacenaje	m ³	11	10.187,78	10.187,78
			TOTAL	28442,88 €

Antes de continuar, se debe especificar que el bidón de chapa que aparece en la tabla 3 es el que se empleará para el almacenaje del aceite epoxidado antes de ser mezclado con el PLA.

En cuanto al silo de almacenaje para los pellets, decir que, en el precio total incluye no solo el silo sino también un sistema de protección para el motor y un indicador de nivel.

5.2 COSTE DE LOS EQUIPOS/MAQUINARIA

En este apartado, sólo se va a estudiar los equipos más importantes tanto en el tratamiento del aceite como para la plastificación del ácido poliláctico (PLA) y posteriormente la obtención de pellets para film orientado a la agricultura ecológica.

En la Tabla 29 se especifican los equipos principales y secundarios necesarios para llevar a cabo nuestro propósito.

Tabla 29. Equipos principales y secundarios

EQUIPOS PRINCIPALES		EQUIPOS SECUNDARIOS	
ELEMENTO	UNIDADES	ELEMENTO	UNIDADES
Reactor	1	Depósitos reactivos	4
Extrusora	1	Tanque de mezcla	1
Pelletizadora	1		

En cuanto a las conexiones entre equipos se realizara mediante tuberías mediante las cuales se transportará el aceite epoxidado a la zona de mezclado y de ahí a la pelletizadora. Además, la planta dispondrá de instrumentos de control y regulación que sean necesarios.

En la Tabla 30 se muestran los presupuestos del equipamiento junto con las características instrumentales.

Tabla 30. Presupuestos de los equipos

EPOXIDACIÓN DEL ACEITE DE KARANJA				
ELEMENTO	CARACTERÍSTICAS	PRECIO UD. [€]	UNIDADES	COSTE [€]
<p>Reactor</p> 	<p>Reactor continuo de tanque agitado con camisa de acero inoxidable.</p> <p>Capacidad de 260 litros.</p> <p>Presión atmosf. max- 25 psi.</p>	<p>22000 \$ (2014)</p> <p>20222,4 €</p>	1	20222,4€
<p>Tanque de mezcla</p> 	<p>De acero inoxidable, vertical, monoaxial, de alto rendimiento y cizallamiento. Apto para producto viscoso. Se emplea en resinas epoxis, adhesivos, aceites, polimeros</p>	<p>4600 \$ (2014)</p> <p>4228,32 €</p>	1	4228,32 €
<p>Extrusora doble husillo corrotante</p> 	<p>Máquina de extrusión plástica de dos etapas.</p> <p>Extrusora volumétrica con dosificador.</p> <p>La extrusión se puede hacer en dos fases, contiene sistema auxiliar de pelletización</p>	<p>35000 \$</p> <p>32.172 €</p>	1	32172 €

<p>Sistema auxiliar pelletizadora</p> 	<p>Capacidad: entre 1g/h a 170 kg/h</p> <p>Apto para materiales plásticos</p>	<p>27.429,83</p>	<p>1</p>	<p>27.429,83</p>
<p>Depósito para el almacenaje del aceite</p> 	<p>Capacidad para 620 litros con sistema detector de fugas para aceites.</p>	<p>482 €</p>	<p>5</p>	<p>2410€</p>
<p>Depósito para almacenar productos químicos</p> 	<p>Tanques para el almacenaje de productos químicos que cumplen con la normativa MIE APQ-006.</p> <p>Fabricados en poliéster reforzado confibra de vidrio PRFV.</p> <p>Capacidad para 1800 litros</p>	<p>12000 €</p>	<p>6</p>	<p>72000 €</p>

A continuación, en la Tabla 31 se muestra un resumen de los costes de los equipos.

Tabla 31. Resumen de los costes de los equipos

RESUMEN DE PRECIOS (€)	
Reactor	20222,4
Tanque de mezcla	4228,32
Extrusora	32172
Pelletizadora	27429,83
Depósito de almacenaje aceite	2410
Depósito de productos químicos	72000
TOTAL	158.462,55 €

Como hemos visto la inversión inicial es muy elevada, por lo que será necesario pedir un préstamo hipotecario ya que la suma inicial asciende a 186906 euros (incluye 158.463 € en equipos y 28443 € en materia prima).

