



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Agronòmica i del Medi Natural

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica
y del Medio Natural

Estudio de la migración global durante el reprocesado
múltiple de envases alimentarios de biopoliéster

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos

AUTOR/A: Iniesta Martínez, José Miguel

Tutor/a: Fuentes López, Ana

Cotutor/a: Torres Giner, Sergio

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023

ESTUDIO DE LA MIGRACIÓN GLOBAL DURANTE EL REPROCESADO MÚLTIPLE DE ENVASES ALIMENTARIOS DE BIOPOLIÉSTER

RESUMEN

La Economía Circular representa el nuevo paradigma de sostenibilidad en los envases plásticos. Este nuevo modelo productivo se basa principalmente en el reciclaje mecánico o reprocesado múltiple de envases alimentarios. Sin embargo, el reprocesado continuo de los materiales plásticos asocia un riesgo toxicológico derivado de la migración de monómeros y oligómeros de bajo peso molecular formados durante la degradación termo-mecánica de las cadenas de las macromoléculas del polímero que constituyen el plástico. Además, el uso de poliésteres biodegradables se está expandiendo en la industria del envasado de los alimentos. En cada vez mayor medida, éstos están presentes en diversos envases y artículos de plástico pensados para ser utilizados una y otra vez en un ciclo de vida útil, más o menos largo, en condiciones de temperatura y tiempo muy dispares, y en contacto con diferentes alimentos. El presente estudio se centra en estudiar la migración global de películas de succinato de polibutileno (PBS), un poliéster biodegradable derivado de ácido succínico renovable, sometidas a diferentes ciclos de reprocesado. Para ello, las películas de PBS preparadas por termocompresión fueron reprocesadas múltiples veces en fundido en una mini-mezcladora para simular los procesos de reciclaje mecánico o secundario que tiene lugar en la industria del envasado plástico. Posteriormente, se determinaron las propiedades físicas de los biopolímeros, como el índice de fluidez (MFI) y las propiedades ópticas, y los valores de migración global de las películas obtenidas a diferentes ciclos de reprocesado empleando distintos simulantes alimentarios. Los simulantes evaluados fueron agua, etanol 10% en agua, acético 3% en agua, isooctano y etanol 95% en agua. Los resultados obtenidos mostraron como el reprocesamiento provocó un aumento en los valores del MFI, indicando cierta degradación del material a partir del séptimo ciclo de reprocesado, aunque los valores máximos alcanzados corresponden con una degradación leve. El aumento del número de ciclos no provocó cambios significativos en las propiedades ópticas del material. A partir de los 10 ciclos de reprocesado, el material de PBS experimenta una migración de tres a cuatro veces superior en comparación con su primer ciclo para todos los ensayos realizados. Sin embargo, la cinética de degradación durante el reprocesado ha demostrado ser un proceso relativamente lento, ya que podría soportar alrededor de 50 y 100 ciclos de reprocesado sin que la migración pueda suponer un problema legal a nivel toxicológico. Asimismo, los resultados de migración global sugieren evitar, en lo posible, el envasado en PBS de alimentos y bebidas alcohólicas.

PALABRAS CLAVE: PBS, reciclaje, migración, seguridad alimentaria, envasado de alimentos, Economía Circular.

Autor: José Miguel Iniesta Martínez

Valencia, junio 2023

Tutora: Ana Fuentes López

Cotutor: Sergio Torres Giner

ESTUDI DE LA MIGRACIÓ GLOBAL DURANT EL REPROCESSAT MÚLTIPLE D'ENVASOS ALIMENTARIS DE BIOPOLIÈSTER

RESUM

L'Economia Circular representa el nou paradigma de sostenibilitat en els envasos plàstics. Aquest nou model productiu es basa principalment en el reciclatge mecànic o reprocessament múltiple d'envasos alimentaris. No obstant això, el reprocessament continu dels materials plàstics associa un risc toxicològic derivat de la migració de monòmers i oligómers de baix pes molecular formats durant la degradació termo-mecànica de les cadenes de les macromolècules del polímer que constitueixen el plàstic. A més, l'ús de polièsters biodegradables s'està expandint en la indústria de l'envasament dels aliments. En cada vegada major mesura, aquests són presents en diversos envasos i articles de plàstic pensats per a ser utilitzats una vegada i una altra en un cicle de vida útil, més o menys llarg, en condicions de temperatura i temps molt dispars, i en contacte amb diferents aliments. El present estudi se centra en estudiar la migració global de pel·lícules de succinato de polibutí (PBS), un polièster biodegradable derivat d'àcid succínic renovable, sotmeses a diferents cicles de reprocessament. Per a això, les pel·lícules de PBS preparades per termocompressió van ser reprocessades múltiples vegades en fos en una mini-mescladora per a simular els processos de reciclatge mecànic o secundari que té lloc en la indústria de l'envasament plàstic. Posteriorment, es van determinar les propietats físiques dels biopolímers, com l'índex de fluïdesa (*MFI) i les propietats òptiques, i els valors de migració global de les pel·lícules obtingudes a diferents cicles de reprocessament emprant diferents simulants alimentaris. Els simulants avaluats van ser aigua, etanol 10% en aigua, acètic 3% en aigua, isooctano i etanol 95% en aigua. Els resultats obtinguts van mostrar com el reprocessament va provocar un augment en els valors del MFI, indicant una certa degradació del material a partir del séptim cicle de reprocessament, encara que els valors màxims aconseguits indiquen que la degradació podria considerar-se lleu. L'augment del nombre de cicles no va provocar canvis significatius en les propietats òptiques del material. A partir dels 10 cicles de reprocessament, el material de PBS experimenta una migració de tres a quatre vegades superior en comparació amb el seu primer cicle per a tots els assajos realitzats. No obstant això, la cinètica de degradació durant el reprocessament ha demostrat ser un procés relativament lent, ja que podria suportar al voltant de 50 i 100 cicles de reprocessament sense que la migració pugui suposar un problema legal a nivell toxicològic. Així mateix, els resultats de migració global suggereixen evitar, tant com sigui possible, l'envasament en PBS d'aliments i begudes alcohòliques.

PARAULES CLAU: PBS, reciclatge, migració, seguretat alimentària, envasament d'aliments, Economia Circular.

Autor: José Miguel Iniesta Martínez

Valencia, juny 2023

Tutora: Ana Fuentes López

Cotutor: Sergio Torres Giner

STUDY OF THE GLOBAL MIGRATION DURING MULTIPLE REPROCESSING OF BIOPOLYESTER FOOD CONTAINERS

ABSTRACT

The Circular Economy represents the new paradigm of sustainability in plastic packaging. This new production model is mainly based on mechanical recycling or multiple reprocessing of food packaging. However, the continuous reprocessing of plastic materials is associated with a toxicological risk due to the migration of low molecular weight monomers and oligomers formed during the thermo-mechanical degradation of the polymer macromolecule chains that make up the plastic. In addition, the use of biodegradable polyesters is expanding in the food packaging industry. Increasingly, they are present in a variety of plastic packaging and articles intended to be used repeatedly in a more or less long-life cycles, under a wide range of temperature and time conditions, and in contact with different foods. The present study focuses on the overall migration of films of poly(butylene succinate) (PBS), a biodegradable polyester derived from renewable succinic acid, subjected to different reprocessing cycles. For this purpose, PBS films prepared by thermocompression were melt-reprocessed multiple times in a mini-mixer to simulate the mechanical or secondary recycling processes that take place in the plastic packaging industry. Subsequently, the physical properties of the biopolymers, such as the melt flow index (MFI) and optical properties, and the overall migration values of the films obtained at different reprocessing cycles were determined using different food simulants. The simulants evaluated were water, ethanol 10% in water, acetic acid 3% in water, isooctane, and ethanol 95% in water. The results obtained showed that reprocessing caused an increase in the MFI values, indicating some degradation of the material from the 7th cycle of reprocessing, although the maximum values reached indicate that the degradation could be considered mild. Increasing the number of cycles did not cause significant changes in the optical properties of the material. After 10 reprocessing cycles, the PBS material undergoes a three to four times higher migration compared to its first cycle for all tests performed. However, the degradation kinetics during reprocessing has proven to be a relatively slow process, as it could withstand around 50 and 100 reprocessing cycles without migration assuming a toxicological legal problem. Also, the results of global migration suggest avoiding, if possible, the packaging in PBS of food and alcoholic beverages.

KEYWORDS: PBS, recycling, migration, food safety, food packaging, Circular Economy.

Author: José Miguel Iniesta Martínez

Valencia, June 2023

Tutor: Ana Fuentes López

Co-tutor: Sergio Torres Giner

Gracias

a mi familia, compañeros, profesores y técnicos por los últimos cuatro años y por toda la ayuda recibida para elaborar este TFG.

ÍNDICE

| | | |
|-----|--|----|
| 1 | INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 2 | OBJETIVO..... | 4 |
| 3 | MATERIALES Y MÉTODOS..... | 4 |
| 3.1 | MATERIALES | 4 |
| 3.2 | REPROCESADO EN MEZCLADORA | 4 |
| 3.3 | PRENSA..... | 6 |
| 3.4 | MEDIDA DE ESPESOR..... | 7 |
| 3.5 | DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE FLUIDEZ | 8 |
| 3.6 | EVALUACIÓN ÓPTICA | 8 |
| 3.7 | ENSAYO DE MIGRACIÓN..... | 9 |
| 3.8 | ANÁLISIS ESTADÍSTICO | 14 |
| 4 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 14 |
| 4.1 | ÍNDICE DE FLUIDEZ | 14 |
| 4.2 | PROPIEDADES ÓPTICAS | 16 |
| 4.3 | MIGRACIÓN GLOBAL | 18 |
| 4.4 | DETERMINACIÓN DEL LÍMITE DE CICLOS DE REPROCESADO..... | 24 |
| 5 | CONCLUSIONES | 27 |
| 6 | REFERENCIAS..... | 27 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Mini mezcladora HAAKE PolyLab QC de Thermo Scientific..... | 5 |
| Figura 2. Muestras de PBS en desecador..... | 6 |
| Figura 3. Proceso de formación de film en termocompresor..... | 7 |
| Figura 4. Recorte de piezas de un film..... | 11 |
| Figura 5. Cubetas Hellendahl antes y durante la migración..... | 12 |
| Figura 6. Cubetas Hellendahl con su correspondiente vaso de precipitado..... | 12 |
| Figura 7. Evaporación de simulantes..... | 13 |
| Figura 8. Esquema de hidrólisis del succionato de polibutileno..... | 14 |
| Figura 9. Evolución índice de flujo de fusión (MFI)..... | 15 |
| Figura 10. Muestras de film tras prensado..... | 17 |
| Figura 11. Residuos del ensayo de migración en vasos de precipitado..... | 18 |
| Figura 12. Evolución de migración global (MG) en función del ciclo para el simulante agua..... | 19 |
| Figura 13. Evolución de migración global (MG) en función del ciclo para el simulante agua-ácido acético 3%..... | 20 |
| Figura 14. Evolución de migración global (MG) en función del ciclo para el simulante agua-etanol 10%..... | 20 |
| Figura 15. Comparación migración global según el número de ciclos y simulante acuoso..... | 21 |
| Figura 16. Evolución de migración global (MG) en función del ciclo para el simulante agua-etanol 95%..... | 22 |
| Figura 17. Evolución de migración global (MG) en función del ciclo para el simulante isooctano..... | 22 |
| Figura 18. Comparación migración global según el número de ciclos y simulante alimento graso..... | 24 |
| Figura 19. Evolución de migración global (MG) en función del ciclo para el simulante agua..... | 24 |
| Figura 20. Evolución de migración global (MG) en función del ciclo para el simulante agua-ácido acético 3%..... | 25 |
| Figura 21. Evolución de migración global (MG) en función del ciclo para el simulante agua-etanol 10%..... | 25 |
| Figura 22. Evolución de migración global (MG) en función del ciclo para el simulante agua-etanol 95%..... | 26 |
| Figura 23. Evolución de migración global (MG) en función del ciclo para el simulante isooctano..... | 26 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Codificación asignada a las muestras según el número de ciclos y tiempo de mezclado acumulado..... | 5 |
| Tabla 2. Valores de índice de fluidez (MFI) y índice de degradación del polímero (PDI)..... | 15 |
| Tabla 3. Valores de colorimetría..... | 17 |
| Tabla 4. Diferencia de migración global (MG) entre PBS-1 y PBS-10 para simulantes de alimentos acuosos..... | 21 |
| Tabla 5. Resultados F-ratio y p-valor..... | 23 |

1 INTRODUCCIÓN

Uno de los materiales más usados para la producción de envases alimentarios son los materiales poliméricos, conocidos generalmente como plásticos, debido a su buena relación calidad-precio, baja densidad, elevada procesabilidad en una gran diversidad de formas, etc. Sin embargo, el uso excesivo de este material y su elevada durabilidad ha producido un daño medioambiental considerable debido a la acumulación de sus residuos en los medios naturales (Kik et al., 2020). Una de las soluciones a este problema es la sustitución de los plásticos por otros materiales más respetuosos con el medioambiente. Dentro de estos materiales, la alternativa más interesante la ofrecen los biopolímeros o bioplásticos. Estos materiales son polímeros que pueden tener un origen parcial o totalmente natural o petroquímico y que presentan la capacidad de biodegradarse y desintegrarse en condiciones de compostaje industrial e incluso, en algunos casos, en medios naturales (Mohanty, 2022; García-Depraect, 2021). Durante la biodegradación, en condiciones favorables de humedad y temperatura, el biopolímero se descompone en biomasa, dióxido de carbono y agua (Aeschelmann, 2015).