5.3 COSTE HÍDRICO Y ENERGÉTICO

En el proyecto objeto de estudio, el coste hídrico no es importante ya que tan solo utilizamos el agua para la limpieza.

En cambio, el coste energético es de especial relevancia, pues todos los equipos tienen un consumo elevado de energía. Teniendo en cuenta los equipos a emplear y sus requerimientos energéticos, se procede a calcular el coste energético total.

Para ello, se establece que el período de trabajo en la empresa serán turnos de 8 horas, pero su funcionamiento será diario, es decir, las máquinas no se apagan. En cambio, en el proceso de epoxidación del aceite, los equipos funcionan bajo pedido. En la Tabla 32 se muestra la potencia consumida junto al tiempo en funcionamiento y de este modo, calcular el coste energético de cada equipo y posteriormente el coste final por día.

Tabla 32. Obtención del coste energético

EQUIPO	POTENCIA CONSUMIDA [KW]	TIEMPO [H]	TARIFA [€/kWh]	PRECIO [€]
Reactor	11	6	0,095 €/kWh	6,27
Tanque de mezcla	2,3	2	0,095 €/kWh	0,44
Extrusora	20	12	0,095 €/kWh	22,80
Pelletizadora	10	12	0,095 €/kWh	11,40
			TOTAL	40,91€

Por tanto, el coste energético total asciende a 40,91 €/día por 365 días, asciende a 14932,15€. En cuanto al coste hídrico no se va a tener en cuenta ya que apenas se va a utilizar el agua y es una cantidad insignificante.

A continuación, en la Tabla 33 se muestra el coste total donde se incluyen los equipos, la materia prima y el coste energético.

Tabla 33. Resumen de los costes detallados

COSTE MATERIA PRIMA	2844,88 €
COSTE EQUIPOS	158462,55€
COSTE ENERGÉTICO	14932,15€
COSTE TOTAL DEL PROYECTO	176239,58€

5.4 DISTRIBUCIÓN EN PLANTA

A continuación, se presenta la distribución en planta de la forma óptima, tanto para el tratamiento del aceite de karanja como su posterior mezcla y obtención de los pellets. Con esta distribución se pretende minimizar los desplazamientos, ruidos o cualquier elemento que dificulte nuestra producción.

La distribución hace referencia al recorrido que sigue el producto desde su inicio hasta su salida. Acto seguido, se muestra las salas del local:

- A. Comedor
- B. Baño
- C. Departamento de calidad
- D. Oficinas
- E. Sala de reuniones

A continuación, en la Figura 49 se muestra el plano de distribución de los equipos, oficinas y baños. Además, se muestran las zonas de almacenaje, las cuales se sitúan en los muelles de carga y descarga tanto de la materia prima como del producto final.

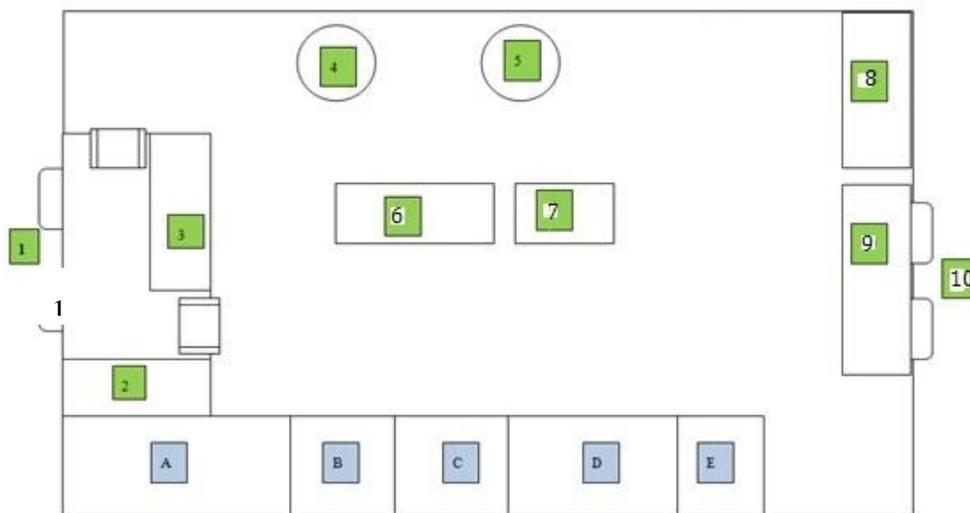


Figura 49. Plano de la industria, distribución de equipos, oficinas y baños.