Uno de los biopolímeros que se está afianzando a nivel industrial es el succinato de polibutileno (PBS). Este material es un poliéster sintetizado por la polimerización del ácido succínico y el 1,4-butanodiol, mediante reacciones de policondensación (Han et al., 2004). El PBS se caracteriza por presentar buenas propiedades mecánicas, versatilidad de procesamiento, buena capacidad aislante, y alta productividad, flexibilidad y dureza. Su biodegradabilidad se debe a que su grupo éster es susceptible a hidrólisis en un medio húmedo y a altas temperaturas, hecho que ayuda al tratarse de un poliéster de cadena alifática, lo que provoca que las cadenas que lo forman se segmenten en otras más cortas, facilitando su entrada en el ciclo de vida de algunos microorganismos y evitando, por tanto, la acumulación de residuos en el medio ambiente (Montanes et al., 2018). Estas propiedades lo convierten en un claro reemplazo de materiales poliméricos no biodegradables como pueden ser el tereftalato de polietileno (PET) o el polipropileno (PP).

Además, el PBS tiene la ventaja de que mediante copolimerización con otros ácidos carboxílicos o dioles puede variar su estructura y, con ello, sus propiedades. Otro ejemplo de biopolímero derivado del ácido succínico es el poli(butilén succinato-co-adipato) (PBSA), obtenido por copolimerización de 1,4-butanodiol con una mezcla de ácido succínico y ácido adípico, dando lugar a un material que posee una mayor capacidad de biodegradación. En este sentido, los bioplásticos de PBS, originados de la combinación de este biopolímero y aditivos, pueden formar parte de un ciclo de vida más sostenible para los productos. Por una parte,

pueden ser parcialmente derivados de fuentes renovables (ácido succínico), y así ayudan a reducir la dependencia de recursos fósiles y disminuyen las emisiones de gases asociadas con la producción de plásticos convencionales (Kijchavengkul et al., 2010; Partini et al., 2007). Por otra parte, pueden ser compostados industrialmente para obtener compost, que puede emplearse como nutriente para el suelo u otras aplicaciones de bajo valor añadido (Borovikov, 2019).

Asimismo, los envases de PBS, al igual que los de otros polímeros convencionales (como el PET o el PP), también pueden ser sometidos a un reciclado secundario o mecánico por el que el material usado sufre un proceso de transformación en material reciclado que permite su reutilización en la fabricación de nuevos productos (Zenkiewicz, 2009). El ejemplo más claro de reciclado lo ofrece el PET, ya que debido a sus aplicaciones como monomaterial en el envasado de agua y embotellado de otras bebidas se facilita su separación y limpieza, siendo el polímero que mayor tasa de reciclaje presenta en la actualidad. El proceso de reciclado del PET implica la recolección y clasificación de envases usados, y su posterior limpieza y trituración para obtener pequeñas piezas del polímero reciclado, que se destinan a la fabricación de nuevos envases alimentarios (Oromiehie et al., 2004). Así, el reaprovechamiento del material permite optimizar los recursos, minimizar la generación de residuos y fomentar la regeneración de materiales, que son los principios básicos por los que se rige el concepto de la Economía Circular, un término muy demandado en la sociedad actual (Geueke et al., 2018).

El proceso de reciclado de los envases de PBS se encuentran altamente relacionados con los objetivos de desarrollo sostenibles (ODS), recogidos en la Agenda 2030 y propuestos por la Organización de las Naciones Unidas (ONU). En particular, están plenamente alineados con los ODS: 12 (Consumo y producción responsables), 14 (Vida submarina) y 15 (Vida de los ecosistemas terrestres), ya que el objetivo de este trabajo trata de desvincular el crecimiento económico de la industria del envasado de alimentos de la degradación del medio ambiente. Al tratarse de materiales de envasado biodegradables mitigarán el elevado impacto ambiental de los plásticos y la mala gestión de muchos subproductos agroalimentarios, que tiene consecuencias negativas para el medio ambiente (Gamez, 2022). También contribuye indirectamente a objetivos sociales y económicos, como los ODS 2 (Hambre cero), 3 (Salud y bienestar) y 8 (Trabajo digno y crecimiento económico), al generar nuevas oportunidades de negocio en la conservación de alimentos lo que, a menudo, tienen beneficios para la salud. De esta forma, el reprocesamiento de envases biodegradables de PBS garantiza un consumo y producción sostenible en la elaboración de envases alimentarios lo que contribuye al cumplimiento de los ODS con el fin de proteger el planeta y asegurar la prosperidad.

Sin embargo, los envases de plásticos reciclados presentan en general cambios en sus propiedades térmicas, morfológicas o visuales en comparación con el material virgen sin reciclar (Carbokarst et al., 2006). En este sentido, diferentes estudios han revelado el comportamiento de polímeros ante el reciclado. Por ejemplo, en el caso del PLA se han descrito cambios visuales del material, con variaciones en el color del mismo desde su color natural (blanco) hacia tonos amarillentos en función del nivel de reprocesado al que se somete el polímero (Agüero et al., 2019). En el caso de algunos derivados de los poli(hidroxialcanoatos) (PHAs) como es el PHBV (poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)), el reprocesado produce una rápida degradación provocando una reducción de su peso molecular y viscosidad (Zembouai, 2014). Estos cambios son fruto de la hidrólisis del material que, al someterse a altas temperaturas en presencia de una mínima humedad para el reciclado, provoca que en el biopolímero se acorten sus cadenas, aumente su cristalinidad y disminuya su viscosidad, afectando de esta forma a las características barrera y mecánicas del material, lo que facilita su degradación (Kijchavengkul et al., 2010).

Los cambios producidos durante las operaciones de reciclado favorecen la formación de Sustancias No Añadidas Intencionadamente (NIAS), que potencialmente puedan migrar hacia el alimento y que, dependiendo de la cantidad, puedan llegar a suponer un riesgo toxicológico para el consumidor (Dedieu, 2022). La presencia de monómeros, aditivos o colorantes que se utilizan en la fabricación del envase, podrían por tanto llegar hasta los alimentos, suponiendo un riesgo para la salud, especialmente si se ingieren en cantidades significativas o si estas son sustancias que presentan una elevada toxicidad o son carcinogénicas. Para mitigar estos riesgos, en la Unión Europea existen regulaciones y normativas que limitan la concentración de ciertos compuestos químicos en los envases y establecen límites de migración aceptables. Estas consideraciones para proteger la salud de los consumidores se encuentran recogidas en el Reglamento (UE) 10/2011 de la Comisión, de 14 de enero de 2011, sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos.

En base a lo expuesto anteriormente, podría ser esperable que un mayor número de ciclos de reprocesado aumentaran la migración de sustancias no deseables desde el envase hacia los alimentos contenidos por los envases, aumentando su riesgo toxicológico. Además, la funcionalidad del envase, así como su aspecto visual, también podrían verse afectados por la degradación sufrida los ciclos de reprocesado. El hecho de potenciarse el amarilleamiento del material o el desarrollo de opacidad, suelen ser atributos ópticos no deseables en envases alimentarios pudiendo suponer un rechazo por parte del consumidor (Agüero et al., 2019). Es por ello, que es de interés establecer la relación entre la funcionalidad del material, sus características ópticas y la cantidad de sustancias migrantes del biopolímero con el número de

ciclos de reprocesado realizados durante el reciclado mecánico, con el fin de garantizar envases seguros de estos biopolímeros para sus posibles aplicaciones como material de envasado en la conservación de alimentos.

2 OBJETIVO

El objetivo principal de este trabajo es evaluar el efecto del reprocesado termo-mecánico, para simular el reciclaje secundario, de los envases de PBS sobre sus propiedades físicas. En particular, dado que, en función de su nivel de reprocesamiento, el material puede experimentar cambios en sus propiedades físicas, se pretende determinar el número máximo de ciclos de reprocesado al que se puede someter los envases de este biopolímero, evitando que suponga un riesgo toxicológico para el consumidor. Para ello, se analizará la migración global empleando diferentes simulantes alimentarios y otros parámetros físicos como fluidez y color de los envases de PBS, para así relacionar su degradación termo-mecánica con su migración y establecer la potencial reciclabilidad de estos materiales.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 MATERIALES

El PBS comercial se suministró como FZ91 en forma de pellets por la empresa PTT MCC Biochem Co., Ltd. (Bangkok, Tailandia). El biopolímero presenta una densidad de 1,26 g/cm³ y un índice de fluidez (MFI) de 5 g/10 min (190 °C; 2,16kg), mientras que su punto de fusión es de 115 °C.

3.2 REPROCESADO EN MEZCLADORA

Los pellets de PBS inicialmente se secaron en una estufa de vacío (Modelo 207, J.P. SELECTA, S.A. Barcelona, España) a 70 °C durante 2 h. Seguidamente, se introdujeron en un desecador con silicagel (0 % de humedad relativa, HR), durante al menos 5 días, para eliminar el agua residual y evitar o minimizar la posible hidrólisis durante su procesado termo-mecánico.

Los ciclos de reprocesado del PBS se llevaron a cabo en una mini-mezcladora que presenta un sistema de doble rotor (HAAKE PolyLab QC, Thermo Scientific, Estados Unidos) (Figura 1).



Figura 1. Mini mezcladora HAAKE PolyLab QC de Thermo Scientific.

El reprocesado se realizó a una temperatura de 150 °C con unas velocidades de rotor de 50 rpm. El tiempo de mezclado de cada ciclo se fijó en 5 min. Esta etapa simula los procesos de extrusión que se realizan en la industria de los envases mediante el uso de materiales termoplásticos. La cantidad procesada de muestra por cada ciclo fue de 50 g. Para cada ciclo, la muestra se extrajo de la mezcladora y se almacenó en el desecador, seguidamente se limpió el equipo y se volvió a introducir la muestra para comenzar con el siguiente ciclo. Este proceso se repitió para cada muestra en función del número de ciclos a los que se sometió. Las muestras se etiquetaron como PBS-x, donde x varía de 1 a 10, representando el número de ciclos a los que se expuso la muestra, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Codificación asignada a las muestras según el número de ciclos y tiempo de mezclado acumulado.

| MUESTRA | Nº CICLOS | TIEMPO ACUMULADO DE MEZCLADO (min) |
|---------|-----------|------------------------------------|
| PBS-1 | 1 | 5 |
| PBS-3 | 3 | 15 |
| PBS-5 | 5 | 25 |
| PBS-7 | 7 | 35 |
| PBS-10 | 10 | 50 |

Tras pasar las muestras por la mezcladora, éstas fueron trituradas en frío, para que así el material presentase un tamaño adecuado para que fuera posible su conversión a films. Para ello, cada muestra fue triturada en un equipo de molienda (Thermomix, VORWERK, Wuppertal, Alemania) en un medio con nitrógeno líquido. Tras esta trituración, se obtuvo un polvo que se almacenó en un desecador a 25 °C y 0 % HR con silicagel durante un tiempo mínimo de 5 días (Figura 2).



Figura 2. Muestras de PBS en desecador.

3.3 PRENSA

La prensa se utilizó con el objetivo de transformar el polvo del polímero en los films de trabajo. La termo-compresión se realizó mediante una prensa hidráulica (Modelo LP20, Labtch Engineering Co. Ltd., Samutprakarn, Tailandia) (Figura 3), obteniéndose un total de 10 films por cada muestra. Para la realización de cada film se utilizaron aproximadamente 2,5 g de polvo, que se termo-comprimieron a 150 °C siguiendo las siguientes fases: precalentamiento de 5 min, compresión y calentamiento a aproximadamente 100 bares durante 4 min, y, finalmente, se enfrió durante 3 min hasta reducir la temperatura a 60 °C.

Para el correcto uso de la prensa se requirieron dos placas metálicas, dos láminas de teflón y un marco de teflón 16 cm de diámetro como marco para dar forma a los films. Se les dio a los films una forma circular inicial para que se pudiese expandir más fácilmente el biopolímero, en el caso de intentar producir directamente films cuadrados se corría el riesgo de que el material no se expandiera debidamente por toda el área, no llegando a los picos de este supuesto cuadrado. La disposición de estos materiales fue la siguiente: sobre la placa metálica inferior se colocó una lámina de teflón, seguidamente se añadió la lámina de teflón personalizada con el círculo (marco) en su interior y, dentro de éste, se colocaron 2,5 g de PBS en polvo. Posteriormente, se colocó encima otra lámina de teflón, con la que hacía contacto la placa metálica superior. El resultado fueron unos films circulares de aproximadamente 16 cm de diámetro, con un grosor de entre 115 y 130 μm , que se almacenaron, durante al menos 5 días, en desecador con silicagel a 25 °C y 0 % HR hasta su posterior uso.

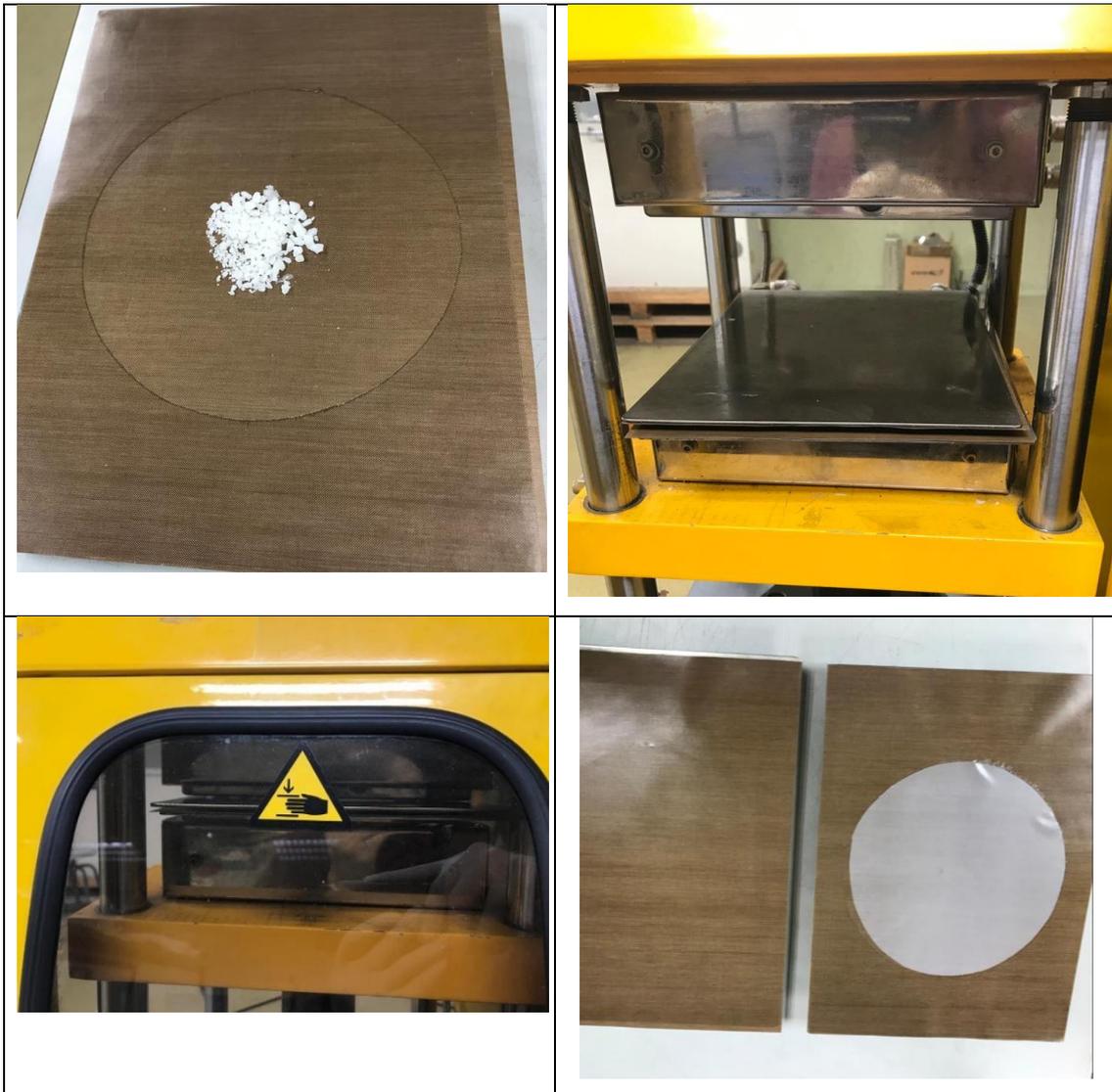


Figura 3. Proceso de formación de film en termocompresor.

3.4 MEDIDA DE ESPESOR

Como parte de la optimización, se midió el espesor de los films con la finalidad de asegurar que la variabilidad de espesor entre muestras fuera mínima y que los valores de migración global no fueran un factor dependiente del grosor del propio film.

Para ello, mediante un micrómetro electrónico digital (Modelo 14919, Palmer Micrométrico Digital, Comecta S.A. Barcelona, España) se recogieron 5 valores de espesor de diferentes partes de cada film, calculándose seguidamente media y desviación estándar de cada uno. Una vez obtenidos los datos de los 10 films que conforman una muestra PBS-x, se volvió a calcular promedio y desviación estándar del total, para agrupar los datos en un mismo valor por cada una de las cinco muestras. Los resultados confirmaron que la variabilidad de espesor entre films era mínima, descartando que este factor tuviera influencia sobre el valor de migración global.

3.5 DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE FLUIDEZ

El índice de fluidez o MFI (“Melt Flow Index”) es un parámetro empleado para determinar si el material termoplástico experimenta una degradación o escisión de cadenas. El MFI mide la cantidad o masa de polímero que se extruye a través de un orificio tras la aplicación de un peso (por ejemplo, 2,16 kg) a una temperatura dada (por ejemplo, 190 °C), expresándolo en g/10 min. Esta es una prueba simple, de bajo coste, que puede aportar información sobre la degradación de un polímero.

La medición del MFI se realizó siguiendo la Norma UNE-EN ISO 1133-1 (2012) con un equipo MFI-2000 (Qualitest International Inc., Lauderdale, Estados Unidos), según el estándar D1238 de ASTM (D1238, 2020), utilizando una boquilla de 1mm de diámetro y un peso de 2,16 kg, a una temperatura de 190 °C. El tiempo transcurrido entre dos mediciones consecutivas fue de 15 s. El nivel de degradación del PBS se calculó en función de la variación del valor de MFI calculando el índice de degradación de polímeros (PDI) (Rojas-González et al., 2015). PDI expresa la tasa de degradación debido al efecto de los ciclos de reprocesado, y se trata de una medida cuantitativa del nivel de estabilidad de un material polimérico (Tochacek et al., 2012). Dicho parámetro se estimó para cada muestra de PBS-x, siguiendo la ecuación 1:

$$PDI_x = abs\left[\frac{(MFI_1 + MFI_3 + \dots + MFI_x) - (x - 1) \times MFI_1}{(x + 1) \times MFI_1}\right] \quad (1)$$

Donde:

abs corresponde al valor absoluto;

x es el número de ciclos de reprocesado;

MFI_x es el índice de fluidez correspondiente a PBS-x, tras x ciclos de reprocesado.

La degradación es proporcional al PDI, un polímero no degradado presenta un PDI de 0, mientras que una degradación muy alta se relaciona con una PDI cercano a 1.

3.6 EVALUACIÓN ÓPTICA

La influencia de los ciclos de reprocesado en el color de los films de PBS se determinó a partir de la medida de color de los diferentes films empleando un espectro fotocolorímetro (Spectrophotometer CM-5, KONICA MINOLTA, Tokio, Japón). El espectrofotómetro fue calibrado con un fondo blanco y con un dispositivo de espejo para el negro (que evita el reflejo de la luz) obteniendo las coordenadas de color L*, a* y b*. La luminosidad (L*) varía de negro a blanco;

a^* representa el cambio entre verde y rojo, y b^* el cambio de azul a amarillo. También se evaluaron las propiedades colorimétricas y de transparencia mediante el cálculo del ángulo de tonalidad (h_{ab}^*) y el croma (C_{ab}^*), con las ecuaciones 2 y 3:

$$h_{ab}^* = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (2)$$

$$C_{ab}^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (3)$$

Los valores CIELab se obtuvieron para cada uno de los 10 films de cada muestra, repitiéndose tres medidas por cada film. A partir de estos valores, se determinaron los valores de diferencia de color (ΔE^*) entre las diferentes muestras de reprocesado y el valor inicial del film antes de ser reprocesado PBS-1 (L_0^* , a_0^* y b_0^*). La diferencia de color, ΔE^* , fue obtenida siguiendo la ecuación 4:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4)$$

El cambio de color se evaluó siguiendo la siguiente valoración (Stencel et al., 2018); Mokrzycki et al., 2011): diferencias de color imperceptibles ($\Delta E < 1$), sólo detectables por un observador experimentado ($1 \leq \Delta E < 2$), no detectables por un observador inexperto ($2 \leq \Delta E < 3,5$), diferencia claramente perceptible ($3,5 \leq \Delta E < 5$), y el observador nota fácilmente la diferenciación entre colores ($\Delta E \geq 5$).

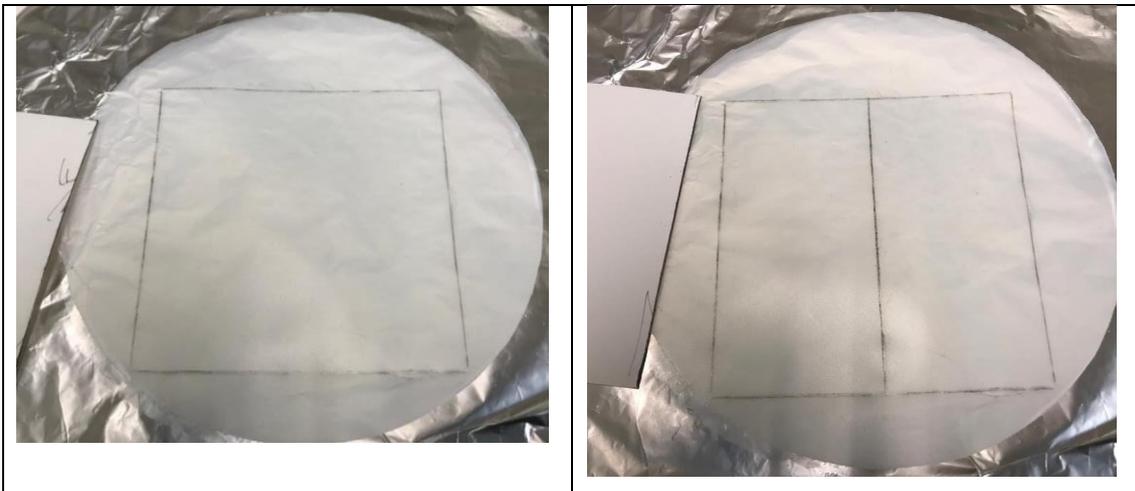
3.7 ENSAYO DE MIGRACIÓN

Se llevaron a cabo ensayos para calcular la Migración Global del material con 5 simulantes diferentes: agua (simulante A), ácido acético al 3% en agua (simulante B) etanol al 10% en agua (simulante C), etanol al 95% en agua (simulante D), e isooctano (simulante E). Estos dos últimos simulantes se emplean como sustitutivo del aceite. El ácido acético empleado para la preparación del Simulante B fue suministrado por Labkem (Labbox Labware S.L., Premia de Dalt, Barcelona, España), mientras que el etanol y el isooctano utilizados en los simulantes C, D y E, fueron suministrado por PanReac AppliChem (Panreac Química S.L.U, Castellar del Vallès, Barcelona, España).