Para llevar a cabo la elaboración de los pellets de PLA con un % de EKO, como toda industria empieza con la recepción de la materia prima [1] y su almacenaje en los puntos 2 y 3, separando los reactivos [2] del PLA [3]. A continuación, pasamos al reactor [4], donde se produce el tratamiento del aceite de karanja. Una vez se tiene el aceite de karanja epoxidado (EKO) se pasa al tanque de mezcla [5] donde se vierte por una parte el EKO y por la otra el PLA virgen.

Además, una vez disponemos del aceite epoxidado (EKO) se almacena en contenedores para su posterior utilización o bien ser vendido como materia prima para otras empresas. Asimismo, las instalaciones están preparadas para epoxidar el aceite lo cual nos permite no solo epoxidar el aceite de karanja sino cualquier otro aceite vegetal siempre y cuando contenga dobles enlaces en su estructura. Esto hace que podamos ser distribuidores de aceites vegetales epoxidados. El aceite epoxidado se almacenará en contenedores en el punto [8].

Acto seguido, se procede a la extrusión [6] del material donde por un lado se introduce el aceite y por el otro lado entra el PLA ya que dicha extrusora ya viene preparada para permitir la introducción de dichos aditivos y de ahí, se pasa el material a la pelletizadora [7]. Por último, se procede a empacar el material en sacos de 25 Kg. [9]. El punto [10] es propio de la zona de carga y descarga tanto de los pellets de PLA/EKO como del aceite vegetal epoxidado.

5.5 VIABILIDAD DEL PROYECTO

En cuanto a la rentabilidad del proyecto, debemos destacar que los costes más significativos son los gastos de inversión en los equipos y la materia prima, ya que al ser a escala industrial, poseen costes elevados.

En este caso, no podemos conocer la aceptación de dicho proceso en la industria por lo que no es posible conocer los beneficios que obtendría la empresa.

En la actualidad hay empresas que se dedican a la realización de pellets plásticos para su posterior uso en la fabricación de film, reciclado de productos, en la industria del calzado...etc. Por todo ello, se puede decir que nuestro proceso de fabricación de pellets plásticos a partir de PLA y aceite de karanja epoxidado sí que puede llegar a ser viable.

CONCLUSIONES

6 CONCLUSIONES

Después de llevar a cabo el presente trabajo, podemos decir que el proceso ha resultado favorable.

Aunque en la actualidad este proceso no se realice en la industria, los resultados obtenidos confirman que con la epoxidación del aceite de karanja mezclándolo con ácido poliláctico (PLA) se consigue un material biodegradable y con mejoras en las propiedades mecánicas respecto al PLA puro ya que éste presenta una resistencia entorno a 45 MPa y un porcentaje de alargamiento alrededor del 9%, lo cual lo caracteriza como un material frágil a la vez que duro. El PLA presenta una baja ductilidad, para mejorar dicha propiedad se procede a la adición de plastificantes. Por ello se decidió utilizar como plastificante el aceite de karanja debido a sus propiedades insectidas por lo que se emplea en la agricultura ecológica. Tras realizar numerosos ensayos a diferentes porcentajes de aceite epoxidado se concluye diciendo que aquel que presenta mejores cualidades es el PLA con un 5% en cantidad EKO. Con éste se consigue mantener la resistencia que ya posee el material en cambio si consigue mejorar la ductilidad del PLA.

Con todo ello, el material conseguido ofrece posibilidad de que en un futuro pueda ser utilizado en la industria para la fabricación de film ecológico. Además, el producto no solo se orienta hacia la producción de film biodegradable ya que también se ofrece la posibilidad de ser distribuidor de aceites vegetales epoxidados, siempre y cuando tengan en su estructura dobles enlaces. Y por otro lado, se puede ser distribuidor de pellets de PLA con EKO.

Con todo ello se afirma que se han cumplido los objetivos principales mencionados al principio del TFG sin atravesar demasiadas dificultades, por lo que el trascurso del proyecto se ha realizado con ganas.

Con el escalado industrial se ha podido calcular lo que supondría el gasto de inversión inicial y aunque sea elevado, en unos años estaría recuperado por lo que sí que se podría llevar a cabo la puesta en marcha de dicho proyecto a escala industrial.