Según la norma UNE-EN 1186-1 (2002) un ensayo de migración debe cumplir la equivalencia de 100 dm² de film por cada 100 ml de simulante en el que se sumerge. Para cumplir con este requisito se formaron films de 100 dm² cortando cada uno de ellos en

cuadrados de 10 cm por lado que, a su vez, se dividieron en 8 piezas de 2,5 cm x 5cm, como se observa en la Figura 4.

Estas 8 piezas se introdujeron en cubetas tipo Hellendahl, donde se añadieron 100 ml del simulante correspondiente en función del ensayo a realizar. Una vez llenas las cubetas Hellendahl con las piezas de un film y su determinado simulante, se cerraron cubriéndolas con parafilm para evitar las pérdidas de simulante por evaporación. Por la parte exterior se realizó una marca sobre el nivel del líquido, para comprobar que no se producían pérdidas por evaporación, y se introdujeron en el equipo correspondiente. Tal y como establece la norma UNE-EN 1186-3, las condiciones de trabajo seleccionadas fueron las siguientes: 10 días a 40 °C en estufa (Modelo 207, J.P. SELECTA, S.A. Barcelona, España) para los simulantes A, B, C y D, y de 2 días a 20 °C en cámara climática (Hotcold UC, J.P. SELECTA, S.A. Barcelona, España) para el simulante E. Estas condiciones corresponden con las condiciones de ensayo normalizadas OM2, que cubren el contacto del material con el alimento para todos los períodos de almacenamiento prolongado a temperatura ambiente o inferior, incluido el envasado en condiciones de llenado en caliente y/o el calentamiento hasta una temperatura T donde $70\text{ °C} \leq T \leq 100\text{ °C}$ durante un máximo de tiempo $t = \left(\frac{120}{2}\right)^{\frac{T-70}{10}}$ min.



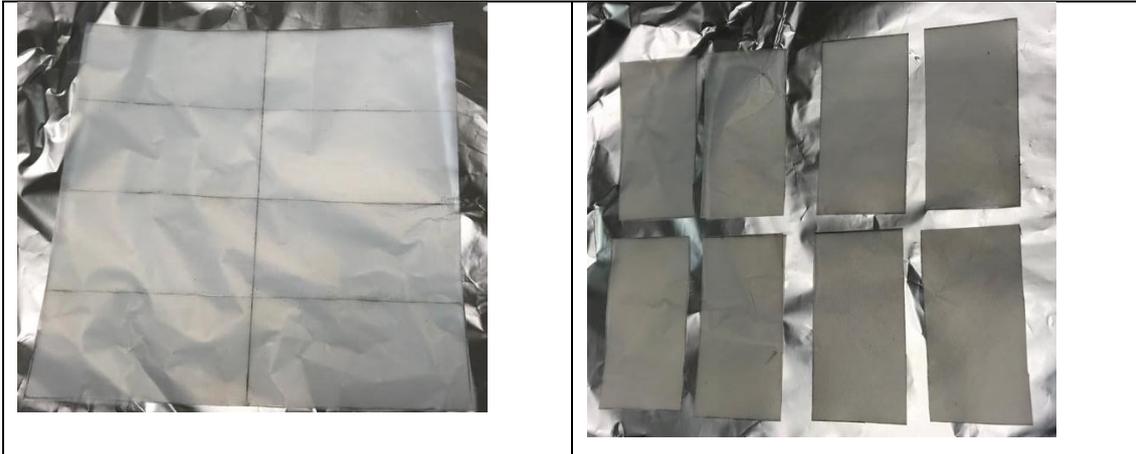


Figura 4. Recorte de piezas de un film.

Durante la duración del ensayo, la muestra se encontraba totalmente sumergida en el simulador (Figura 5). Tras el ensayo de migración, se sacaron las cubetas Hellendahl de la estufa o cámara climática, y se comprobó que la cantidad de simulante era la correcta. En el caso de que su nivel hubiera disminuido en más de 10 mm respecto a la marca inicial, se repitió el ensayo utilizando muestras nuevas. Posteriormente, se procedió a abrir la cubeta Hellendahl y se recuperaron los restos de simulante presente en la tapa, dejándolos gotear sobre la base de la cubeta. Siempre se siguió trabajando con, al menos, el 90% del volumen original de simulante y, en caso opuesto, se repitió el ensayo.





Figura 5. Cubetas Hellendahl antes y durante la migración.

Se dispuso de un vaso de precipitado para cada ensayo, marcado para su identificación (Figura 6). Estos se introdujeron en un horno a una temperatura controlada entre 105 °C y 110 °C, durante 30 min. Seguidamente los vasos se sacaron del horno y se introdujeron en un desecador, dejándose enfriar hasta temperatura ambiente. Después, se pesaron en una balanza analítica y se registró la masa de cada vaso individualmente. Este proceso se repitió hasta que las masas consecutivas individuales no difirieron en más de 0,5 mg, anotando dicha masa inicial del vaso de precipitado (m_{ai}). Una vez transcurrido el tiempo del ensayo de migración determinado, se sacaron las cubetas de la estufa, se retiraron las piezas de films y se traspasó el líquido al vaso de precipitado correspondiente. Estos vasos de precipitado se colocaron en una placa calefactora (Modelo Multimatic-9N, J.P. SELECTA, S.A. Barcelona, España) dentro de una campana extractora y los simulantes se evaporaron hasta alcanzar un volumen mínimo de simulante (Figura 7). La temperatura de evaporación se fijó en un rango de entre 90 °C y 100 °C para evitar pérdidas de muestra por ebullición o sobrecalentamiento de los residuos. Este proceso tuvo lugar durante un tiempo entre 20 min y 3 h dependiendo del tipo de simulante.



Figura 6. Cubetas Hellendahl con su correspondiente vaso de precipitado.



Figura 7. Evaporación de simulantes.

Tras la evaporación, se llevaron las muestras a la estufa a una temperatura de 40 °C durante 10 min. Después, se introdujeron en un desecador con silicagel, durante otros 10 min, con el fin de reducir la humedad y enfriar hasta temperatura ambiente. Finalmente, se pesaron en una balanza analítica (Modelo ABS 80-4, KERN ABS. Alemania) hasta registrar el peso fuera constante (m_{af}). La masa de residuo de cada ensayo tras la evaporación se calculó por la diferencia entre el peso del vaso vacío de precipitado antes de evaporar (m_{ai}) y el peso del vaso de precipitado tras la evaporación (m_{af}), de acuerdo a la ecuación 5:

$$m_a = m_{af} - m_{ai} \quad (5)$$

Para el cálculo de la migración global (M), expresada en mg/dm^2 , se determinó la masa del residuo de la muestra de ensayo tras la evaporación del simulante (m_a), la masa del residuo en el simulante sin muestra como control o blanco (m_b), y el área de la muestra expuesta (S), según la ecuación 6:

$$M = \frac{(m_a - m_b) \times 1000}{S} \quad (6)$$

Todas las medidas de migración se llevaron a cabo por duplicado.

3.8 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los datos experimentales se sometieron a un análisis de varianza (ANOVA) usando STATGRAPHICS Centurion XVI v 16.1.03 de StatPoint Technologies, Inc. (Warrenton, VA, EEUU). Se utilizó la diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher con un nivel de confianza del 95% (p -valor < 0,05), para estudiar si la cantidad de monómero que se desprendía del film tenía relación de dependencia con el número de ciclos de reprocesado y/o el tipo de simulante.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La degradación del PBS habitualmente se produce por un mecanismo de hidrólisis, tras la aplicación de altas temperaturas y/o cizalla en presencia de agua. En esta reacción se produce la rotura de las cadenas de polímero por su grupo éster, como se observa en la Figura 8.

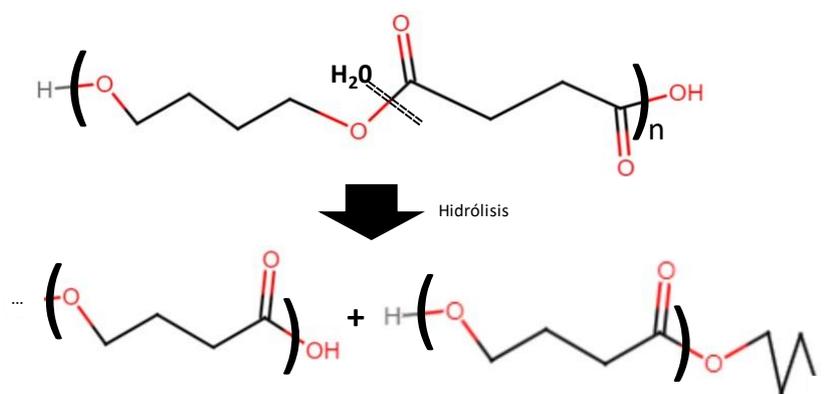


Figura 8. Esquema de hidrólisis del succinato de polibutileno.

Los efectos de la degradación hidrolítica se pueden estudiar mediante diferentes vías. La forma más sencilla es midiendo la viscosidad o fluidez del biopolímero, dado que el material degradado presenta un menor peso molecular. Esto se refleja en una mayor fluidez o menor viscosidad, dado que la movilidad molecular respecto al biopolímero virgen aumenta a causa del acortamiento de sus cadenas. Otra opción es observar el color del material tras el reprocesado, ya que la mayoría de plásticos degradados presentan una menor transparencia y un tono más oscuro o amarillento.

4.1 ÍNDICE DE FLUIDEZ

Tal y como se ha indicado anteriormente, el índice de fluidez (MFI) es un parámetro que puede aportar información sobre la degradación de un polímero, ya que el MFI es una medida de la velocidad de flujo, experimentando un aumento cuando el material se degrada. La causa de este cambio de velocidad se debe a la variación de la viscosidad del polímero. En particular, cuando el material se degrada, sus cadenas se segmentan en fragmentos de menor tamaño, lo

que conlleva que disminuya su viscosidad y, por consiguiente, aumenta la fluidez. A partir de los valores de MFI, se calcula el índice de degradación del polímero (PDI)

Los valores de MFI para las muestras y de PDI en función de la muestra PBS se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores de índice de fluidez (MFI) y índice de degradación del polímero (PDI).

| | MFI | PDI |
|---------------|--------------|--------|
| PBS-1 | 5,2 ± 0,2 | - |
| PBS-3 | 6,4 ± 0,2 | 0,0581 |
| PBS-5 | 7,3 ± 0,2 | 0,0594 |
| PBS-7 | 7,7 ± 0,2 | 0,1085 |
| PBS-10 | 10,63 ± 0,15 | 0,1643 |

La Figura 9 representa gráficamente la evolución de los valores de MFI en función del número de ciclos de reprocesado al que se somete el material. Se puede observar que el valor de MFI va aumentando progresivamente en función del número de reprocesados, desde 5,2 hasta 10,6, experimentando una mayor degradación entre el ciclo 7 y 10. Al estudiar los valores de PDI, su máximo valor se observa a los 10 ciclos de reprocesado (PDI=0,16), lo que podría indicar que el material se encuentra todavía poco degradado, al encontrarse todos los PDI cercanos a 0. Atendiendo a estos valores, se puede afirmar que el biopolímero analizado experimenta una mayor degradación a partir del décimo ciclo, pero que todavía este valor se encuentra muy alejado del valor 1, que indica una elevada degradación.

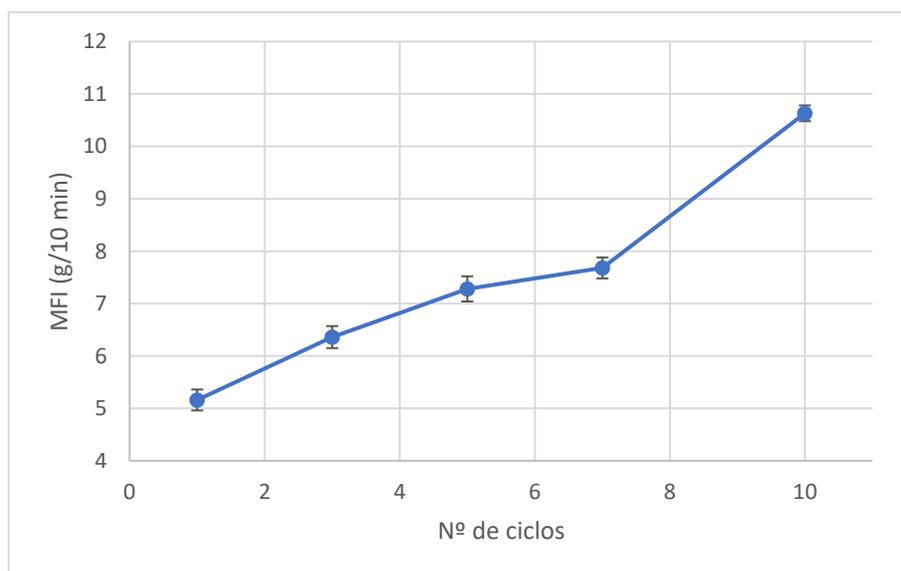
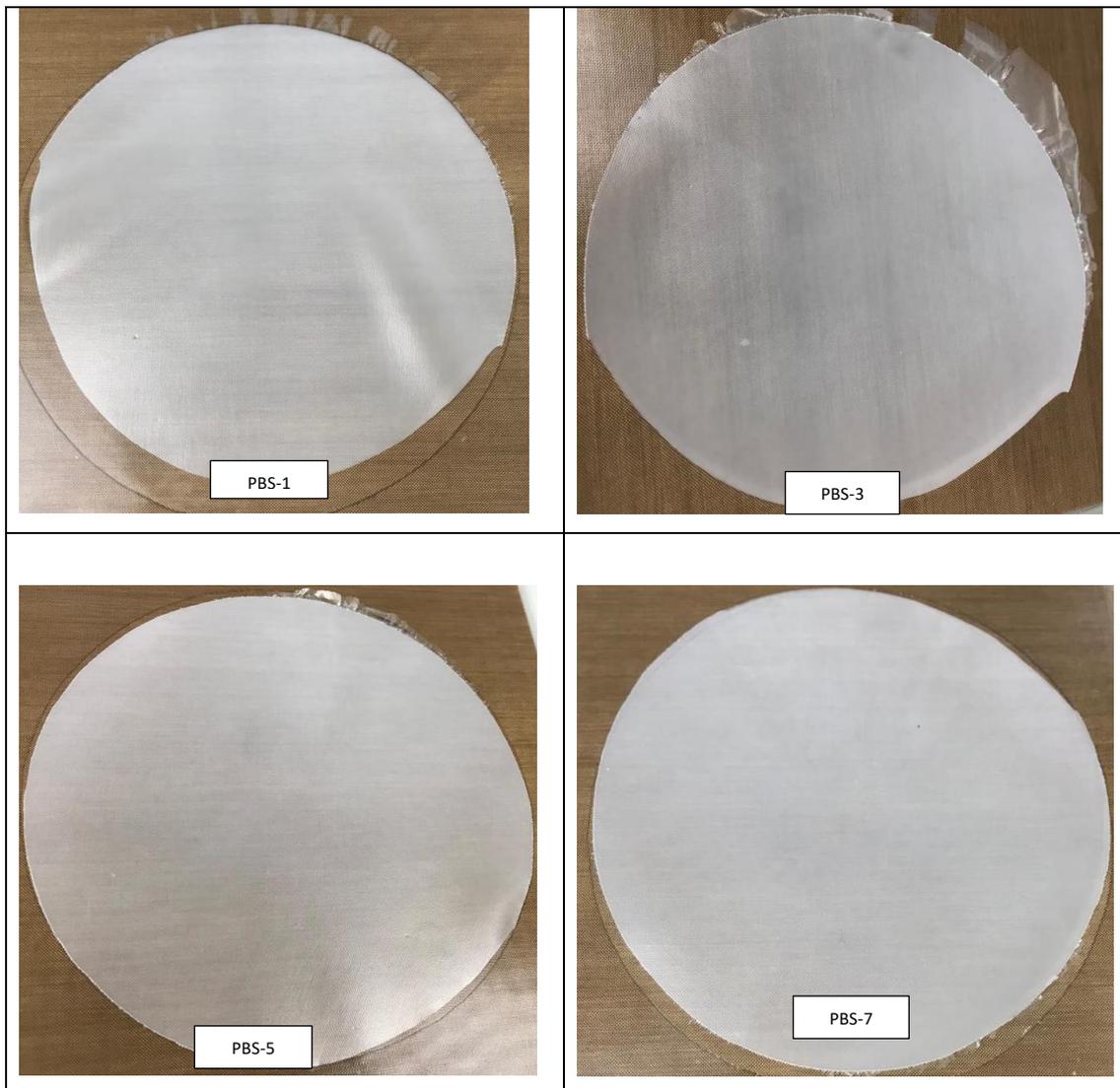


Figura 9. Evolución índice de fluidez (MFI).

4.2 PROPIEDADES ÓPTICAS

El aspecto visual que presentan los envases o artículos plásticos desechables tras el reprocesado de los polímeros es fundamental para su nueva puesta en el mercado y es un parámetro que va a influir altamente sobre el consumidor. Como se ha mencionado anteriormente, el color del polímero tiene una relación directa con la degradación, ya que cuando esto sucede el material se vuelve hacia un tono más oscuro o amarillento. La apariencia de las piezas de PBS obtenidas por la termocompresión tras los diferentes ciclos de reprocesamiento se observan en las Figuras 10.



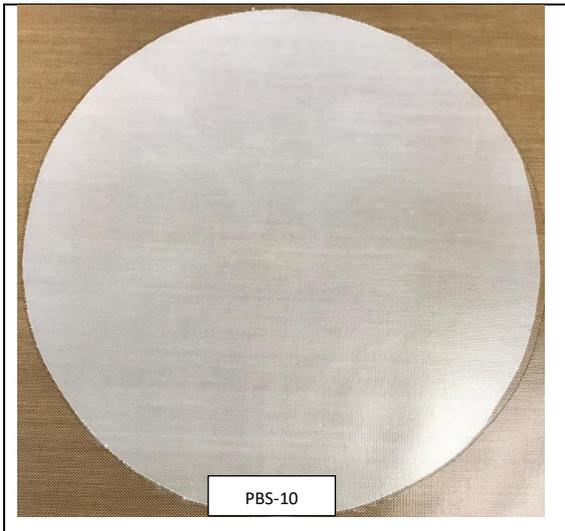


Figura 10. Muestras de film tras prensado.

Se puede observar que, a simple vista, no se aprecian cambios significativos en el color de las muestras según el número de reprocesados. Para cuantificar esta apreciación, se evaluó el color de los films de PBS mediante colorimetría. La Tabla 3 indica los valores promedio de las coordenadas de color $L^*a^*b^*$, el tono y el croma, así como la variación de color ΔE^*_{ab} con respecto a la muestra inicial, PBS-1, que representa las diferencias de color en comparación con la muestra sin reprocesar o simular su reciclaje.

Tabla 3. Valores de colorimetría.

| | L^* | a^* | b^* | h_{ab}^* | C_{ab}^* | ΔE^* |
|---------------|------------------|-----------------|------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| PBS-1 | $78,44 \pm 0,33$ | $3,05 \pm 0,09$ | $-4,55 \pm 0,16$ | $303,84 \pm 1,04$ | $5,48 \pm 0,16$ | - |
| PBS-3 | $77,41 \pm 0,30$ | $2,34 \pm 0,04$ | $-5,28 \pm 0,14$ | $293,90 \pm 0,41$ | $5,78 \pm 0,14$ | $1,45 \pm 0,42$ |
| PBS-5 | $77,65 \pm 0,55$ | $2,17 \pm 0,08$ | $-4,76 \pm 0,15$ | $294,50 \pm 0,36$ | $5,23 \pm 0,17$ | $1,20 \pm 0,22$ |
| PBS-7 | $77,99 \pm 0,86$ | $2,30 \pm 0,16$ | $-4,98 \pm 0,26$ | $294,83 \pm 0,43$ | $5,48 \pm 0,30$ | $0,97 \pm 0,98$ |
| PBS-10 | $76,66 \pm 0,51$ | $2,35 \pm 0,12$ | $-4,66 \pm 0,12$ | $296,76 \pm 0,57$ | $5,22 \pm 0,16$ | $1,92 \pm 0,61$ |

L^* : luminosidad ($L^*=0$ negro, $L^*=100$ blanco), a^* coordenadas entre rojo (+) y verde (-), b^* coordenadas entre amarillo (+) y azul (-)

El valor de luminosidad (L^*) de los films fue similar en todos los casos con valores próximos a 77, indicando que el color blanquecino de los films se mantuvo a lo largo de los reprocesados. Los valores obtenidos en el espacio CIE- $L^*a^*b^*$ de las coordenadas de color a^* y b^* , indican una ligera inclinación hacia el color azul (b entre -4 y -5) con un tono rojo suave (a^* : 2-3). Estos valores se corresponden con un ángulo de tonalidad (h_{ab}^*) entre 294 y 303, lo que se traduce en color azulado, con un matiz ligeramente rojo. En cuanto al croma o saturación de color (C_{ab}^*) fue similar en todas las muestras, con resultados sobre 5,50. Al analizar los resultados de diferencias de color (ΔE^*) entre la muestra inicial y el resto de los films reprocesados, se observa como las diferencias de color podrían considerarse prácticamente inapreciables, ya que estas sólo pueden ser apreciadas por un observador con experiencia ($1 \leq$

$\Delta E < 2$). Estos valores demuestran que el número de ciclos realizados no provocaron una degradación suficiente en las propiedades ópticas del PBS, manteniéndose el color inicial del biopolímero durante los reprocesados.

4.3 MIGRACIÓN GLOBAL

Tras el sucesivo reprocesado, debido a la degradación termo-mecánica, las cadenas de la macromolécula de PBS son susceptibles de fragmentarse en otras más cortas, liberando fundamentalmente oligómeros (moléculas del éster butilen succinato), los monómeros que las forman (ácido succínico y 1,4-butanodiol), además de aditivos (por ejemplo, plastificantes) y/o incluso productos de la degradación. Estos compuestos libres, de menor peso molecular, son los que tienen la capacidad de migrar hacia el alimento y plantear un problema toxicológico. El ácido succínico se encuentra en algunos alimentos y se considera seguro para la población, presenta una baja toxicidad aguda, con una dosis letal media (DL_{50}) oral superior a 10 g/kg de peso corporal, por lo que son necesarias altas cantidades para causar efectos tóxicos agudos. Por su parte, el 1,4-butanodiol a altas concentraciones puede ser tóxico, aunque su dosis letal media es mayor (20 g/kg de peso corporal), provoca irritación y alergia, puede suponer daños renales y hepáticos, y tiene propiedades genotóxicas. El éster butilen succinato presenta una toxicidad similar al de los compuestos libres que lo forman (ácido succínico y 1,4-butanodiol) por lo que, en caso de migración del éster hacia el alimento, la rotura del enlace por calentamiento provocaría la liberación de los compuestos y, por lo tanto, de sus características tóxicas. Estos residuos son los que potencialmente pueden migrar del film durante el ensayo de migración. En este sentido, la Figura 11 muestra el residuo obtenido tras uno de los ensayos de migración, a modo de ejemplo.



Figura 11. Residuos del ensayo de migración en vasos de precipitado.

Durante este trabajo se han realizado pruebas para determinar la migración global para tres simulantes alimentarios que equivalen a alimentos acuosos o de elevada actividad de agua (A: agua, B: ácido acético al 3% en agua, C: etanol al 10% en agua), y dos que simulan alimentos grasos (D: etanol al 95% en agua y E: isooctano). La migración global es la cantidad total de sustancias (migrantes) que pueden llegar al alimento desde el material. En este sentido, el control de la migración global permite verificar la inercia del material en contacto con los alimentos, mientras que el control de la migración específica es empleado para descartar problemas de toxicidad asociados a sustancias concretas. En general, las empresas calculan primero la migración global del material y, según el valor obtenido, toman la decisión de establecer o no la migración específica. Esto es especialmente importante en los casos en los que se supera el límite legislativo para el global, dado que, generalmente, los métodos para la específica son más largos y caros.