En conclusión y desde mi punto de vista, este trabajo de investigación ha resultado muy interesante a la vez que útil. Se ha podido trabajar con un magnífico equipo de personas especializadas y adentrarse en un proceso innovador.

BIBLIOGRAFIA

7 BIBLIOGRAFIA

- Páginas web consultadas:

http://www.firabiomassa.cat/wpcontent/uploads/2013/06/20140221_AlvaroValle_CostosExplotacioPellets.pdf

<http://www.chemnet.com/cas/es/521-88-0/karanjin-from-pongamia-glabra-oil.html>

<http://www.ozonebiotech.com/es/karanjaoil.html>

http://jabonyvida.es/oscommerce/product_info.php?products_id=310

<http://link.springer.com/article/10.1007/s11746-006-1250-7>

<http://www.scielo.br/pdf/po/v19n2/v19n2a13.pdf>

<http://www.agrobeta.com/agrobetatiendaonline/es/preventivos-para-prevenir/101-agrobeta-karanja.html>

http://www.tarifa-electrica.es/bt_uno.php

<https://es.scribd.com/document/166249998/Modern-Technology-of-Oils-Fats-Amp-Its-Derivatives>

- Artículos consultados:

- Investigación de Almidones Termoplásticos, precursores de productos biodegradables (H.S.Villada, H.A.Acostam R.J.Velasco – 2008)
- Influence of biodegradable polymers in the waste generated from polypropylene food containers.

- Referencias utilizadas : artículos

1. Madrigal, M.D.S., *Desarrollo y optimización de 'green composites' basados en matrices derivadas de aceites vegetales modificados y refuerzos de fibras minerales*. 2015.
2. Ajioka, M., et al., *Basic properties of polylactic acid produced by the direct condensation polymerization of lactic acid*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1995. **68**(8): p. 2125-2131.
3. Arrieta, M.P., *Films de PLA y PLA-PHB plastificados para su aplicación en envases de alimentos. Caracterización y análisis de los procesos de degradación*. 2014.
4. Serna, C., A. Rodríguez De, and A. Albán, *Ácido Poliláctico (PLA): Propiedades y Aplicaciones*. Ingeniería y competitividad, 2003. **5**(1).

5. Ferri, J., et al., *Plasticizing effect of biobased epoxidized fatty acid esters on mechanical and thermal properties of poly (lactic acid)*. Journal of Materials Science, 2016. **51**(11): p. 5356-5366.
6. DAVILA, S.C.A., *PROPIEDADES DE FILMS DE ALMIDÓN DE YUCA Y GELATINA. INCORPORACION DE ACEITES ESENCIALES CON EFECTO ANTIFUNGICO*. 2014.
7. Xia, Y. and R.C. Larock, *Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications*. Green Chemistry, 2010. **12**(11): p. 1893-1909.
8. Tu, Y.C., et al., *Physical properties of water-blown rigid polyurethane foams from vegetable oil-based polyols*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **105**(2): p. 453-459.
9. Cataldo, F., O. Ursini, and G. Angelini, *Biodiesel as a plasticizer of a SBR-based tire tread formulation*. ISRN Polymer Science, 2013. **2013**.
10. Suárez, C., D. Cayón, and I. Ochoa. *Desarrollo y maduración de frutos en palma africana (Elaeis guineensis Jacq.) e híbridos OxG (E. oleifera x E. guineensis) de Unipalma SA pp. 326-336*. in *Memorias XVII Conferencia Internacional sobre Palma de Aceite. Fedepalma, Cartagena, Colombia.[Links]*. 2012.
11. ZULETA, E., M. MANTILLA, and I. AVENDAÑO, *PALM OLEINEPOXIDATION WITH PEROXYACETIC ACID GENERATED IN SITU*. Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial, 2013. **11**(1): p. 235-244.
12. Xu, Y.Q. and J.P. Qu, *Mechanical and rheological properties of epoxidized soybean oil plasticized poly (lactic acid)*. Journal of applied polymer science, 2009. **112**(6): p. 3185-3191.
13. Chieng, B.W., et al., *Epoxidized vegetable oils plasticized poly (lactic acid) biocomposites: mechanical, thermal and morphology properties*. Molecules, 2014. **19**(10): p. 16024-16038.
14. INSA, J.P., *Desarrollo de un nuevo material biodegradable para el sector agrario basado en ácido poliláctico reforzado con gluten y aceite de linaza epoxidado como plastificante*. 2016.
15. Cañas Salas, W.F., *Plastificación interna con bio-aceites epoxidados de ácido poliláctico (PLA) para productos básicos procesados por inyección o extrusión*. 2013, Escuela Colombiana de Ingeniería Julio Garavito.
16. Liu, Z. and S.Z. Erhan, "Green" composites and nanocomposites from soybean oil. Materials Science and Engineering: A, 2008. **483**: p. 708-711.
17. Bueno Ferrer, C., *Bio-compuestos termoplásticos basados en aceites vegetales: estudio de su aplicabilidad al envasado de alimentos*. 2012.
18. Parmar, B., K. Sahrawat, and S. Mukerjee, *Pongamia glabra: constituents & uses*. Journal of Scientific and Industrial Research, 1976. **35**: p. 608-611.
19. Gaikwad, M.S., et al., *Eco-friendly polyurethane coatings from cottonseed and karanja oil*. Progress in Organic Coatings, 2015. **86**: p. 164-172.
20. Kadam, A., et al., *Biodegradable biobased epoxy resin from karanja oil*. Polymer, 2015. **72**: p. 82-92.