El Reglamento (UE) Nº 10/2011 de la Comisión de 14 de enero de 2011, sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos, y sus posteriores modificaciones, para el simulante ensayado en las condiciones de exposición evaluadas, el límite de migración se establece en 10 mg por cada dm² de superficie en contacto con el alimento. En las Figuras 12-14 se muestran los valores de migración global, para todos los ciclos de reprocesado estudiados, están por debajo del límite establecido.

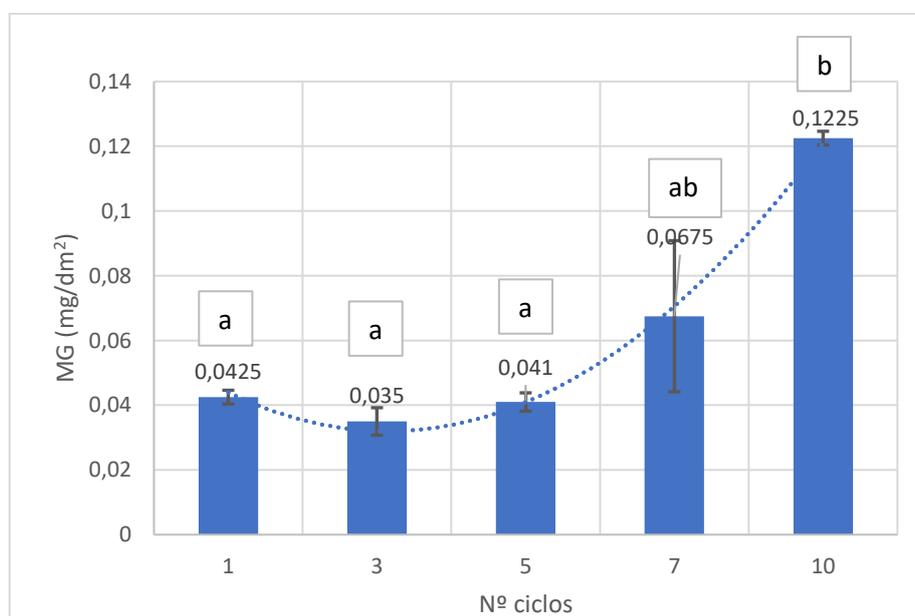


Figura 12. Evolución de migración global (MG) en función del ciclo para el simulante agua. Letras diferentes indican la existencia de diferencias significativas según el número de ciclos de reprocesado ($p < 0.05$).

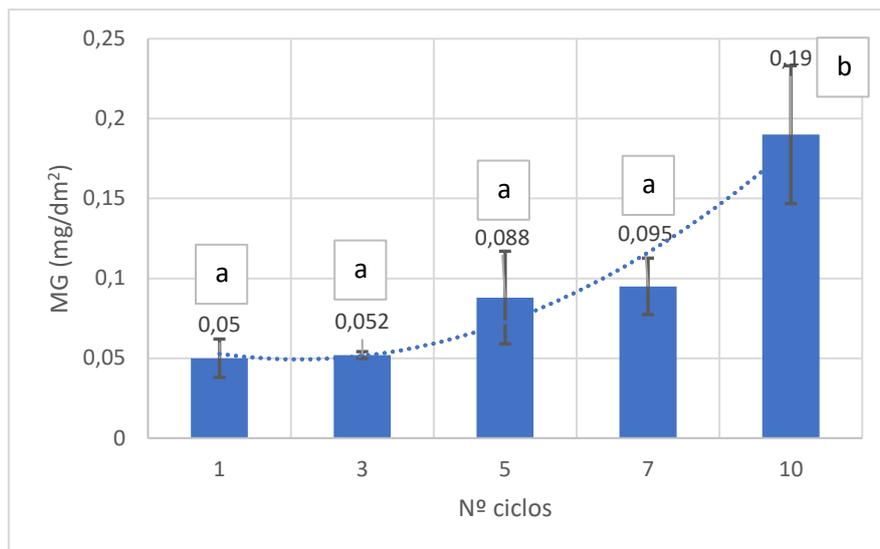


Figura 13. Evolución de migración global (MG) en función del ciclo para el simulante agua-ácido acético 3%. Letras diferentes indican la existencia de diferencias significativas según el número de ciclos de reprocesado ($p < 0.05$).

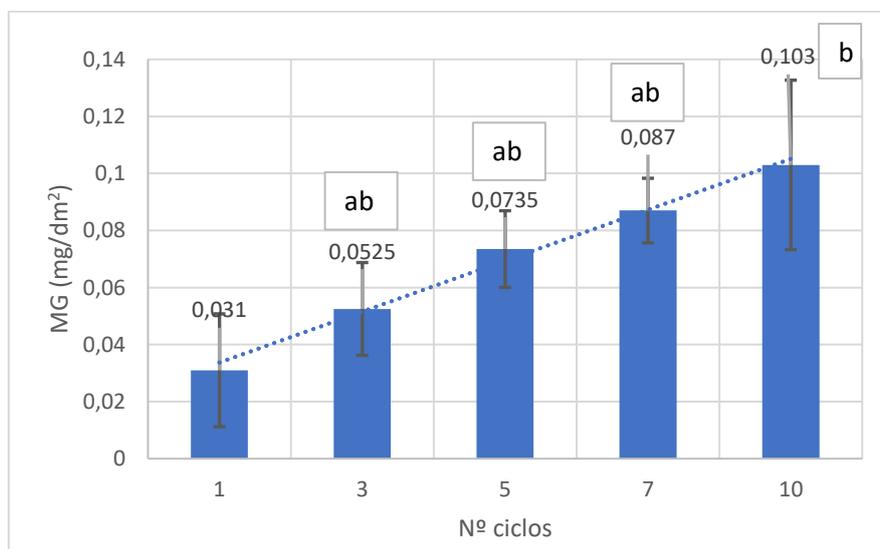


Figura 14. Evolución de migración global (MG) en función del ciclo para el simulante agua-etanol 10%. Letras diferentes indican la existencia de diferencias significativas según el número de ciclos de reprocesado ($p < 0.05$).

El ácido acético al 3% en agua fue el simulante donde mayor cantidad de migrante se registró por muestra, obteniéndose su valor máximo a los 10 ciclos de reprocesado (PBS-10: 0,19 mg/dm²) (Figura 15). A pesar, de ser el valor máximo registrado, este dato dista mucho del límite establecido en el Reglamento (UE) N° 10/2011, donde se marca el máximo admisible en 10 mg/dm². Por su parte, el simulante agua-etanol 10% sigue una tendencia lineal desde 0,031mg/dm² (PBS-1) hasta 0,1030 mg/dm² (PBS-10). En esta última muestra, migra menos material que el simulante agua (0,1225 mg/dm²) que mantuvo sus resultados más constantes hasta la muestra PBS-10, en la que se observa una notable subida. Los resultados del análisis estadístico muestran la existencia de diferencias significativas en la migración en función de los ciclos. En el caso del simulante ácido acético al 3% en agua, los valores se mantienen en

intervalos cercanos hasta el ciclo 7 y es en el último ciclo el que muestra diferencias significativas con el resto. Por parte del simulante agua, los valores son similares durante los 5 primeros ciclos, experimentando diferencias significativas en el séptimo y décimo ciclo. Para el simulante de etanol al 10% en agua, se observa un crecimiento lineal ascendente en el que los ciclos 3,5 y 7 muestran diferencias significativas con el de 1 ciclo y con el de 10 ciclos.

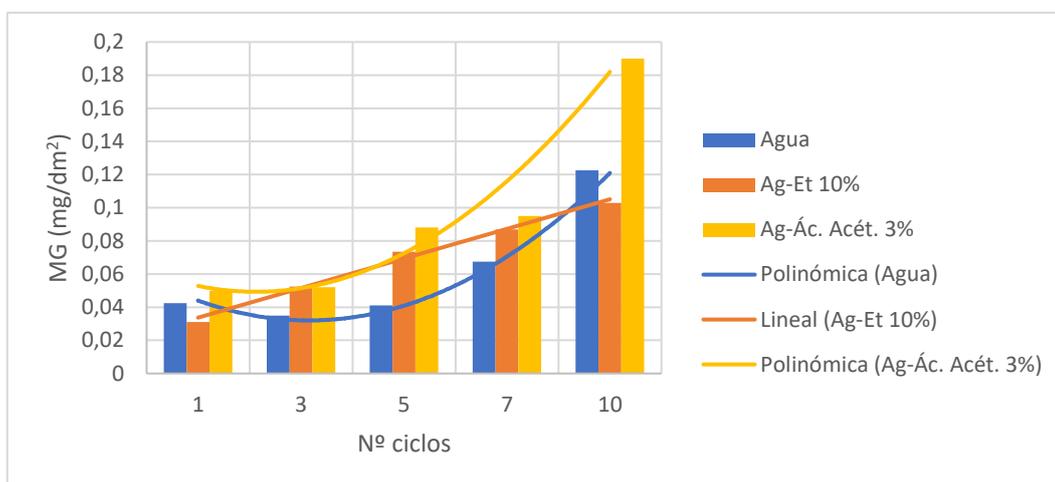


Figura 15. Comparación migración global según el número de ciclos y simulante acuoso.

Según la UNE-EN-1186-1, para los ensayos con simulantes que sustituyen alimentos grasos se actuará de diferente modo en función de los resultados finales. Si los resultados se encuentran por debajo de 10 mg/dm² no debe haber diferencias de más de 3 mg/dm² entre muestras. Si, por el contrario, los valores son mayores de 10 mg/dm², los resultados no deben distar más de un 30% respecto de la media final. Revisando los resultados, todos se encuentran muy por debajo de 10 mg/dm². Se puede comprobar que las diferencias entre los 10 ciclos de reprocesado fueron inferiores a 3 mg/dm² (PBS-1 y PBS-10), tal y como se muestra en la Tabla 4. En este sentido, se podría afirmar que los biopolímeros analizados, para los simulantes de alimentos grasos cumplen con la norma UNE-EN-1186-1.

Tabla 4. Diferencia de migración global (MG) entre PBS-1 y PBS-10 para simulantes de alimentos acuosos.

| | PBS-10 (mg/dm ²) | PBS-1 (mg/dm ²) | ΔPBS 10-1 (mg/dm ²) |
|------------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| AGUA-ETANOL 95% | 0,128 | 0,0985 | 0,0295 |
| ISOCTANO | 0,0305 | 0,0045 | 0,026 |

Comparando los resultados de los simulantes para alimentos grasos (Figuras 16 y 17), se observa que ambos mantienen sus resultados cercanos en las cuatro primeras muestras y sufren un aumento de la migración en la última, aunque los valores en agua-etanol 95% son mucho mayores. En el caso de éste, se mantienen en torno a 0,1 mg/dm² desde PBS-1 a PBS-7, y

0,128mg/dm², es su valor más alto en PBS-10. Para el isooctano, los valores son mucho menores, las cuatro primeras se encuentran en un rango entre 0,0045-0,0095 mg/dm², y en PBS-10 la migración global es de 0,0305 mg/dm², un valor mayor respecto a las muestras anteriores. Sin embargo, se mantiene en valores bajos al compararlo con el resto de simulantes para la misma muestra. El estudio estadístico corrobora estos datos al no presentar diferencias significativas hasta el último ciclo.

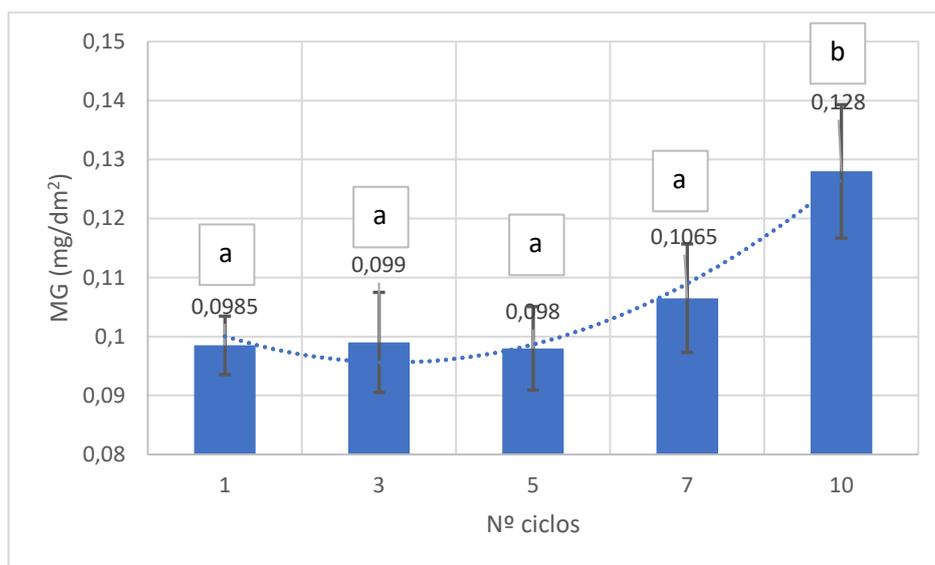


Figura 16. Evolución de migración global (MG) en función del ciclo para el simulante agua-etanol 95%. Letras diferentes indican la existencia de diferencias significativas según el número de ciclos de reprocesado ($p < 0.05$).