21. Gorla, G., et al., *Preparation and properties of lubricant base stocks from epoxidized karanja oil and its alkyl esters*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(47): p. 16598-16605.
22. Alam, R., *Studies on the properties of Karanja oil for probable industrial application*. 2011.
23. ROSAS CONTRERAS, A., et al., *EFFECTIVIDAD BIOLÓGICA DE EXTRACTOS VEGETALES DE Quassia amara, ACEITE DE KARANJA, ACEITE DE NEEM EN EL CONTROL PULGÓN LANÍGERO Eriosoma lanigerum H. EN EL CULTIVO DE MANZANO*. 2016.
24. Paneque, M., *Cultivos energéticos: una apuesta de futuro*. 2009: Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Agronómicas.
25. Goud, V.V., et al., *Epoxidation of karanja (Pongamia glabra) oil catalysed by acidic ion exchange resin*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2007. **109**(6): p. 575-584.
26. Bobade, S. and V. Khyade, *Detail study on the Properties of Pongamia Pinnata (Karanja) for the Production of Biofuel*. Research Journal of Chemical Sciences

 ISSN, 2012. **2231**: p. 606X.
27. Saurabh, T., et al., *Epoxidation of vegetable oils: a review*. Int. J. Adv. Eng. Technol, 2011. **2**(4): p. 491-501.
28. Chauhan, P.S. and V. Chhibber, *Epoxidation in karanja oil for biolubricant applications*. J Pharm. Biol. Sci. Arc, 2013. **1**(1): p. 61-70.
29. Goud, V.V., N.C. Pradhan, and A.V. Patwardhan, *Epoxidation of karanja (Pongamia glabra) oil by H₂O₂*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2006. **83**(7): p. 635-640.
30. Ferri, J.M., et al., *Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly (lactic acid)/polycaprolactone blends*. Polymer International, 2016. **65**(4): p. 453-463.
31. Arrieta, M.P., et al., *Plasticized poly (lactic acid)-poly (hydroxybutyrate)(PLA-PHB) blends incorporated with catechin intended for active food-packaging applications*. Journal of agricultural and food chemistry, 2014. **62**(41): p. 10170-10180.

APÉNDICES

8 APÉNDICES

8.1 ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 1. Propiedades físicas(T_g , T_m , ΔH_m y X_c) de PLA con distintos grados de pureza modificada de M.Arrieta [3]
- Tabla 2. Valores módulo elástico (E), resistencia a tracción(TS) y elongación ($\epsilon_B\%$) para el PLA semicristalino.
- Tabla 3. Propiedades esctructurales del aceite de karanja modificada de Bobade S.N y KhyadeV.B [26]
- Tabla 4. Propiedades fisicas del aceite de karanja [26]
- Tabla 5. Productos utilizados para la epoxidación del aceite de karanja
- Tabla 6. Condiciones óptimas de epoxidación
- Tabla 7. Cantidades de PLA y aceite utilizado
- Tabla 8. Cálculos aceite y aditivos
- Tabla 9.Cálculo de N
- Tabla 10. Índice de oxígeno (1H)
- Tabla 11. Índice de oxígeno (2H)
-
- Tabla 12. Índice de oxígeno (3H)
-
- Tabla 13. Índice de oxígeno (4H)
- Tabla 14. Cálculo del índice de yodo
- Tabla 15. PLA
- Tabla 16. PLA_1%EKO
- Tabla 17. PLA_ 2.5% EKO
- Tabla 18. PLA_5%EKO
- Tabla 19. PLA_10%EKO
- Tabla 20. Tabla resumen Resistencias y Alargamiento
- Tabla 21. Resultados del segundo calentamiento, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización, entalpia de cristalización, temperatura de fusión y entalpía de fusión
- Tabla 22. Resultados media y desviación ángulo de contacto
- Tabla 23. Análisis del colorímetro extraídos el archivo Excel: caracterizacion\COLOR PLA-EKO.xls
- Tabla 24. Cálculo de los porcentajes de degradación de los materiales

- Tabla 27. Comparación materia prima necesaria a nivel de laboratorio y nivel industrial.
- Tabla 28. Precio unitario de la materia prima
- Tabla 29. Equipos principales y secundarios
- Tabla 30. Presupuestos de los equipos
- Tabla 31. Resumen de los costes de los equipos
- Tabla 32. Obtención del coste energético
- Tabla 33. Resumen de los costes detallados

8.2 ÍNDICE DE GRÁFICAS

- Figura 1. Clasificación de los polímeros según su origen y biodegradabilidad
- Figura 2. Estructura química de los estereoisómeros del ácido láctico.
- Figura 3. Unidad repetitiva del PLA.
- Figura 4. Síntesis del PLA.
- Figura 5. Etapas implicadas en la producción de PLA.
- Figura 6. Estructura química de los estereoisómeros de láctida.
- Figura 7. Ciclo de vida del PLA
- Figura 8. Estructura molecular triglicérido
- Figura 9. Estructura molecular del aceite de palma.
- Figura 10. Estructura molecular del aceite de palma epoxidado.
- Figura 11. Estructura del aceite de linaza epoxidado
- Figura 12. Estructura del aceite de soja epoxidado
- Figura 13. Estructura del aceite de karanja epoxidado
- Figura 14. Estructura del ácido linoleico
- Figura 15. Estructura del ácido oleico
- Figura 16. Estructura del aceite de karanja epoxidado
- Figura 17. Procesos de obtención del aceite de karanja
- Figura 18. Inicio de la epoxidación- introducción del aceite de karanja
- Figura 19. Durante la adición de la mezcla de peróxido con sulfúrico
- Figura 20. Aceite epoxidado
- Figura 21. Influencia de la relación peróxido/aceite en el índice de oxígeno oxirano durante la epoxidación del aceite de karanja
- Figura 22. Influencia de la relación peróxido/aceite en el índice de yodo durante la epoxidación del aceite de karanja
- Figura 23. Extrusora de doble husillo corrotante
- Figura 24. Cuadro de temperaturas
- Figura 25. Extrusora de film
- Figura 26. Films PLA-EKO obtenidos a diferentes % de EKO
- Figura 27. Equipo de inyección
- Figura 28. Máquina de tracción
- Figura 29. Máquina de DSC
- Figura 30. Esquema del dispositivo DSC
- Figura 31. Equipo de medición del ángulo de contacto

- Figura 32. Péndulo Charpy
- Figura 33. Equipo de metalización
- Figura 34. Equipo de microscopía de barrido
- Figura 35. Gráfico resistencia & alargamiento
- Figura 36. DSC del PLA con diferentes porcentajes de EKO
- Figura 37. Ángulo de contacto del PLA
- Figura 38. Ángulo de contacto del PLA- 2.5%EKO
- Figura 39. Apariencia visual del PLA y PLA/EKO antes y despues de la degradación
- Figura 40. Degradación de los materiales
- Figura 41. Evolución del OTR.e para el PLA y PLA-5%EKO
- Figura 42. SEM del PLA a x1000.
- Figura 43. SEM PLA-1%EKO
- Figura 44. SEM PLA-2.5%EKO
- Figura 45. SEM PLA-5%EKO
- Figura 46. SEM PLA-10%EKO
- **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**