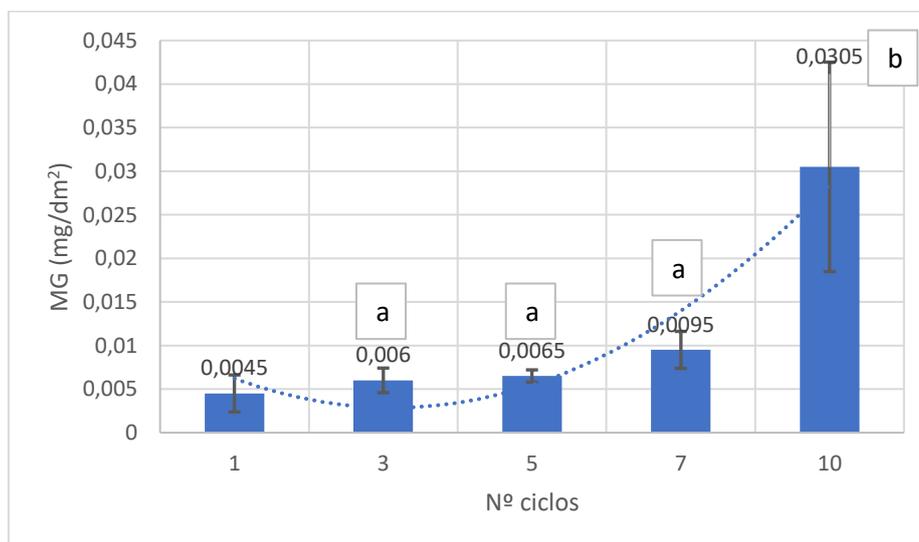


Figura 17. Evolución de migración global (MG) en función del ciclo para el simulante isooctano. Letras diferentes indican la existencia de diferencias significativas según el número de ciclos de reprocesado ($p < 0.05$).

Estos resultados guardan relación con estudios del número de ciclos de reprocesamiento de otros biopolímeros. Según un estudio de la influencia de los ciclos de reprocesamiento en las

propiedades del PLA, este poliéster apenas sufre degradación durante los 3 primeros reprocesados, y es con más de cuatro reprocesados cuando el material experimenta cambios que afectan a sus propiedades que conllevan a una degradación significativa (Agüero et al., 2019). Al comparar con el presente estudio, guarda similitud en que los 3 primeros ciclos la degradación es muy baja, pero no es hasta el décimo ciclo cuando aparece una diferencia notable en la degradación. Comparando ambos estudios, podría establecerse que el PBS presentaría una mayor capacidad de resistencia a la degradación que el PLA.

Con el objetivo de establecer el efecto del número de ciclos y del tipo de simulante sobre el valor de migración global, se llevó a cabo el análisis estadístico de los resultados empleando un análisis de varianza (ANOVA) multifactorial, considerando como variable el valor de migración global y como factores el número de ciclos y el simulantes, así como la interacción entre ambos factores. La Tabla 5 muestra los resultados obtenidos en el tratamiento estadístico de los resultados.

Tabla 5. Resultados F-ratio y p-valor.

| Nº CICLOS (N) | | SIMULANTE (S) | | NxS | |
|----------------------|---------|----------------------|---------|------------|---------|
| F-ratio | p-valor | F-ratio | p-valor | F-ratio | p-valor |
| 22,30 | 0,000 | 46,95 | 0,000 | 2,65 | 0,0142 |

Los resultados obtenidos indican que ambos factores afectarían significativamente a los valores de la migración global, siendo el tipo de simulante el factor que tiene un mayor efecto sobre la migración del material, de forma que es importante conocer las propiedades y naturaleza del alimento con el que puede entrar en contacto el biopolímero para determinar la inercia del material en condiciones reales. En la Figura 18 se puede comprobar la importancia del tipo de simulante, ya que comparándolos se observa que la migración es mucho mayor en el simulante D (agua-etanol 95%), que en el simulante E (isooctano).

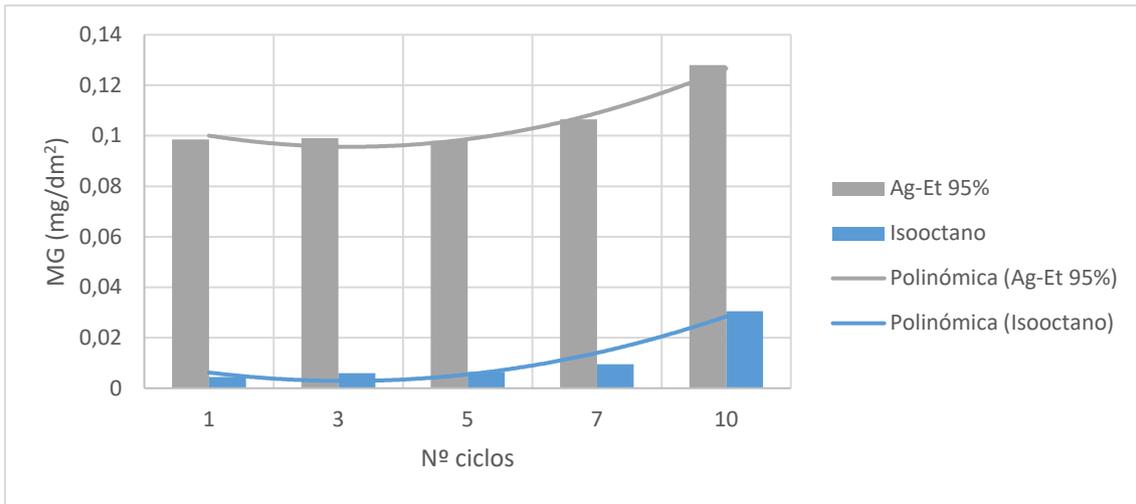


Figura 18. Comparación migración global según el número de ciclos y simulante alimento graso.

4.4 DETERMINACIÓN DEL LÍMITE DE CICLOS DE REPROCESADO

Para obtener el límite del número de ciclos de reprocesados, se representó el número de ciclos frente a la migración global (mg/dm^2) y, posteriormente, se realizó un ajuste para obtener una ecuación de tendencia. Según el ajuste de los resultados, se determinó si seguía una tendencia lineal ($y=a+bx$) o polinómica de grado 2 ($y=ax^2+bx+c$), donde “y” representa el valor de migración global y “x” el número del ciclo de reprocesado. Para calcular el ciclo de reprocesado límite consideró la necesidad de cumplir el límite legal ($y=10 \text{ mg}/\text{dm}^2$) para cada simulante.

En el simulante agua, se observó que los valores siguen una línea polinómica, $y = 0,0017x^2 - 0,0101x + 0,0502$. Para $y=10 \text{ mg}/\text{dm}^2$, resultó un valor de $x=79,53$ ciclos. En este simulante, por lo tanto, el límite legal se sobrepasaría a partir de los 79 ciclos de reprocesado (Figura 19).

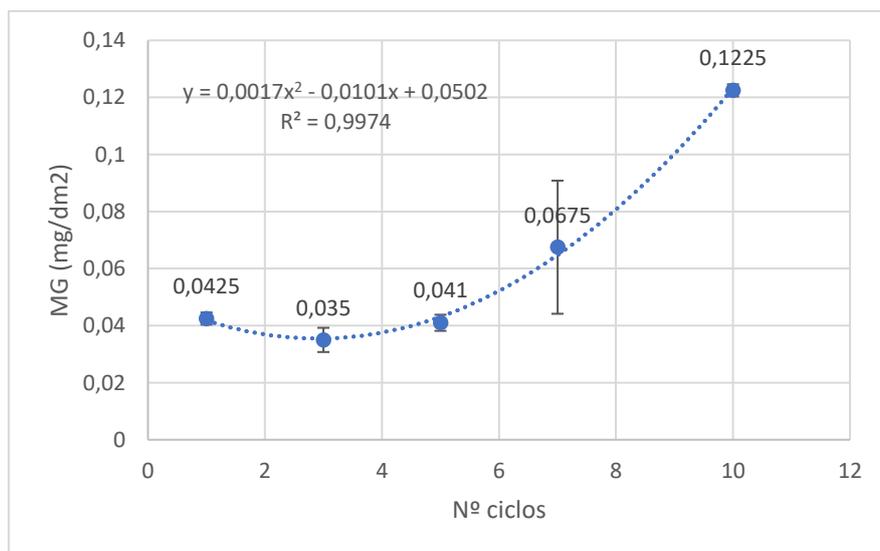


Figura 19. Evolución de migración global (MG) en función del ciclo para el simulante agua.

Según la Figura 20, el simulante agua-ácido acético 3% se ajusta correctamente a una línea polinómica, $y=0,0019x^2 - 0,0054x + 0,0545$. Si $y=10 \text{ mg/dm}^2$, entonces $x=73,78$ ciclos. Para el simulante B, se podría reprocesar el polímero 73 veces sin sobrepasar el límite legal.

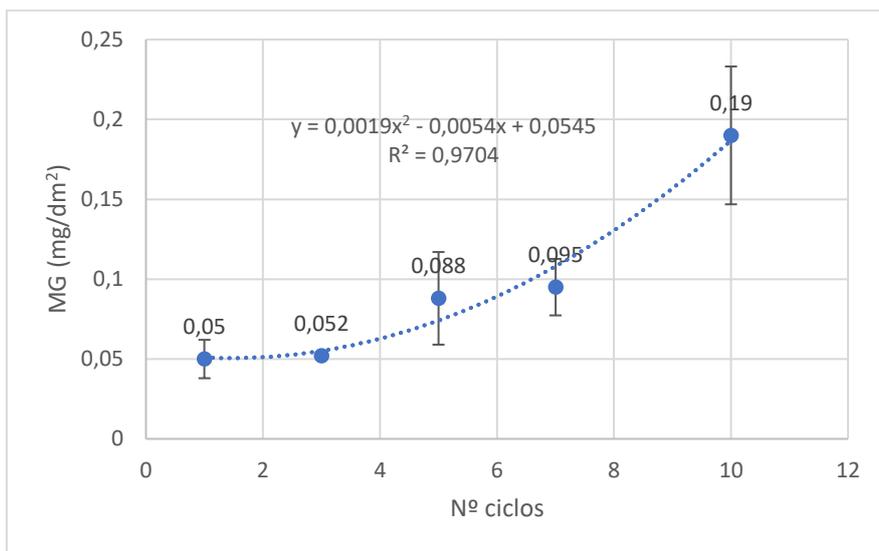


Figura 20. Evolución de migración global (MG) en función del ciclo para el simulante agua-ácido acético 3%.

Según la Figura 21, los valores para el simulante C (agua-etanol 10%) se ajustaron adecuadamente a una línea recta, $y = 0,008x + 0,0278$. Para $y=10 \text{ mg/dm}^2$, $x=1246,53$ ciclos. De esta forma, para este simulante, será a los 1247 ciclos cuando se alcance el límite legal.

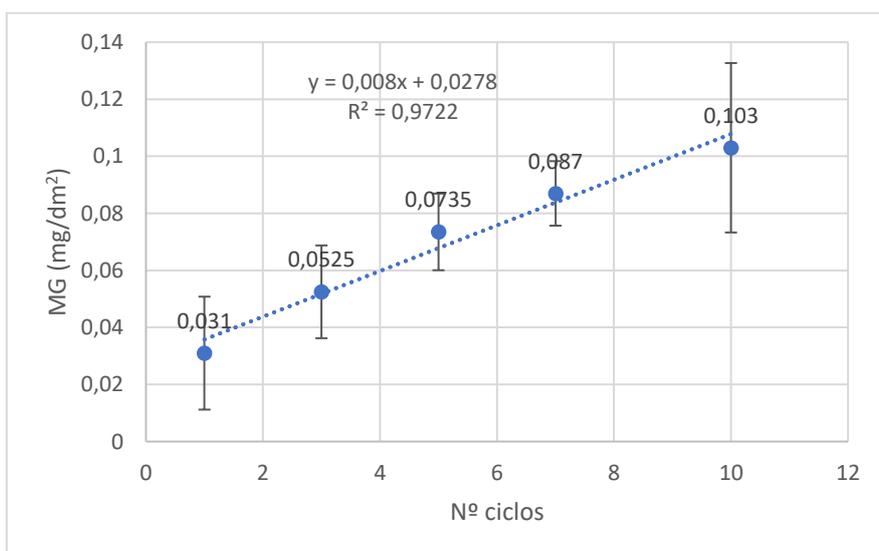


Figura 21. Evolución de migración global (MG) en función del ciclo para el simulante agua-etanol 10%.

Para el simulante D (agua-etanol 95%), los valores se ajustaron a una línea polinómica, $y = 0,0037x^2 - 0,0154x + 0,1118$. Para $y=10 \text{ mg/dm}^2$, se determinó $x=53,82$ ciclos. Por lo tanto, en agua-etanol 95%, se podrían reprocesar hasta 53 veces los films de PBS antes de exceder el límite de migración global (Figura 22).

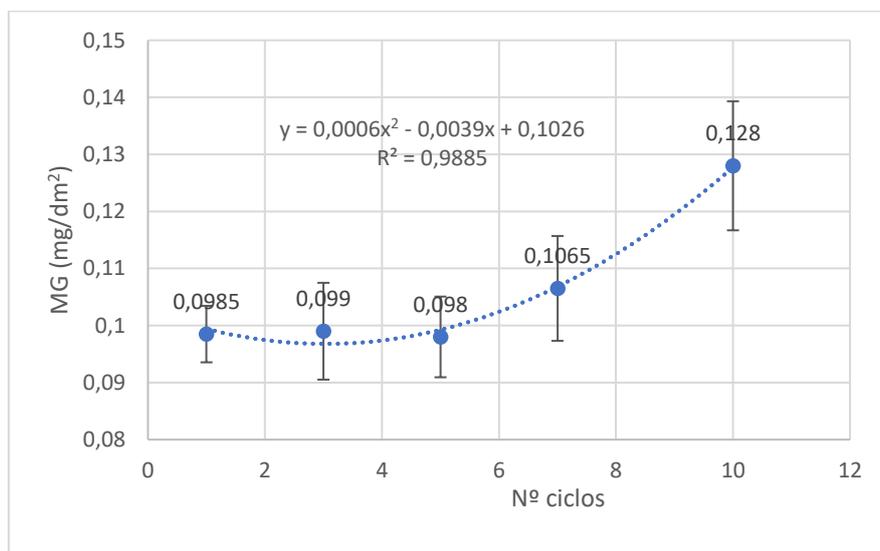


Figura 22. Evolución de migración global (MG) en función del ciclo para el simulante agua-etanol 95%.

El último simulante (isooctano), según se observa en la Figura 23, siguió una línea polinómica, $y=0,0005x^2 - 0,0032x + 0,0085$. Para $y=10 \text{ mg/dm}^2$, resultó $x=144,60$ ciclos. Por lo que para el simulante E, el límite legal se alcanzaría para 145 ciclos de reprocesado.

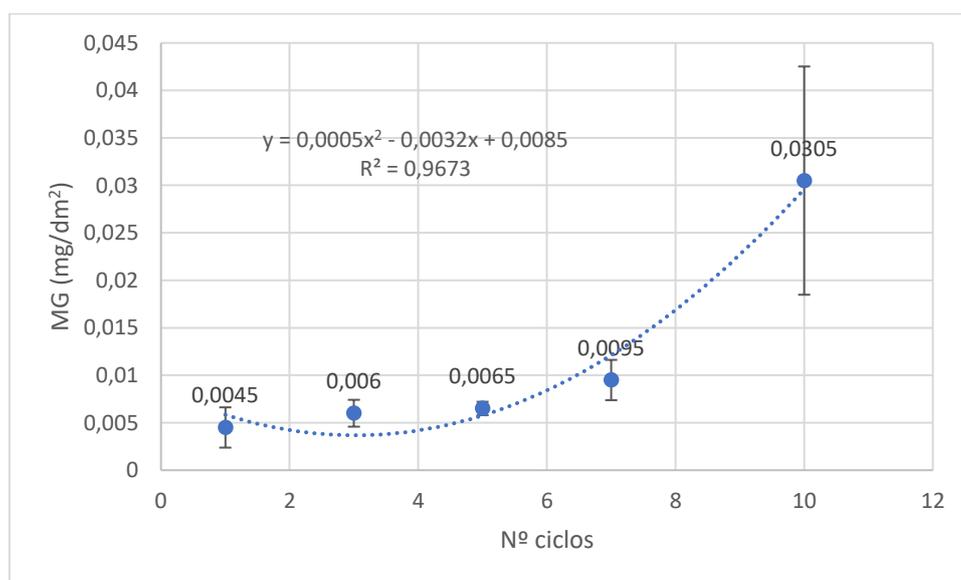


Figura 23. Evolución de migración global (MG) en función del ciclo para el simulante isooctano.

Una vez analizados los resultados, se comprueba que el simulante donde se alcanza el límite de migración a un número menor de ciclos de reprocesado es el etanol al 95% en agua. Por lo tanto, para envases en contacto con alimentos grasos o bebidas alcohólicas el material reciclado podría exceder el límite legal relativamente rápido, y por lo tanto asociar riesgos toxicológicos. En particular, a partir de los 53 reprocesados o ciclos de reciclaje de envases 100% compuestos por PBS se superaría este límite legal. Por parte de los simulantes acuosos, el que menor capacidad de reprocesado presenta es el ácido acético al 3%, con únicamente 73 ciclos de reprocesado.

5 CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha estudiado la influencia de los ciclos de reprocesado en las propiedades físicas y sobre la migración global de películas de PBS preparadas por termo-compresión. Los resultados han evidenciado que el reprocesado provoca cierta degradación de los biopolímeros, especialmente a partir del séptimo ciclo el material, aunque los valores de PDI demuestran que la degradación todavía es leve para los ciclos estudiados. En el caso del PBS, se ha comprobado que el efecto de la degradación termo-mecánica de las propiedades ópticas es mínimo, de forma que tras 10 ciclos de reprocesado los cambios en el color de los films de PBS apenas podrían ser detectado por los consumidores. A partir de los 10 ciclos de reprocesado, el material de PBS experimenta una migración de tres a cuatro veces superior en comparación con su primer ciclo para todos los ensayos realizados. Sin embargo, la cinética de degradación durante el reprocesado ha demostrado ser un proceso relativamente lento, ya que podría soportar alrededor de 70 ciclos de reprocesado sin que la migración pueda suponer un problema legal a nivel toxicológico. Asimismo, el tipo de alimento que entrará en contacto con el material debe ser considerado debido al impacto que ha demostrado tener el simulante sobre los valores de migración global. Finalmente, los resultados de migración sugieren unas tasas de reciclabilidad para los envases de PBS de entre 50 y 100 ciclos, similar al de otros poliésteres y especialmente adecuada si se destinada a conservar alimentos acuosos y de bajo contenido alcohólico. Por lo tanto, el PBS presenta una estabilidad suficiente para contribuir al desarrollo de envases sostenibles cumpliendo con las bases de la Economía Circular y garantizando una seguridad alimentaria.

6 REFERENCIAS

Aeschelmann, F. C. (2015). Bio-based building blocks and polymers in the world. *Status quo and trends towards 2020, nova-Institut GmbH*.

- Agüero, A. M.-C.-G. (2019). Study of the Influence of the Reprocessing Cycles on the Final Properties of Polylactide Pieces Obtained by Injection Molding Polymers. *Polymers*, 12,821.
- Borovikov, P., Sviridov, A., Antonov, E., Dunaev, A., Krotova, L., Fatkhudinov, T., & Popov, V. (2019). Model of aliphatic polyesters hydrolysis comprising water and oligomers diffusion. *Polym. Degrad. Stab.*, 70-78.
- Carbokarst, D., & Yang, Y. (2006). Molecular modeling study of the resistance of pla to hydrolysis based on the blending of plla and pdla. *Polymer*, 47,4845-4850.
- D1238, A. (2020). Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. *ASTM International*. <https://www.astm.org/d1238-13.html> 01/06/2023.
- European Standardization (2002). Materials and articles in contact with foodstuffs. Plastics. Part 1: Guide to the selection of conditions and test methods for overall migration. UNE-EN 1186-1:2002.
- European Standardization (2002). Materials and articles in contact with foodstuffs. Plastics. Part 3: Test methods for overall migration into aqueous food simulants by total immersion. UNE-EN 1186-3:2002.
- European Standardization (2012). Plastics. Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow (MVR) of thermoplastics. Part 1: Standard method. ISO 1133-1:2011.
- Gamez, M. J. (2022). Objetivos y metas de desarrollo sostenible - Desarrollo Sostenible. Desarrollo Sostenible. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/#> 03/06/2023
- Geueke, B., Groh, K., & Muncke, J. (2018). Food packaging in the circular economy: Overview of chemical safety aspects for commonly used materials. *J. Clean. Prod.*, 491-505.
- Han, S.-I., Yoo, Y., Kim, D., & Im, S. (2004). Biodegradable aliphatic polyester ionomers. *Macromol. Biosci*, 4,200-207.
- Dedieu, C. A. (2022). Recycled Poly(hydroxybutyrate-co-valerate) as Food Packaging: Effect of Multiple Melt Processing on Packaging Performance and Food Contact Suitability. *Polymers and the Environment*, 1019.
- Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M., Selke, S., Ngouajio, M., & Fernandez, R. (2010). Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. *Polym. Degrad. Stab*, 95, 2641-2647.
- Kik K, B. B. (2020). Polystyrene nanoparticles: sources, occurrence in the environment, distribution in tissues, accumulation and toxicity to various organisms. *Environ Pollut*, 262:114297.
- Marian Zenkiewicz, J. R. (2009). Characterisation of multi-extruded poly(lactic acid). *Polymer Testing*, 412-418.
- Mohanty, A.K., Wu, F., Mincheva, R., Hakkarainen M., Raquez J.M., Mielewski D.F., Narayan R., Netravali A.N. & Misra M. (2022) Sustainable polymers. *Nat Rev Methods Primers* 2, 46.
- Mokrzycki, W., & Tatol, M. (2011). Colour difference ΔE . *A survey. Mach. Graph. Vis. Int*, 20, 383-411.
- Montanes, N., Garcia-Sanoguera, D., Segui, V., Fenollar, O., & Boronat, T. (2018). . Processing and characterization of environmentally friendly composites from biobased polyethylene and natural fillers from thyme herbs. *J. Polym. Environ*, 26, 1218-1230.

- García-Depraect, S. B.-B. (2021). Inspired by nature: microbial production, degradation and valorization.
- Oromiehie, A., & Mamizadeh, A. (2004). Recycling PET beverage bottles and improving properties. *Polym. Int*, 53, 728-732.
- Partini, M., & Pantani, R. (2007). Ftir analysis of hydrolysis in aliphatic polyesters. *Polym. Degrad. Stab.*, 92, 1491-1497.
- Reglamento (UE) Nº 10/2011 de la Comisión de 14 de enero de 2011, sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos. *Diario oficial de la Unión Europea*, L12/1, 15 de enero de 2011.
- Rojas-González, A., & Carrero-Mantilla, J. (2015). Thermal degradation kinetic of polylactic acid in multiple. *Ing. Uni.*, 19, 189-206.
- Stencel, R., Kasperski, J., Pakieła, W., Mertas, A., Bobela, E., Barszczewska-Rybarek, I., & Chladek, G. (2018). Properties of experimental dental composites containing antibacterial silver-releasing filler. *Material*, 11, 1031.
- Tochacek, J., & Jancar, J. (2012). Processing degradation index (PDI)—A quantitative measure of processing stability of polypropylene. *Polym. Test.*, 31, 1115-1120.
- Zembouai, I. B. (2014). Mechanical Recycling of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Polylactide Based Blends. *Journal of Polymers and The Environment. J. Polym. Environ.*, 22:449-459.